

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Desenvolvimento de sistemas nanoparticulados à base de niobatos de terras raras dopados com íons lantanídeos com potenciais aplicações em Biofotônica”

Mateus Grecco Manfré

Orientadora: Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO-SP

2023



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Desenvolvimento de sistemas nanoparticulados à base de niobatos de terras raras dopados com íons lantanídeos com potenciais aplicações em Biofotônica”

Mateus Grecco Manfré

Orientadora: Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves

Versão corrigida da tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO-SP

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Manfré, Mateus Grecco

Desenvolvimento de sistemas nanoparticulados à base de niobatos de terras raras dopados com íons lantanídeos com potenciais aplicações em Biofotônica. Ribeirão Preto, 2023

122 p.: il., 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP- Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Gonçalves, Rogéria Rocha

1. Espectroscopia.

2. Íons Lantanídeos.

3. Niobatos.

Nome: MANFRÉ, Mateus Grecco

BANCA EXAMINADORA

Nome: Mateus Grecco Manfré

Orientadora: Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves

Título da Tese: Desenvolvimento de sistemas nanoparticulados à base de niobatos de terras raras dopados com íons lantanídeos com potenciais aplicações em Biofotônica

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor
em Ciências, Área: **Química**

Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves (Orientadora)

FFCLRP, Universidade de São Paulo

Prof. Felipe Thomaz Aquino

Universidade Federal de Mato Grosso

Prof. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues

IQ, Universidade de São Paulo

Prof. José Maurício Almeida Caiut

FFLCRP, Universidade de São Paulo

Ribeirão Preto, 19 de janeiro de 2023

Dados Curriculares

1 Formação Acadêmica

- 1.1 Bacharelado em Química, concluído em fevereiro de 2015, no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – FFCLRP – USP.
- 1.2 Mestrado em Ciências, Área de concentração: Química, concluído em setembro de 2017 no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – FFCLRP – USP.
- 1.3 Doutorado em Ciências, Área de concentração: Química, concluído em janeiro de 2023 no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – FFCLRP – USP.

2 Publicações

- 2.1 Perrella, R.V.; Manfré, M.G.; Gonçalves, R.R.; Silva, G.H.; Faleiro, J.H.; Barbosa, H.P.; De Oliveira, C.A.; Schiavon, M.A.; Ferrari, J.L. *Dipole-dipole energy transfer mechanism to the blue-white-red color-tunable emission presented by CaYAlO₄:Tb³⁺,Eu³⁺ biocompatibility material obtained by the simple and low cost of chemical route*, 247, p. 122855, 2020.
- 2.2 Manfré, M. G.; Gonçalves, R. R. *Lanthanide-doped niobium oxide nanoparticles on nanoarchitected silica spheres as potential probe for NIR luminescent markers. Journal of Luminescence*, 252, p. 119313, 2022.
- 2.3 Manfré, M. G.; Labaki, H. P.; de Souza, V. S.; Gonçalves, R. R. *Red and near-infrared emitting phosphors based on Eu³⁺- or Nd³⁺-doped lanthanum niobates prepared by the sol-gel route. Dalton Transactions*, 51, 17869, 2022.

Epígrafe

“Questione tudo: encontre sua própria luz”

- Sidarta Gautama (Buda)

*A meus pais, Gracila e Norberto,
por toda a dedicação e amor em
minha vida. Que o conhecimento
contido aqui represente minha
gratidão por tudo o que fizeram por
mim.*

*A todos aqueles que acreditam
não apenas no poder do
conhecimento, mas que desejam
utilizá-lo para tornar esse mundo um
lugar melhor e mais humano.*

Agradecimentos

A Deus, a inteligência superior regente de todas as leis do Universo. Independente de sua verdadeira natureza, sou grato por me fornecer amparo, guiar meus passos, fornecer momentos únicos na dádiva de estar vivo e por cada aprendizado adquirido ao longo de meu caminho. Que eu possa direcionar todo o conhecimento que adquirir em minha existência em prol do bem do maior número de seres que encontrar em meu caminhar.

A meus pais, Gracila e Norberto, por terem dedicado toda a dedicação e carinho ao longo de suas vidas para que eu pudesse chegar aonde estou hoje. Sou grato por todos os ensinamentos que levarei ao longo de toda a minha vida bem como todos os momentos que passamos juntos, que levarei para sempre em meu coração.

A meu irmão, Klaus, pelos momentos de alegria, por ser meu parceiro em momentos extremamente difíceis e por estar sempre ao meu lado independente da distância.

A toda minha família, por cada momento de reunião, por todas as memórias que levo dentro de mim e pelos ensinamentos únicos que cada um me proporcionou. Que possamos permanecer unidos nos momentos de alegria e tristeza e sempre possamos voltar a nos reunir.

À minha orientadora, Rogéria Rocha Gonçalves, pelo papel fundamental de me ajudar a despertar meu potencial em meio aos desafios da vida. Obrigado por todos os ensinamentos acadêmicos, mas principalmente por todos os conselhos e reflexões importantes que me tornaram mais forte no caminho único que continuarei trilhando em minha vida.

A todos os membros do laboratório de Materiais Luminescentes Micro e (Mater Lumen): Felipe, Rafael, Silvana, Caixeta, Fernanda, Luiz Fernando, Carolina, Denis, Diego, Hayra, Leonardo, Lucas, Ramon, Victor, Vitor, Nicolay, Ana Carla, Ana Beatriz, Caio, Daniela, Karmel, Isadora, Douglas, Gabriel, Hilary, Giulia, Leonardo, Matheus, Nando, Vinícius, Alexia, José Igor e Thales. Obrigado por tornarem o laboratório mais do que um ambiente de trabalho, mas um lar que me sinto bem acolhido e prazer em fazer parte.

Aos meus amigos próximos Gabriel, João, Camila, Nicolas e Tamar por sua companhia fundamental, especialmente durante o período de isolamento social. Obrigado por tornarem menos pesados os dias mais solitários e por todos os bons momentos que passamos juntos ao longo de todos esses anos!

Ao Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara por possibilitar a utilização de seus equipamentos para medidas de luminescência bem como espectroscopia RAMAN.

Aos professores Danilo Manzani e José Maurício Almeida Caiut pela contribuição ao meu trabalho em meu exame de qualificação, permitindo redirecionar e corrigir o caminho de nossa pesquisa e contribuindo para meu crescimento pessoal.

Aos técnicos Claudio Roberto Neri, Ivana Aparecida Borin, José Augusto, Lourivaldo dos Santos Pereira, Rodrigo Ferreira Silva, e Sergio Luis Scarpari, pelo auxílio bem como transmissão de ensinamentos em medidas como MET, MEV, RAMAN e luminescência.

Às agências de fomento CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas a mim, permitindo a continuidade de minha pesquisa.

A todos os professores e os ensinamentos preciosos e únicos que cada um de vocês deixou em minha vida. Vocês têm minha eterna gratidão e espero sempre ser capaz de utilizar o conhecimento transmitido por vocês para ajudar o máximo de pessoas em minha vida.

Finalmente, um agradecimento a todos os meus amigos, sejam aqueles que entraram recentemente em minha vida quanto as amizades de longos anos. Cada um de vocês ocupa uma posição única na minha história me rendendo momentos importantes que me tornaram quem sou hoje. Que possamos continuar crescendo sempre juntos!

Sumário

Epígrafe	7
Resumo	13
Abstract.....	16
Índice de Figuras	18
Índice de Tabelas	22
1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Biofotônica	23
1.2 Íons lantanídeos e suas aplicações em Biofotônica	27
1.2.1 O íon Eu^{3+}	29
1.2.2 O íon Nd^{3+}	30
1.2.3 O íon Tm^{3+}	32
1.2.4 O íon Er^{3+}	33
1.3 Niobatos de terras raras	36
2 Objetivos	38
3 Descrição da parte experimental:.....	38
3.1 Síntese de niobatos de diferentes terras raras dopados com íons lantanídeos	38
3.2) Síntese de nanopartículas core@shell $\text{SiO}_2@ \text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$	40
3.3) Caracterização estrutural, morfológica e espectroscópica	41
Capítulo 1: Sistemas de niobato de lantânio dopados com Eu^{3+}	43
1) Propriedades Estruturais e Morfológicas	44
2) Propriedades Luminescentes.....	56
Capítulo 2: Sistemas dopados com Nd^{3+}	71
1) Caracterização Morfológica e Estrutural	72
2) Propriedades Luminescentes.....	77
Capítulo 3: Sistemas de niobato de lantânio codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	85
1) Propriedades Morfológicas e Estruturais	86

2) Propriedades luminescentes	87
Conclusões.....	108

Resumo

Manfré, M. G. **Desenvolvimento de sistemas nanoparticulados à base de niobatos de terras raras dopados com íons lantanídeos com potenciais aplicações em Biofotônica**. 2023. 122p. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Química. Departamento de Química – FFCLRP, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de diferentes sistemas nanoparticulados a base de niobatos de diferentes terras raras (La e Y) dopadas com íons lantanídeos (Eu^{3+} , Nd^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) bem como a síntese de nanopartículas *core@shell* visando potencial aplicação em Biofotônica como marcadores luminescentes bem como conversores de luz em terapia fotodinâmica. Os sistemas nanoparticulados foram submetidos a um tratamento térmico de 1100 °C e suas propriedades estruturais foram avaliadas através de difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho e espectroscopia de espalhamento Raman. Para todas os sistemas observou-se a formação de uma mistura de fases com a prevalência da fase ortorrômbica ante à fase monoclínica.

Os sistemas desenvolvidos apresentaram emissões na região do infravermelho próximo bem como emissões na região do visível com tempos de decaimento na ordem de ms, apresentando aplicações promissoras tanto em bioimageamento quanto terapia fotodinâmica

Os sistemas dopados com íons Eu^{3+} apresentaram sua cor de emissão dependente tanto da concentração dos dopantes quanto do comprimento de onda de excitação. Com o aumento da concentração de Eu^{3+} observou-se a ocupação preferencial de sítios de simetria para a fase monoclínica ante à fase ortorrômbica, sendo atribuído a ocupação do sítio de simetria C2 para a matriz LaNbO_4 . As amostras dopadas com Eu^{3+} apresentaram valores de tempo de decaimento na ordem de milissegundos, o que possibilita aos sistemas sintetizados potencial aplicação em bioimageamento por meio da utilização de resolução temporal. Não encontrou-se uma concentração de supressão para concentrações de Eu^{3+} para uma concentração tão elevada quanto 20% de Eu^{3+} na matriz, constatando-se portanto uma elevada solubilidade para a matriz de niobato de lantânio.

Foram realizados espectros de emissão na região do infravermelho próximo para as amostras dopadas com Nd^{3+} mediante excitação em 808 nm. Todas as amostras apresentaram emissões em 1064 e 1340 nm, atribuídas, respectivamente, às transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do íon Nd^{3+} , com uma intensidade relativa mais pronunciada da primeira ante à segunda. Para as matrizes de niobato de lantânio, mediante excitação na banda de absorção da matriz em 280 nm, foram observados perfis espectrais idênticos mesmo com o aumento da concentração dos dopantes, indicando a ocupação de sítios de simetria similares. Por sua vez, ao realizar-se a excitação nas transições do íon Nd^{3+} , observaram-se mudanças no perfil espectral a partir de 3% de Nd^{3+} como dopante, em especial um alargamento da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, indicando a ocupação de ao menos dois sítios de simetria distintos a partir desta concentração. Medidas de tempo de decaimento do estado excitado ${}^4\text{F}_{3/2}$ monitorando-se a intensidade da emissão ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1064 nm) revelaram tempos de decaimento na ordem de milissegundos, sendo constatada uma drástica supressão para valores superiores a 3% de Nd^{3+} para ambas as matrizes estudadas. Por apresentarem intensa luminescência na região do infravermelho próximo podendo-se realizar tanto a excitação quanto a emissão em janelas de transparência biológica, os sistemas dopados com Nd^{3+} possuem potencial aplicação em Biofotônica como ferramentas de bioimageamento

Para as amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ realizaram-se espectros de emissão na região do visível mediante excitação em 980 nm, onde as amostras apresentaram luminescência visível a olho nu, sendo a cor observada dependente da concentração dos íons Yb^{3+} adotados na matriz. Aplicando-se uma lei de potência $I \propto P^n$ (I = intensidade das emissões, P = potência da fonte de excitação, n = número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente de energia), obteve-se um número de fótons igual a 2 para todas as amostras tanto para a região do verde quanto para a região do vermelho, sendo atribuído o mecanismo de conversão ascendente por transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} . Espectros de emissão na região do infravermelho (950-1600 nm) revelaram a presença de emissões em 980 nm (transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ do íon Yb^{3+}) e em 1550 nm (transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+}), sendo a intensidade relativa dependente da excitação nas transições intraconfiguracionais do íon Er^{3+} ou na banda de absorção da matriz. Mediante excitação na transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ em 1550 nm, foi possível observar o processo de conversão ascendente de energia nas regiões do visível e infravermelho próximo, possibilitando a aplicação dos materiais como biomarcadores e fotosensibilizadores em regiões de maior profundidade devido

ao menor espalhamento da luz encontrado para a região da segunda janela de transparência biológica (1,0-1,7 μm) ante à primeira janela (650-950 nm). Utilizando-se uma fonte de excitação na região dos raios X foi possível observar emissões tanto na região do azul provenientes da emissão da matriz LaNbO_4 quanto na região do verde devido às emissões do íon Er^{3+} $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Levando-se em consideração a possibilidade de excitação em janelas de transparência biológica e a intensidade das emissões obtidas tanto na região do visível quanto no infravermelho próximo, os materiais preparados à base de íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresentam grande potencial de aplicação em bioimageamento, terapia fotodinâmica e nanotermometria.

Palavras chave: 1) Espectroscopia; 2) Íons Lantanídeos; 3) Niobatos.

Abstract

Manfré, M. G. **Development of lanthanide ions-doped nanoparticulate systems based on rare earth niobates with potential applications in Biophotonics**. 2023. 122p. PhD Thesis - Chemistry Graduate Program. Department of Chemistry, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto

The goal of this work is the development of different nanoparticulate systems based on niobates from different rare earths (La, Y and Gd) doped with lanthanide ions (Eu^{3+} , Nd^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) as well as the synthesis of core@shell nanoparticles aiming at potential application in Biophotonics as luminescent markers as well as light converters in photodynamic therapy. The nanoparticulate systems were annealed at 1100 °C and their structural properties were evaluated through X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy and Raman scattering spectroscopy. For all systems, the formation of a mixture of phases was observed, with the prevalence of the orthorhombic phase compared to the monoclinic phase.

The Eu^{3+} -doped systems showed their emission color dependent both on dopants concentration and excitation wavelength. Upon increasing Eu^{3+} content, a preferential occupation of symmetry sites was observed for the monoclinic phase compared to the orthorhombic phase, with the occupation of the $C2$ symmetry site being attributed to the LaNbO_4 matrix. The samples doped with Eu^{3+} showed values of decay time in the order of milliseconds, which allows the synthesized systems potential application in bioimaging through the use of temporal resolution. A quenching concentration was not found for a concentration as high as 20% of Eu^{3+} in the matrix, thus verifying a high solubility for the lanthanum niobate matrix.

Emission spectra were carried out in the near infrared region for samples doped with Nd^{3+} by excitation at 808 nm. All samples showed emissions at 1064 and 1340 nm, attributed, respectively, to the ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ and ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ transitions of the Nd^{3+} ion, with a more pronounced relative intensity between the first and the second. For the lanthanum niobate matrices, upon excitation in the matrix absorption band at 280 nm, identical spectral profiles were observed even with the increase in the dopants concentration, indicating the occupation of similar sites of symmetry. On the other hand, when excitation was carried out in the

transitions of the Nd^{3+} ion, changes in the spectral profile were observed from 3% of Nd^{3+} as a dopant, in particular an enlargement of the transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, indicating the occupation of at least two distinct symmetry sites from this concentration. Measurements of the ${}^4\text{F}_{3/2}$ excited state decay time by monitoring the intensity of the ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ emission (1064 nm) revealed decay times in the order of milliseconds, with a drastic suppression observed for values greater than 3% of Nd^{3+} for both matrices studied. Because they present intense luminescence in the near-infrared region and can perform both excitation and emission in biological transparency windows, systems doped with Nd^{3+} have potential application in Biophotonics as bioimaging tools.

For the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum niobate samples, emission spectra were carried out in the visible region through excitation at 980 nm, where the samples showed naked-eye visible luminescence, with the observed color depending on the concentration of Yb^{3+} ions content. Applying a power law $I \propto P^n$ (I = intensity of emissions, P = power of the excitation source, n = number of photons involved in the energy upconversion process), a number of photons equal to 2 was obtained for all the samples both for the green region and for the red region, being attributed to an energy transfer upconversion (ETU) from Yb^{3+} ions to Er^{3+} ions. Emission spectra in the infrared region (950-1600 nm) revealed the presence of emissions at 980 nm (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ transition of the Yb^{3+} ion) and at 1550 nm (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition of the Er^{3+} ion), with the relative intensity dependent on the excitation in the intraconfigurational transitions of the Er^{3+} ion or in the matrix absorption band. Through excitation in the ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition at 1550 nm, it was possible to observe the process of upward energy conversion in the visible and near infrared regions, enabling the application of materials as biomarkers and photosensitizers in regions of greater depth due to the lower light scattering found for the region of the second window of biological transparency (1.0-1.7 μm) compared to the first window (650-950 nm). Using an excitation source in the X-ray region, it was possible to observe emissions both in the blue region from the emission of the LaNbO_4 matrix and in the green region due to the emissions of the Er^{3+} ion ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Taking into account the possibility of excitation in biological transparency windows and the intensity of emissions obtained both in the visible and near infrared regions, materials prepared based on $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ions have great potential for application in bioimaging, photodynamic therapy and nanothermometry.

Keywords: 1) Spectroscopy; 2) Lanthanide ions; 3) Niobates

Índice de Figuras

Figura 1- Bioimageamento em camundongo com tumor induzido: (a) Fotografia de camundongo; (b) Imageamento por fluorescência na região de 1200 a 1300 nm (emissão de fluoróforo orgânico); (c) Imageamento por fluorescência na região de 1500 a 1700 nm (emissão de nanotubo de carbono); (d) fusão de imagens	23
Figura 2- Janelas de transparência biológica na região do infravermelho próximo	24
Figura 3- Fotossensibilizadores aplicados à Biofotônica: a) Mecanismos de Terapia Fotodinâmica; b) Espectros de absorção de diferentes fotossensibilizadores	25
Figura 4- Mudanças em propriedades luminescentes em função da temperatura	26
Figura 5- Função de distribuição radial para orbitais 4f, 4s, 5p e 6s para íons lantanídeos	27
Figura 6- Bioimageamento de plâncton <i>Daphnia magna</i> por meio de complexo de Eu^{3+} : a) Resolução temporal; b) Estado estacionário; c) Sobreposição de imagens de microscopia de campo claro e resolução temporal	28
Figura 7- Diagrama parcial de níveis de energia para Eu^{3+}	29
Figura 8- Diagrama parcial de níveis de energia para Nd^{3+}	31
Figura 9- Diagrama parcial de níveis de energia para Er^{3+}	34
Figura 10- Conversão ascendente de energia para os íons Er^{3+} por meio da transferência de energia de íons Yb^{3+}	35
Figura 11- Níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ termicamente acoplados para o íon Er^{3+}	36
Figura 12- Difractogramas de raios X para diferentes sistemas estudados: a) Amostras de niobato de lantânio dopados com Eu^{3+} submetidos a diferentes tratamentos térmicos; b) Amostras de niobato de lantânio com diferentes concentrações de Eu^{3+} ; c) Nanopartículas <i>core@shell</i>	44
Figura 13- Cella unitária La_3NbO_7	45
Figura 14- Cella unitária LaNbO_4	46
Figura 15- Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de niobato de lantânio dopados com Eu^{3+}	47
Figura 16- Espectros de absorção na região do infravermelho de nanopartículas SiO_2 e $\text{SiO}_2@ \text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$	49
Figura 17- Espectros de deslocamento Raman de amostras de niobato de lantânio dopados com Eu^{3+}	50
Figura 18- Espectros de deslocamento Raman para sistemas <i>core@shell</i> $\text{SiO}_2@ \text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$	51

Figura 19- Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) de diferentes sistemas nanoparticulados $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$: a) $\text{LaNb}_{05}\text{EuT}600_{2\text{h}}$; b) $\text{LaNb}_{05}\text{EuT}1100_{2\text{h}}$; c) $\text{LaNb}_{05}\text{EuT}1100_{10\text{h}}$; d) $\text{LaNb}_{1}\text{EuT}1100_{2\text{h}}$; e) $\text{LaNb}_{3}\text{EuT}1100_{2\text{h}}$; f) $\text{LaNb}_{5}\text{EuT}1100_{2\text{h}}$; g) $\text{LaNb}_{10}\text{EuT}1100_{2\text{h}}$; h) $\text{LaNb}_{20}\text{EuT}1100_{2\text{h}}$	52
Figura 20- Micrografias eletrônicas de transmissão de <i>template</i> de sílica e nanopartículas <i>core@shell</i> $\text{SiO}_2@\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$: a) <i>Template</i> SiO_2 ; b) $0,5\text{Si}@\text{LaNb}_{\text{Eu}}$; c) $0,5\text{Si}@\text{LaNb}_{\text{EuT}1100}$; d) $1\text{Si}@\text{LaNb}_{\text{Eu}}$; e) $1\text{Si}@\text{LaNb}_{\text{EuT}1100}$	54
Figura 21- Espectros de excitação com emissão em 612 nm: a) amostras de niobato de lantânio; b) sistemas <i>core@shell</i>	56
Figura 22- Espectros de emissão com excitação em variados comprimentos de onda: a) e b): Excitação em 300 nm (absorção da matriz); c) e d): Excitação em 394 nm; e) e f): Excitação em 464 nm	58
Figura 23- Comparação entre perfil espectral de sistemas <i>core@shell</i> preparados com EuNbO_4 encontrado na literatura	62
Figura 24- Diagramas de cromaticidade CIE para amostras de niobato de lantânio e $\text{SiO}_2@\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes comprimentos de onda de excitação: a) 240 nm;	63
Figura 25- Curvas de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ para amostras de niobato de lantânio dopadas com Eu^{3+} em diferentes comprimentos de onda de excitação: a) 288 nm, b) 394 nm, c) 464 nm	65
Figura 26- Tunabilidade de emissão para amostra $\text{LaNb}_{05}\text{EuT}1100_{2\text{h}}$	70
Figura 27- Difratomogramas de raios X para diferentes amostras de niobato dopadas com Nd^{3+} sintetizadas: a) niobato de lantânio; b) niobato de ítrio	72
Figura 28- Cella unitária para Y_3NbO_7	73
Figura 29- Espectros de espalhamento Raman para amostras de niobato de lantânio (A) e niobato de ítrio (B) dopadas com Nd^{3+}	75
Figura 30- Micrografias de amostras de niobato de lantânio obtidas por microscopia eletrônica de transmissão: a) $\text{LaNb}_{05}\text{NdT}1100$; b) $\text{LaNb}_{1}\text{NdT}1100$; c) $\text{LaNb}_{3}\text{NdT}1100$; d) $\text{LaNb}_{5}\text{NdT}1100$; e) $\text{LaNb}_{10}\text{NdT}1100$	76
Figura 31- Espectros de excitação de amostras de niobato de lantânio dopadas com Nd^{3+} fixando-se a emissão na transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do íon Nd^{3+}	77
Figura 32- Espectro de emissão na região do infravermelho próximo de amostras de niobato de lantânio dopadas com Nd^{3+} mediante excitação em diferentes comprimentos de onda: a) 240 nm; b) 288 nm; c) 808 nm	79

Figura 33 – Curvas de decaimento de estado excitado $^4F_{3/2}$ (Nd^{3+}) para amostras de niobato de lantânio mediante excitação em 808 nm.....	81
Figura 34- Tempo de decaimento em função da concentração de Nd^{3+} : a) Niobato de lantânio; b) Niobato de ítrio	83
Figura 35- Difrátogramas de raios X para amostras de niobato de lantânio codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+}	86
Figura 36- Micrografias de amostras de niobato de lantânio codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.....	87
Figura 37- Espectros de excitação de amostras de niobato de lantânio codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} fixando-se a emissão em 1540 nm.....	88
Figura 38- Espectros de emissão na região do infravermelho próximo de amostras codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} realizando-se a excitação em diferentes comprimentos de onda: a) 288 nm; b) 522 nm; c) 980 nm.....	89
Figura 39- Espectros de emissão na região do visível mediante excitação em 980 nm para as amostras de niobato de lantânio codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} (conversão ascendente de energia): a) LaNb_05Er05YbT1100; b) LaNb_05Er1YbT1100; c) LaNb_05Er1,5YbT1100.....	91
Figura 40- Lei de potência para amostras de niobato de lantânio codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} : a) LaNb_05Er05YbT1100; b) LaNb_05Er1YbT1100; c) LaNb_05Er1,5YbT1100.....	92
Figura 41- Mecanismo de conversão ascendente de energia por transferência de energia (ETU) entre íons Er^{3+} e Yb^{3+}	93
Figura 42- Conversão ascendente de energia em para amostras codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} em diferentes temperaturas: a) LaNb_0,5Er0,5YbT1100_2h; b) LaNb_0,5Er1,0YbT1100_2h; c) LaNb_0,5Er1,5YbT1100_2h.....	94
Figura 43- Parâmetro termométrico em função da temperatura: a) LaNb_0,5Er0,5YbT1100_2h; b) LaNb_0,5Er1,0YbT1100_2h; c) LaNb_0,5Er1,5YbT1100_2h	96
Figura 44- Ajuste gaussiano e cálculo de ΔE para amostra LaNb_0,5Er1,5YbT1100_2h	98
Figura 45- Sensibilidade térmica relativa para amostras sintetizadas de niobatos de lantânio codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} : a) LaNb_0,5Er0,5YbT1100_2h; b) LaNb_0,5Er1,0YbT1100_2h; c) LaNb_0,5Er1,5YbT1100_2h.....	99
Figura 46- Espectros de emissão na região do visível e infravermelho próximo mediante excitação em 1550 nm para amostras de niobato de lantânio codopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+}	101

Figura 47- Lei de potência para amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mediante excitação em 1550 nm: a) LaNb_05Er05YbT1100; b) LaNb_05Er1YbT1100; c) LaNb_05Er1,5YbT1100	102
Figura 48- Mecanismo de conversão ascendente de energia para Er^{3+} mediante excitação em 1550 nm	104
Figura 49- Espectro de emissão na região do visível para amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mediante excitação na região de raios X	105
Figura 50- Diagramas de cromaticidade para amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mediante diferentes fontes de excitação: a) LaNb_05Er05YbT1100; b) LaNb_05Er1YbT1100; LaNb_05Er1,5YbT1100	106

Índice de Tabelas

Tabela 1- Amostras de niobatos de terras raras e seus respectivos parâmetros de síntese..	39
Tabela 2- Relação <i>Core/Shell</i> adotada em diferentes sínteses	41
Tabela 3- Razão assimétrica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	61
Tabela 4- Tempos de decaimento médio efetivo calculadas em diferentes comprimentos de onda de excitação.....	66
Tabela 5- Probabilidade de transição radiativa, tempo de decaimento radiativo e eficiência quântica para amostras de niobato de lantânio dopadas com Eu^{3+}	69
Tabela 6- Tamanho de cristalito médio para diferentes amostras de niobato de lantânio..	74
Tabela 7- Tempo de decaimento médio do estado excitado ${}^4F_{3/2}$ encontrado para amostras dopadas com Nd^{3+}	82
Tabela 8- Sensibilidade térmica relativa de diferentes matrizes reportadas na literatura	100

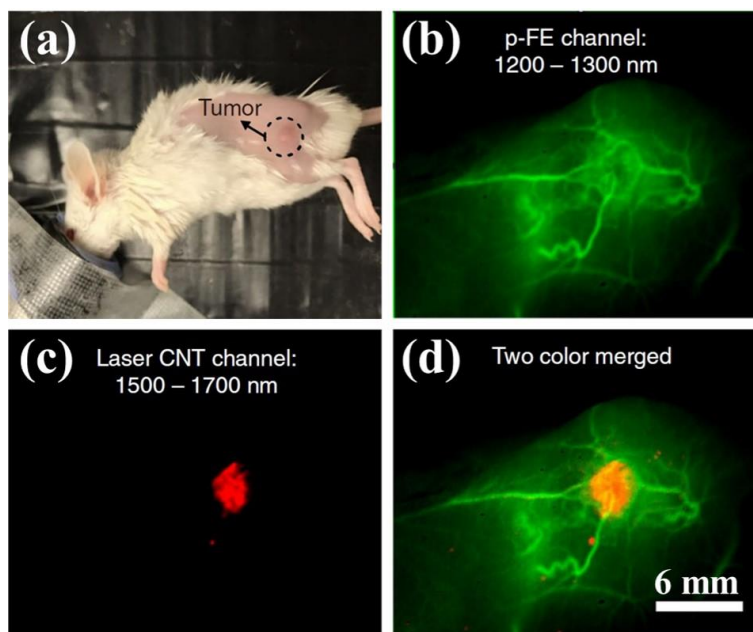
1 INTRODUÇÃO

1.1 Biofotônica

A Biofotônica consiste na geração, manipulação e detecção de fótons aplicando-se em sistemas biológicos (GODA, 2019). Dentre as principais aplicações para a biofotônica destacam-se o bioimageamento, a terapia fotodinâmica e a nanotermometria.

O bioimageamento se trata de um processo não-invasivo de visualização da atividade biológica durante um período específico de tempo (MALIK; ARFIN; KHAN, 2019). O bioimageamento vêm apresentando importância crescente devido à possibilidade de se obter diagnósticos mais imediatos e com técnicas menos invasivas quando comparado a procedimentos tradicionais. Na **Figura 1** se encontra ilustrado um exemplo de bioimageamento em camundongo utilizando um nanofluoróforo orgânico (p-FE) e nanotubos de carbono (CNT) permitindo o imageamento simultâneo de vasos sanguíneos (verde) quanto de um tumor cancerígeno induzido (vermelho) (WAN et al., 2018).

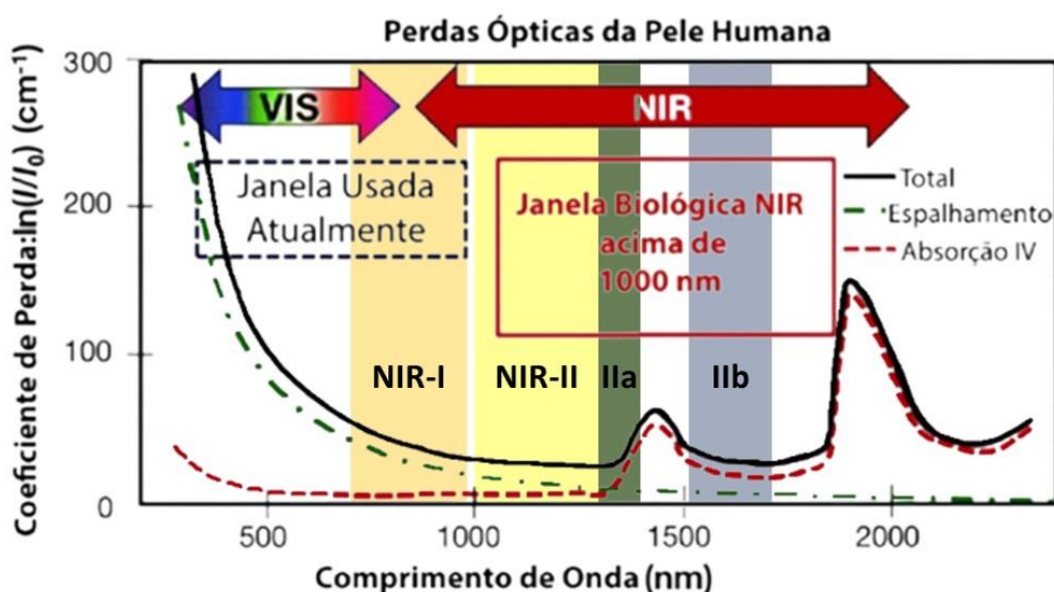
Figura 1- Bioimageamento em camundongo com tumor induzido: (a) Fotografia de camundongo; (b) Imageamento por fluorescência na região de 1200 a 1300 nm (emissão de fluoróforo orgânico); (c) Imageamento por fluorescência na região de 1500 a 1700 nm (emissão de nanotubo de carbono); (d) fusão de imagens



Referência: Adaptado de (WAN et al., 2018)

Uma região de grande interesse para o bioimageamento são regiões do infravermelho próximo conhecidas como janelas de transparência, ou seja, regiões em que se tem uma menor absorção e espalhamento por parte de materiais biológicos. Na **Figura 2** se encontram ilustradas as principais janelas de transparência biológica na região do infravermelho próximo: NIR-I (700-980 nm), NIR-II (1000-1700 nm), NIR-IIa (1300-1400 nm) e NIR-IIb (1500-1700 nm) (HARISH et al., 2022).

Figura 2- Janelas de transparência biológica na região do infravermelho próximo

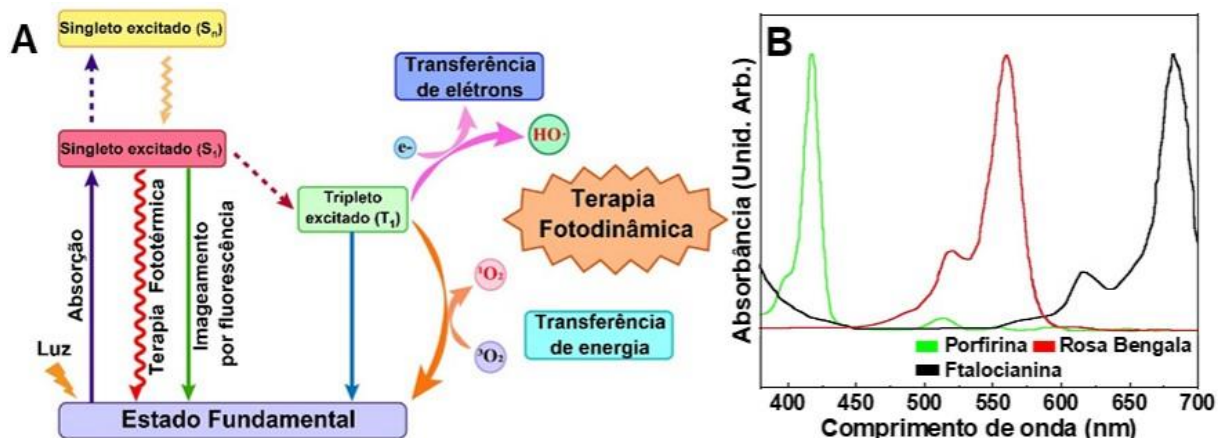


Fonte: Adaptado de (HARISH et al., 2022; VENKATACHALAM et al., 2012)

A utilização da luz em sistemas biológicos permite não apenas o acompanhamento de processos celulares como também o tratamento de diferentes tipos de câncer por meio de uma técnica conhecida como terapia fotodinâmica (CASTANO; MROZ; HAMBLIN, 2006). Tal técnica consiste na injeção de fotossensibilizadores atóxicos, sejam eles naturais ou não, seguido pela excitação por meio de luz por um determinado período. Após a absorção da luz em regiões específicas do espectro eletromagnético, o estado eletrônico do fotossensibilizador muda de seu estado fundamental para um estado excitado singleto, que, após passar por um cruzamento intersistemas, passa para um estado excitado tripleto. A partir deste estado, tem-se a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) que, por sua vez, induzirão danos a células cancerígenas, levando, conseqüentemente à morte celular (HUA et al., 2021). Na **Figura 3** se

encontram ilustrados os diferentes mecanismos envolvidos na terapia fotodinâmica bem como a região em que diferentes fotossensibilizadores absorvem na região do visível.

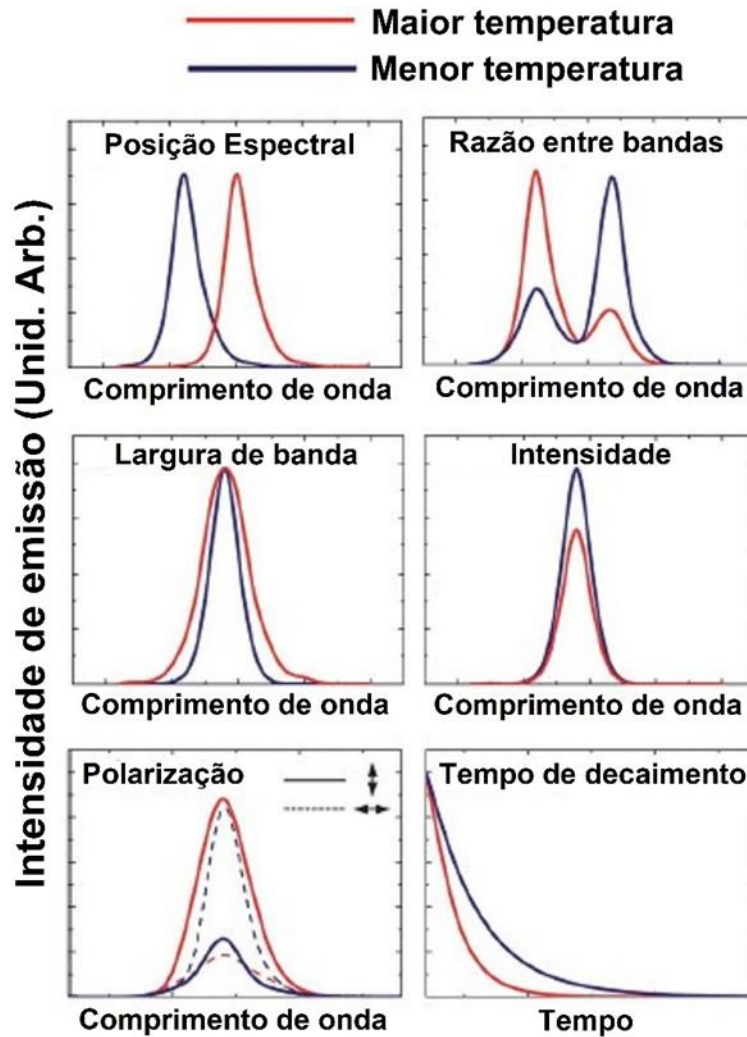
Figura 3- Fotossensibilizadores aplicados à Biofotônica: a) Mecanismos de Terapia Fotodinâmica; b) Espectros de absorção de diferentes fotossensibilizadores



Fonte: Adaptado de (CHENG; YEN; YOUNG, 2006; HUA et al., 2021; KOSTIV et al., 2017a; ŽÁRSKÁ et al., 2022)

A Biofotônica também apresenta aplicações crescentes envolvendo a nanotermometria: uma vez que a temperatura pode influenciar de diferentes maneiras as propriedades luminescentes de diferentes luminóforos, tais mudanças podem ser avaliadas de modo a obter-se a temperatura local de um dado sistema em uma escala sub-micrométrica (JAQUE; VETRONE, 2012). Na **Figura 4** se encontram ilustradas as diferentes mudanças que podem ser observadas nas propriedades luminescentes em função da temperatura: a posição espectral, a razão entre as bandas, a largura da banda, a intensidade, a polarização e o tempo de decaimento.

Figura 4- Mudanças em propriedades luminescentes em função da temperatura



Fonte: Adaptado de (JAQUE; VETRONE, 2012)

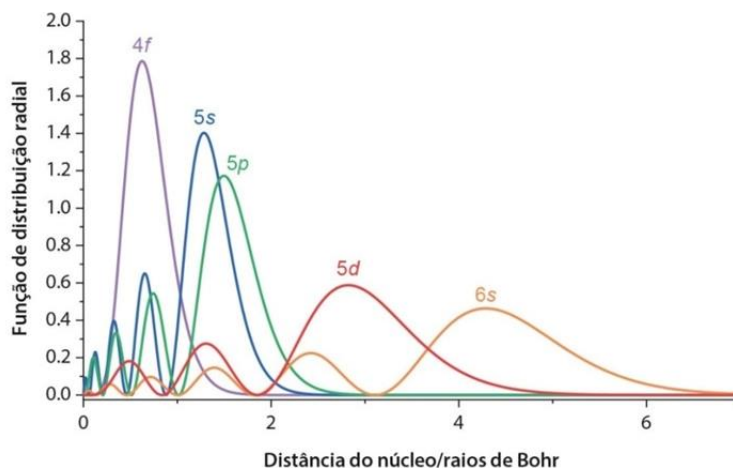
O controle da temperatura é crucial em processos biológicos, visto que esta é um dos fatores determinantes para a atividade enzimática ideal, por exemplo (SOMERO, 1995). No contexto de diagnóstico de doenças, sabe-se que frequentemente processos cancerígenos são caracterizados por processos inflamatórios que levam a um aumento da temperatura local. Sistemas com elevadas sensibilidades térmicas permitem a detecção de tais processos em tumores inferiores a 1mm, um fato que, comparado a técnicas tradicionais de imageamento como a tomografia em que o tumor deve possuir no mínimo diversos milímetros, possibilitando um diagnóstico com maior antecipação de tumores cancerígenos (MICHAELSON et al., 2003). O controle da temperatura em escala nanométrica também é extremamente importante na

técnica de tratamento de tumores conhecida como hipertermia, onde o aumento da temperatura local é ocasionado de modo a induzir a morte de células cancerígenas. O controle de uma temperatura ideal é essencial para se evitar danos colaterais a tecidos saudáveis (HUFF et al., 2007).

1.2 Íons lantanídeos e suas aplicações em Biofotônica

Os lantanídeos são elementos que abrangem do Lantânio (La, $Z=57$) ao Lutécio (Lu, $Z=71$) e apresentam como forma mais estável para os seus íons o estado de oxidação $3+$. Observando-se a configuração eletrônica de seus átomos, os lantanídeos apresentam a configuração eletrônica em seu estado fundamental $[Xe]6s^24f^n5d^{0-1}$, havendo, portanto, o preenchimento dos orbitais f em sua camada de valência. Ao observar-se a função de distribuição radial, conforme ilustrada na **Figura 5**, constata-se que os elétrons nos orbitais f se encontram blindados pelos elétrons nos orbitais 5s e 5p, não sofrendo, portanto uma grande perturbação de seus níveis eletrônicos devido ao campo ligante.

Figura 5- Função de distribuição radial para orbitais 4f, 4s, 5p e 6s para íons lantanídeos



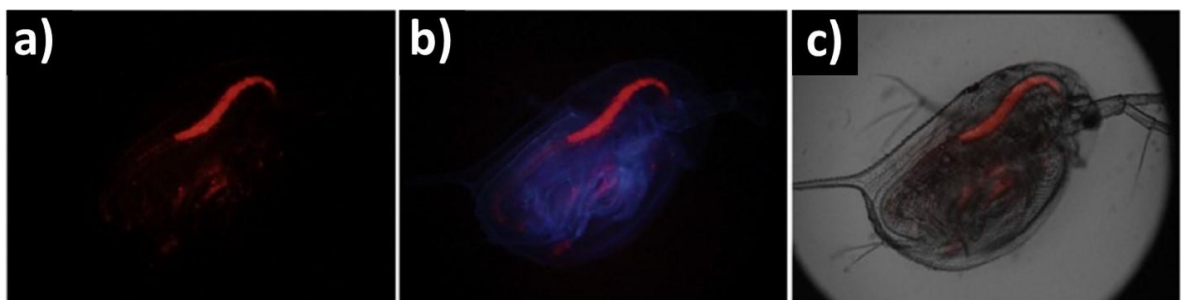
Fonte: Adaptado de (SIGOLI; BISPO-JR; DE SOUSA FILHO, 2022)

Compostos dopados com íons lantanídeos se destacam no campo da Biofotônica devido a características desejáveis como transições eletrônicas em regiões bem definidas do espectro

eletromagnético em contraste ao observado para complexos de metais de transição do bloco *d*, uma maior estabilidade química e fotoestabilidade em comparação a compostos orgânicos, e, por meio da adoção de metodologias sintéticas envolvendo a funcionalização de nanopartículas com compostos de maior biocompatibilidade (ácido poliacrílico, por exemplo), possuem menor citotoxicidade em comparação ao uso de *quantum dots* (CHENG et al., 2019; NUÑEZ et al., 2020).

Os íons lantanídeos possuem ainda tempos de decaimento na ordem de microssegundos ou mesmo milissegundos quando comparados a compostos orgânicos ou biomarcadores na ordem de nanossegundos. Dessa maneira, a utilização de resolução temporal em métodos de bioimageamento permite efetivamente a eliminação da interferência proveniente da emissão dos próprios materiais biológicos (*photobleaching*). Na **Figura 6** tem-se ilustrado o bioimageamento do interior de um microorganismo utilizando-se um complexo de Eu^{3+} por meio da técnica de resolução temporal, efetivamente eliminando a luminescência por parte do material biológico (MA et al., 2017).

Figura 6- Bioimageamento de plâncton *Daphnia magna* por meio de complexo de Eu^{3+} : a) Resolução temporal; b) Estado estacionário; c) Sobreposição de imagens de microscopia de campo claro e resolução temporal

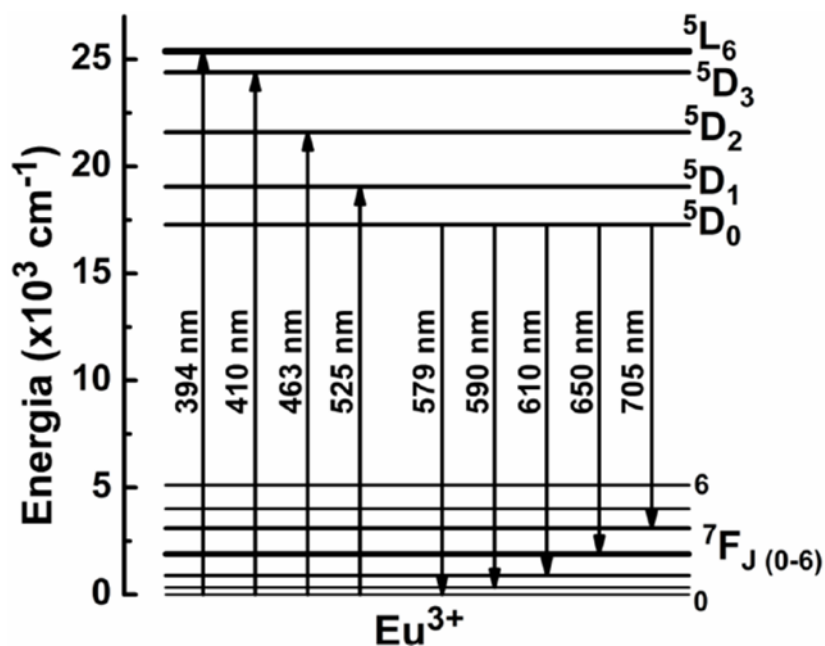


Fonte: Adaptado de (MA et al., 2017)

1.2.1 O íon Eu^{3+}

O európio é um elemento terra rara de número atômico 63 que em seu estado de oxidação mais estável (+3) apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^6$, sendo encontrado também no estado Eu^{2+} . O íon Eu^{3+} possui importância fundamental para a manutenção da sociedade moderna por ser extremamente utilizado em aparelhos celulares, televisores e lâmpadas como um luminóforo vermelho (RONDA; JÜSTEL; NIKOL, 1998). Além disso, por possuir um tempo de decaimento na ordem de milissegundos, de maneira similar aos demais íons lantanídeos, os íons Eu^{3+} vêm sendo estudados como uma ferramenta de bioimagem utilizando-se de técnicas de resolução temporal (DAI et al., 2018; DASARI et al., 2016; MA et al., 2017). Na **Figura 7** se encontram ilustradas no diagrama parcial de níveis de energia as principais transições para o íon Eu^{3+} .

Figura 7- Diagrama parcial de níveis de energia para Eu^{3+}



Fonte: Adaptado de (DIEKE, 1968)

Além de suas aplicações diretas devido a suas propriedades luminescentes, as transições eletrônicas dos íons Eu^{3+} também possuem uma importância fundamental para o estudo de

diferentes matrizes dopadas com íons lantanídeos, visto que este pode ser utilizado como uma sonda estrutural (DA SILVA VIANA et al., 2017). Uma vez que as transições a partir de dado estado eletrônico podem se desdobrar em até $2J+1$ e para o estado excitado 5D_0 tem-se $J=0$, as emissões a partir deste nível para os níveis 7F_J são oriundas de um único nível emissor após a quebra da degenerescência.

As transições a partir do nível 5D_0 do íon Eu^{3+} possuem ainda propriedades únicas que aprofundam sua aplicação como sonda estrutural. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, por exemplo, só é permitida em sítios de simetria que não possuem centro de inversão. Além disso, considerando-se o desdobramento das componentes Stark como $2J+1$, tem-se um desdobramento máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\Delta J=0$) em no máximo uma componente. Portanto, a presença de mais de uma componente na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em um dado espectro de emissão revela a alocação dos íons Eu^{3+} em ao menos dois sítios de simetria distintos (BINNEMANS; GORLLERWALRAND, 1996).

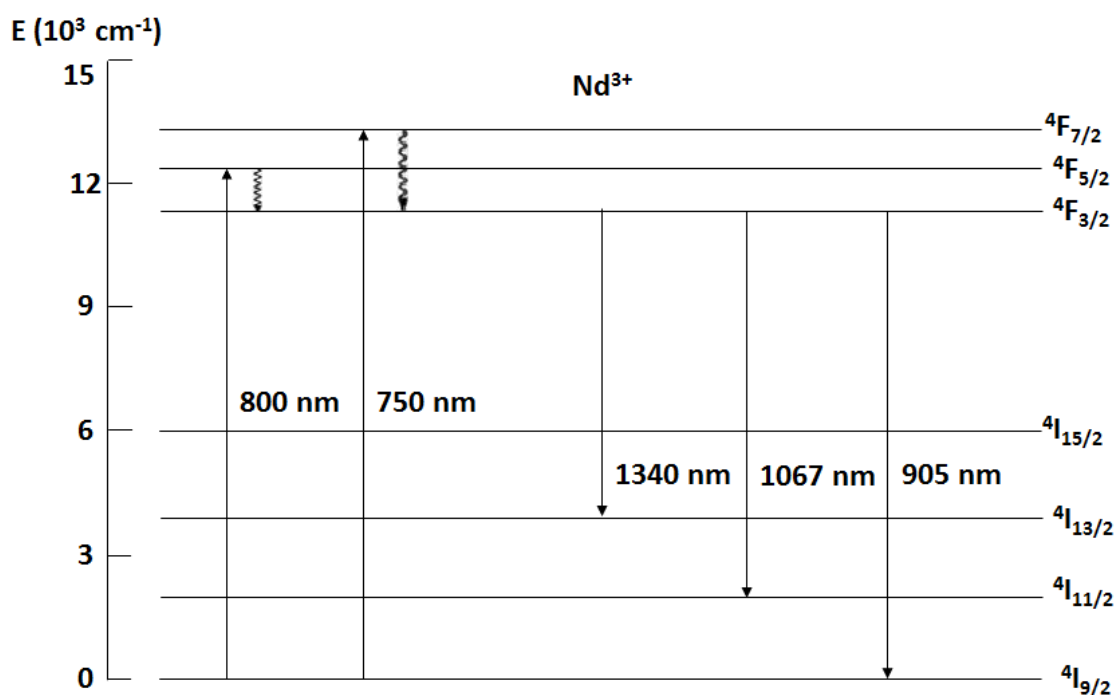
Outras transições de extrema importância na aplicação de íons Eu^{3+} como sonda estrutural são as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresenta um $\Delta J=1$, sendo regida puramente por dipolo magnético, e, conseqüentemente, possuindo sua intensidade independente do sítio de simetria. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, por sua vez, apresenta sua intensidade muito variável em função do sítio de simetria por ser regida por dipolo elétrico. Um grande enfoque é dado a estas transições visto que a R entre $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (razão assimétrica) permite determinar se os íons Eu^{3+} se encontram alocados em sítios de alta ou baixa simetria: valores próximos de 1 indicam a alocação em sítios de alta simetria, ao passo que valores próximos de 10 a alocação em baixa simetria (REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004).

1.2.2 O íon Nd^{3+}

O neodímio é um elemento terra rara de número atômico 60. Em seu estado de oxidação mais estável, se apresenta na forma de íons Nd^{3+} , que apresentam configuração eletrônica $[Xe] 4f^3$. Devido a suas propriedades magnéticas, é amplamente empregado em componentes eletrônicos como discos rígidos e motores elétricos (MÜNCHEN; VEIT, 2017). Quanto a suas emissões, é conhecido principalmente por sua emissão em 1080 nm correspondente à transição

${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em lasers do estado sólido Nd:YAG (BIRNBAUM; TUCKER; FINCHER, 1981). A alta eficiência, bem como sua elevada potência, permite uma abrangência de aplicações em tratamento de câncer de pele a lesões odontológicas (IBRAHIM et al., 2021; KAVIANI; NEJAD, 2021; MARKOWITZ; BRESSLER, 2022; ÖZDOĞAN et al., 2021). As principais emissões do íon Nd^{3+} podem ser observadas na **Figura 8**.

Figura 8- Diagrama parcial de níveis de energia para Nd^{3+}



Fonte: Adaptado de (DIEKE, 1968)

Devido a suas emissões no infravermelho, o neodímio apresenta uma vasta gama de aplicações em Fotônica e Biofotônica. Sua emissão em 1340 nm, por exemplo, corresponde à banda E das bandas de telecomunicações, sendo visado, portanto, em amplificadores de sinal, visto que atualmente tem-se principalmente a transmissão de informações nas bandas C e L por meio de amplificadores de fibra dopados com Er^{3+} (EDFA) (DAWSON et al., 2017). Uma vez que diversas de suas transições não apenas se encontram na primeira e segunda janela de transparência biológica, como as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ambas possuem a relação de suas intensidades dependente da temperatura, possibilitando ainda aplicações

nanotermométricas em ambas as janelas (CANTARANO et al., 2020; CHEN et al., 2021a; TIAN et al., 2020).

Além das aplicações em função das emissões em si do íon Nd^{3+} , um destaque deve ser dado para a possibilidade de excitar-se em 800 nm (NIR-I) ante à excitação em 980 nm em sistemas codopados apenas com Yb^{3+} : a água possui um coeficiente de absorção muito maior em 980 nm quando comparado à absorção em 808 nm (WANG et al., 2013), levando a um maior aquecimento local da região irradiada. Além disso, a seção de choque de absorção para o Nd^{3+} em 808 nm ($1,2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-1}$) é maior que a do Yb^{3+} em 980 nm ($1,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$) (KUSHIDA; MARCOS; GEUSIC, 1968; STROHHÖFER; POLMAN, 2003). Portanto sistemas de bioimageamento à base de Nd^{3+} não apenas possibilitam a excitação e a emissão em janelas de transparência biológica como também permitem o bioimageamento minimizando grandemente o aquecimento local (CANTARANO et al., 2020; WANG et al., 2021).

1.2.3 O íon Tm^{3+}

O túlio é um elemento da família dos lantanídeos de número atômico 69. De maneira similar aos demais lantanídeos, se apresenta mais estável na forma de íons Tm^{3+} , onde possui configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{12}$. Os níveis eletrônicos do íon Tm^{3+} abrangem regiões do infravermelho ao ultravioleta, conferindo ao túlio uma ampla faixa de absorção e emissão no espectro eletromagnético e, conseqüentemente, um amplo leque de aplicações em diferentes matrizes.

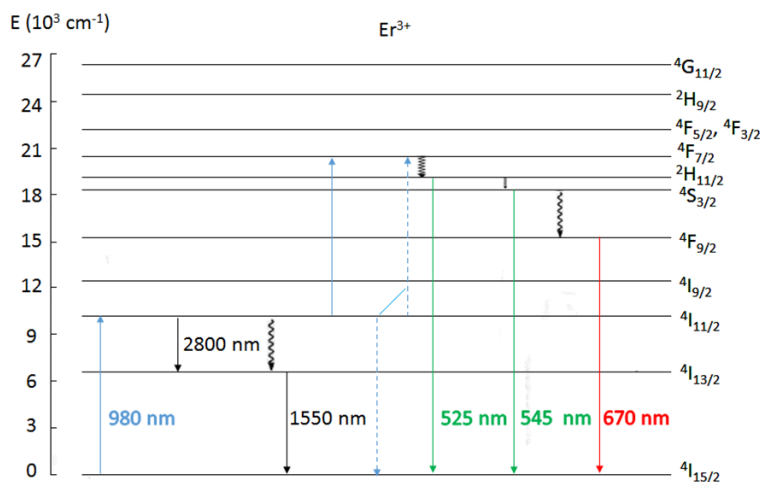
Dentre as diversas transições do íon Tm^{3+} , a transição ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ vem sendo explorada em lasers do estado sólido com emissão em 1800 nm à base de $\text{Tm}:\text{YAG}$. O principal interesse por esta transição se deve à sua ampla banda de emissão de 1650 a 2050 nm, podendo ser utilizada em diferentes áreas como sensores atmosféricos, aplicações militares e médicas, além de mostrar-se seguro a olho nu (HANNA et al., 1990; WU et al., 2008). O túlio também possui transições em 1223 e 1470 nm que vêm sendo estudadas em fibras ópticas para futuras aplicações em fotônica, uma vez que se encontram na terceira janela de telecomunicações (PRAKASH; REDDY, 2011; YANG; LUO; CHEN, 2006). No campo de biofotônica, o túlio não apenas possui transições em janelas de transparência biológica como também a

possibilidade da conversão ascendente de energia na região do azul no espectro visível (450 e 474 nm) mediante excitação no infravermelho.

1.2.4 O íon Er^{3+}

O érbio é um elemento lantanídeo de número atômico 68 íon que, em sua forma mais estável, apresenta estado de oxidação 3+ e configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{11}$. Na **Figura 9** se encontram ilustradas as principais transições apresentadas pelos íons Er^{3+} . Dentre as diversas transições exploradas para o íon Er^{3+} , destaca-se a transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ por suas aplicações em dispositivos de óptica integrada, lasers e amplificadores ópticos (ANTIPOV et al., 2016; HENDERSON-SAPIR; JACKSON; OTTAWAY, 2016). Tal transição eletrônica ocorre em aproximadamente 1550 nm, encontrando-se exatamente na terceira janela de comunicações ópticas (LI et al., 2016). Além disso, possui uma importante emissão na região de 1500 nm, correspondendo tanto à banda C da terceira janela de telecomunicações quanto à segunda janela de transparência biológica (DESURVIRE; SIMPSON; BECKER, 1987). Uma das principais vantagens do bioimageamento na região da segunda janela de transparência biológica se deve exatamente a esta possuir um menor espalhamento no tecido biológico e, conseqüentemente, uma penetrabilidade ainda maior ante à obtida para a primeira janela. Isso acaba por possibilitar o imageamento das regiões vasculares bem como da região intracraniana (XUE; ZENG; HAO, 2018).

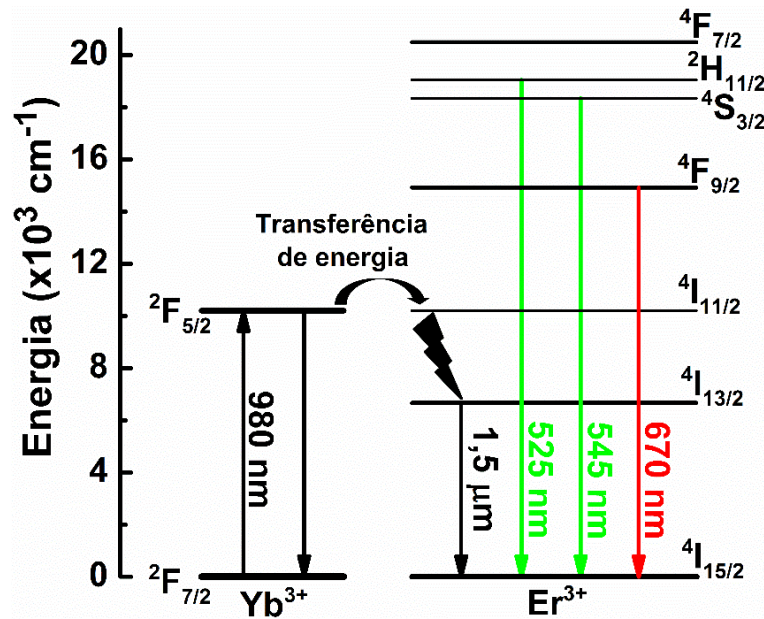
Figura 9- Diagrama parcial de níveis de energia para Er³⁺



Fonte: Adaptado de (DIEKE, 1968)

O íon Er³⁺ é conhecido também por apresentar o fenômeno de conversão ascendente de energia, ou seja, a absorção de dois ou mais fótons de menor energia seguido da emissão de um fóton de maior energia (AUZEL, 2004). No contexto da Biofotônica o uso de tal propriedade é de importância fundamental visto que permite a excitação em 980 nm (primeira janela de transparência biológica). Além disso, pode-se realizar uma codopagem com íons Yb³⁺ uma vez que este possui uma seção de choque de absorção maior na região de 980 nm em comparação aos íons Er³⁺ (HEHLEN et al., 1997). Dessa maneira tem-se a absorção de um fóton de 980 nm por parte dos íons Yb³⁺ seguido da transferência de energia para os íons Er³⁺. Tal transferência de energia possui alta eficácia devido ao nível de energia ²F_{5/2} do íon Yb³⁺ e o nível ⁴I_{11/2} do Er³⁺ serem praticamente ressonantes. Em seguida pode-se ocorrer um decaimento não-radiativo para o nível ⁴I_{13/2} seguido da emissão em 1550 nm ou, por meio da absorção de um segundo fóton em 980 nm por parte dos íons Yb³⁺ e sua conseguinte transferência de energia para os íons Er³⁺, tem-se emissões na região do verde e do vermelho do espectro visível, conforme ilustrado na **Figura 10**.

Figura 10- Conversão ascendente de energia para os íons Er^{3+} por meio da transferência de energia de íons Yb^{3+}



Fonte: Adaptado de (DIEKE, 1968)

Além de serem exploradas diretamente em processos de terapia fotodinâmica (LIU et al., 2012) , as emissões ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ na região do verde para o íon Er^{3+} se encontram ainda termicamente acopladas, ou seja, a população para estes dois níveis eletrônicos em função da temperatura podem ser descritos por meio de um modelo de equilíbrio térmico de Boltzmann conforme descrito na **Equação 1**:

Equação 1- Modelo de equilíbrio térmico de Boltzmann

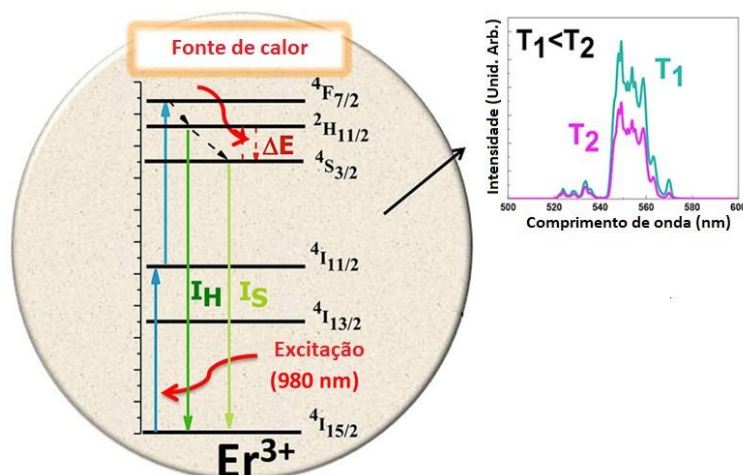
$$N_2 = N_1 \left(\frac{g_2}{g_1} \right) e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B T} \right)}$$

Fonte: Adaptado de (BRITES et al., 2013)

Onde N_2 e N_1 são as populações dos níveis termicamente acoplados, g_2 e g_1 os baricentros destes níveis e k_B a constante de Boltzmann (BRITES et al., 2013). Como consequência, a área relativa entre as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ varia em função da temperatura local, conforme ilustrado na **Figura 11** (SIAÏ et al., 2018). Uma vez que a população entre estes níveis emissores pode ser descrita por meio de um modelo matemático

bem definido, a razão entre essas bandas pode ser utilizada de modo a obter a temperatura local. Aliado ainda ao fato de que tais emissões podem ser obtidas mediante o processo de conversão ascendente de energia a partir do infravermelho próximo, o uso de nanopartículas codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ possuem importância fundamental em aplicações biológicas por permitirem a obtenção da temperatura local em escala nanométrica em regiões de maior profundidade de organismos vivos por meio de métodos menos invasivos (BRITES et al., 2013).

Figura 11- Níveis ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$ termicamente acoplados para o íon Er^{3+}



Fonte: Adaptado de (SIAÏ et al., 2018)

1.3 Niobatos de terras raras

A escolha de uma matriz adequada consiste em uma etapa fundamental para a dopagem com íons lantanídeos, visto que suas propriedades luminescentes são fortemente influenciadas pelo ambiente químico em que estes íons se encontram alocados. Dentre as principais influências destacam-se fatores como o índice de refração, a energia de fônon da rede, a solubilidade para os dopantes, a estrutura cristalina e a transparência óptica na região de interesse.

Niobatos de diferentes terras raras se caracterizam como uma matriz promissora para a dopagem com íons lantanídeos devido a possuir características promissoras como elevada solubilidade para íons lantanídeos, uma energia de fônon baixa quando comparada a demais

sistemas óxidos ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) e uma faixa de transparência que abrange do infravermelho ao ultravioleta (DO NASCIMENTO et al., 2019).

As principais fases cristalinas encontradas para os niobatos de terras raras são as fases TR_3NbO_7 e a fase TRNbO_4 (TR= Y, Sc, La-Lu). Outras fases de mais difícil obtenção relatadas na literatura são as fases TRNb_3O_9 e $\text{TRNb}_{12}\text{O}_{33}$ (BRUNCKOVÁ et al., 2014). Além disso, a estrutura cristalina da fase TR_3NbO_7 é determinada pelo raio iônico do íon terra rara componente da matriz: materiais cerâmicos compostos de lantanídeos com raios iônicos maiores (La^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+}) cristalizam no grupo espacial *Pnma*, ao passo que materiais contendo íons lantanídeos com raios iônicos intermediários (Sm^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+}) apresentam uma estrutura cristalina diferente pertencente ao grupo espacial *Ccmm*. Os materiais à base de íons lantanídeos de menores raios iônicos (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+}) apresentaram uma estrutura similar à fluorita com defeitos pertencente ao grupo espacial *Fmm* (SIQUEIRA et al., 2014). Hinatsu também investigou sistemas de niobatos Ln_3NbO_7 (Ln= Pr, Sm e Eu) e constatou a cristalização de tais sistemas em estruturas ortorrômbicas derivadas da estrutura cúbica da fluorita (grupo espacial *Pnma* para Ln= Pr e grupo espacial *C₂₂₂₁* para Ln= Sm, Eu) (HINATSU; DOI, 2017).

Quanto às matrizes TRNbO_4 , estas possuem grande interesse em aplicações fotônicas devido a compostos TRNbO_4 e TRTaO_4 possuírem uma emissão da própria matriz proveniente de seus grupos TaO_4^{3-} e NbO_4^{3-} mediante excitação no ultravioleta. O comprimento de onda em que esta emissão ocorre varia do ultravioleta ao visível na região do azul dependendo do terra rara que compõem a matriz (BLASSE; BRIL, 1970). Mediante a dopagem com íons lantanídeos como Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} , tal espectro de emissão pode ainda ser deslocado para maiores comprimentos de onda (AYVACIKLI et al., 2012). No campo da Biofotônica, tal matriz ainda possui aplicações promissoras para a dopagem com íons lantanídeos não apenas por sua baixa energia de fônon como também, mediante excitação nos raios X, se mostra um material viável para diagnósticos médicos fornecendo uma grande variação da fotoluminescência abrangendo do azul para o vermelho (ARELLANO et al., 2012).

2 Objetivos

O objetivo principal do trabalho é a preparação e caracterização estrutural, espectroscópica e morfológica de materiais nanoestruturados à base de niobatos de terras raras dopados com diferentes íons lantanídeos, bem como sistemas *core@shell* utilizando-se *templates* de sílica e revestimento de niobatos de lantânio visando sua potencial aplicação em Biofotônica explorando-se emissões na região do infravermelho bem como o processo de conversão ascendente de energia. Também avaliou-se o efeito de altas concentrações dos íons dopantes nas propriedades luminescentes. Tal objetivo foi alcançado por meio dos seguintes objetivos específicos:

- Síntese e caracterização estrutural e espectroscópica de diferentes niobatos de lantânio dopados com Eu^{3+} variando-se a concentração até 20% na matriz.
- Síntese e caracterização estrutural e espectroscópica de niobato de lantânio e ítrio dopados com Nd^{3+} avaliando-se sua emissão na região do infravermelho em janelas de transparência biológica bem como determinar a concentração de supressão para a matriz de niobato de lantânio.
- Síntese e caracterização estrutural e espectroscópica de niobatos de lantânio codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em diferentes proporções de modo a observar seu impacto no processo de conversão ascendente de energia, bem como avaliar as propriedades luminescentes e a potencial aplicação deste sistema em Biofotônica mediante diferentes fontes de excitação (Infravermelho próximo, UV-Visível e raios X).

3 Descrição da parte experimental:

3.1 Síntese de niobatos de diferentes terras raras dopados com íons lantanídeos

O procedimento experimental consistiu da metodologia sol-gel por meio da catálise básica: 15 ml de uma solução etanólica composta de cloreto de diferentes terras raras (La ou

Y), cloreto dos diferentes íons lantanídeos dopantes (Ln^{3+}), etoxietanol e etóxido de nióbio foram adicionados diretamente a 10 ml uma solução etanólica contendo 1 ml de hidróxido de amônio 25% m/m e 9 ml de etanol. A reação procedeu-se por 2 horas, centrifugando-se em seguida o precipitado obtido e seco na estufa a 70 °C por 20 horas e posteriormente submetendo a diferentes tratamentos térmicos de modo a avaliar o impacto nas propriedades estruturais e luminescentes. A quantidade de cloreto de terras raras e etóxido de nióbio adotadas foram escolhidas de modo a manter-se uma proporção de 1:1 entre os átomos de terras raras e nióbio na matriz, ao passo que variou-se a concentração de cloreto de íons lantanídeos empregada de modo a avaliar o impacto da dopagem em altas concentrações nas propriedades luminescentes obtidas. Na

Tabela 1 encontram-se detalhadas as diferentes amostras sintetizadas, assim como a concentração dos diferentes íons lantanídeos na matriz e tratamento térmico a que foram submetidas.

Tabela 1-Amostras de niobatos de terras raras e seus respectivos parâmetros de síntese

<i>Amostra</i>	<i>Concentração de Ln^{3+} (%)</i>	<i>Temperatura de tratamento (°C)</i>	<i>Tempo de tratamento (horas)</i>
LaNb_05EuT600_2h	0,5 Eu^{3+}	600	2
LaNb_05EuT1100_2h	0,5 Eu^{3+}	1100	2
LaNb_05EuT1100_10h	0,5 Eu^{3+}	1100	10
LaNb_3EuT600_2h	3 Eu^{3+}	600	2
LaNb_3EuT1100_2h	3 Eu^{3+}	1100	2
LaNb_5EuT600_2h	5 Eu^{3+}	600	2
LaNb_5EuT1100_2h	5 Eu^{3+}	1100	2
LaNb_10EuT600_2h	10 Eu^{3+}	600	2

LaNb_10EuT1100_2h	10 Eu ³⁺	1100	2
LaNb_20EuT600_2h	20 Eu ³⁺	600	2
LaNb_20EuT1100_2h	20 Eu ³⁺	1100	2
LaNb_05NdT1100_2h	0,5 Nd ³⁺	1100	2
LaNb_1NdT1100_2h	1 Nd ³⁺	1100	2
LaNb_3NdT1100_2h	3 Nd ³⁺	1100	2
LaNb_5NdT1100_2h	5 Nd ³⁺	1100	2
LaNb_10NdT1100_2h	10 Nd ³⁺	1100	2
YNb_05NdT1100_2h	0,5 Nd ³⁺	1100	2
YNb_1NdT1100_2h	1 Nd ³⁺	1100	2
YNb_3NdT1100_2h	3 Nd ³⁺	1100	2
YNb_5NdT1100_2h	5 Nd ³⁺	1100	2
YNb_10NdT1100_2h	10 Nd ³⁺	1100	2
LaNb_05Er05YbT1100_2h	0,5 Er ³⁺ ;0,5 Yb ³⁺	1100	2
LaNb_05Er1YbT1100_2h	0,5 Er ³⁺ ;1,0 Yb ³⁺	1100	2
LaNb_05Er1,5YbT1100_2h	0,5 Er ³⁺ ;1,5 Yb ³⁺	1100	2

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

3.2) Síntese de nanopartículas core@shell SiO₂@LaNbO₄:Eu³⁺

As nanopartículas de sílica foram sintetizadas adaptando-se o método de Stöber: 2,48 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) foram adicionados a uma solução composta de 34 mL de isopropanol, 12,24 mL de água e 0,9 mL de hidróxido de amônio 25% m/m sob agitação em um banho maria a 30 °C. Em seguida o sistema foi fechado e permaneceu sob agitação por 2

horas. O precipitado foi centrifugado e lavado 3 vezes com etanol, em seguida seco em uma estufa a 70 °C por 24 horas (STOBER; FINK; BOHN, 1968).

As nanopartículas foram sintetizadas por meio do gotejamento de 20 ml uma solução etanólica contendo cloreto de lantânio, cloreto de európio, etoxietanol e etóxido de nióbio a 80 ml de uma dispersão coloidal composta de 50mg de nanopartículas de sílica em uma solução etanólica contendo 1 ml de hidróxido de amônio 25% m/m de NH₃ (MANFRÉ; GONÇALVES, 2022). A proporção entre os átomos de lantânio e nióbio foi mantida a 1:1, ao passo que a quantidade de európio adotada foi selecionada de modo a ter-se uma concentração final de 0,5% de átomos de európio em relação à soma total lantânio+nióbio+európio. A taxa de gotejamento adotada foi de aproximadamente 4,8 µL/s, com a reação procedendo-se sob agitação durante 2 horas, com o precipitado formado posteriormente seco na estufa a 70°C por 21 horas e finalmente submetido a tratamento térmico a 1100°C por 2 horas. De modo a avaliar e otimizar mudanças morfológicas bem como a espessura do revestimento, diferentes proporções entre a massa do template de sílica (core) e a massa do material a ser depositado (shell), sendo tais proporções e os respectivos nomes das amostras ilustrados na **Tabela 2**.

Tabela 2- Relação *Core/Shell* adotada em diferentes sínteses

Amostra	Razão Core/Shell
0,5Si@LaNb_Eu_T1100	0,5
1Si@LaNb_Eu_T1100	1

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

3.3) Caracterização estrutural, morfológica e espectroscópica

As estruturas dos materiais obtidos foram caracterizadas por difratometria de raios X, utilizando-se um difratômetro Siemens-Bruker D5005 com radiação de cobre α , com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, monocromador de grafite com passo de 0,02/s numa faixa de 2θ entre 10 e 80°.

As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), foram realizadas numa faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21 com resolução de 2 cm^{-1} .

As medidas de fotoluminescência foram realizadas em um fluorímetro Fluorolog FL3-22 equipado com monocromador duplo de excitação e monocromador duplo de emissão utilizando-se uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação. As medidas de emissão na região do visível foram realizadas utilizando-se como detector uma fotomultiplicadora Hamamatsu 928P não refrigerada, ao passo que as emissões na região utilizaram uma fotomultiplicadora Hamamatsu H10330-75. Para as medidas de tempo de decaimento de estado excitado utilizou-se uma lâmpada pulsada Xe-Hg. Medidas de conversão ascendente de energia mediante excitação em 980 nm foram realizadas utilizando-se um laser de 980 nm variando-se a potência de excitação de 94 a 428 mW, ao passo que a excitação em 1550 nm foi realizada por meio de um laser de 1550 nm modelo MDL-N-1550-3W-18090494 (Changchun New Industries).

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Micro-Raman LABRAMHR HORIBA Jobin Yvon em uma faixa de 50 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 0,3 cm^{-1} . e laser He-Ne de 632,81 nm. Tais medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

As micrografias eletrônicas de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-100CX II 100 kV. As amostras foram previamente dispersas em etanol seguido de sua deposição em grades de carbono.

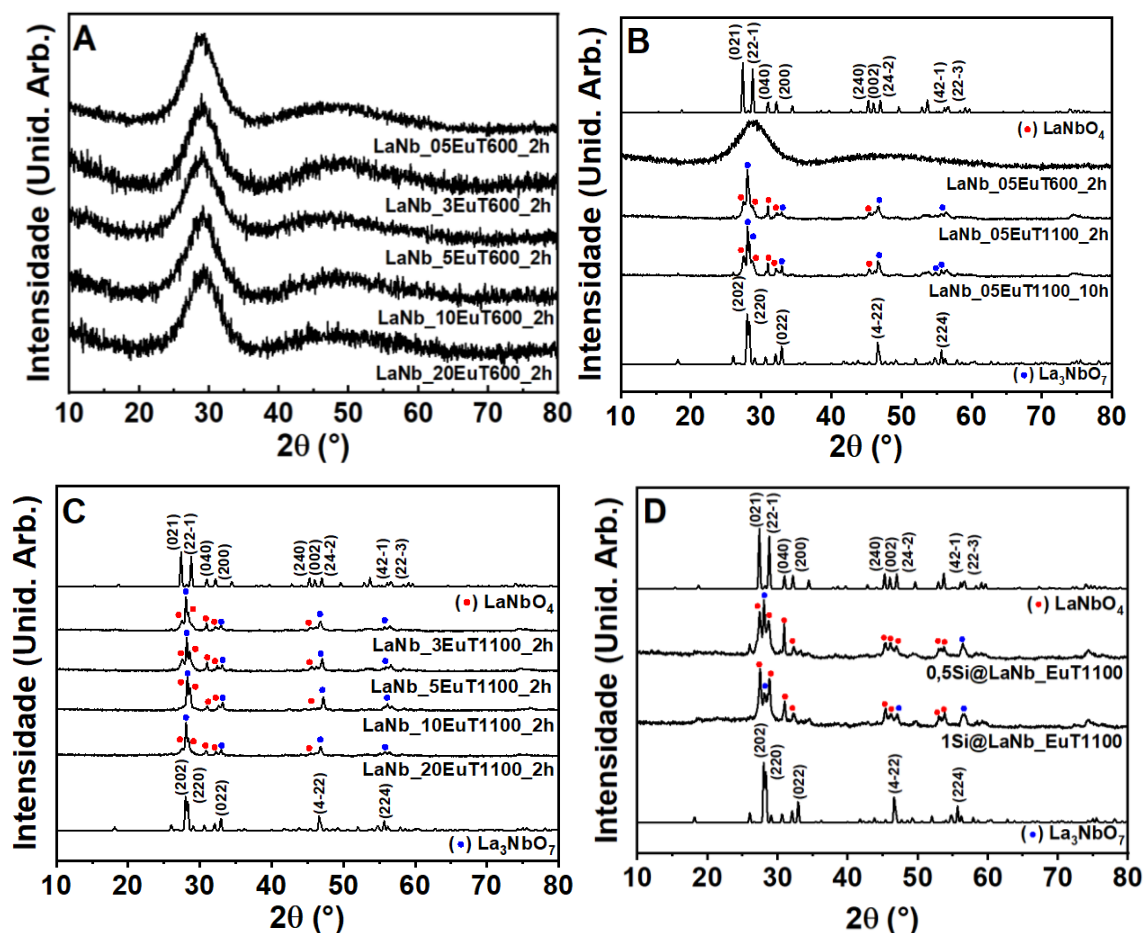
As medidas de radioluminescência foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Osvaldo Baffa, do Departamento de Física-FFCLRP-USP. As medidas de radioluminescência foram feitas utilizando um detector Ocean Optics (modelo USB2000) e um tubo de raios X *Moxtex Magnum*® compacto operando a 50 kV e uma corrente de 0,2 mA, produzindo uma dose de aproximadamente 5,5 Gy/min (FRANÇA; OLIVEIRA; BAFFA, 2019).

Capítulo 1: Sistemas de niobato de lantânio dopados com Eu^{3+}

1) Propriedades Estruturais e Morfológicas

Na **Figura 12** estão ilustrados os difratogramas de raios X para as amostras de niobato de lantânio e nanopartículas $\text{SiO}_2@ \text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Pode-se observar que, para a maior parte dos sistemas estudados, obteve-se uma mistura entre duas fases de niobato de lantânio: La_3NbO_7 (picos marcados em azul) e LaNbO_4 (picos marcados em vermelho).

Figura 12- Difratogramas de raios X para diferentes sistemas estudados: a) Amostras de niobato de lantânio dopados com Eu^{3+} submetidos a diferentes tratamentos térmicos; b) Amostras de niobato de lantânio com diferentes concentrações de Eu^{3+} ; c) Nanopartículas *core@shell*

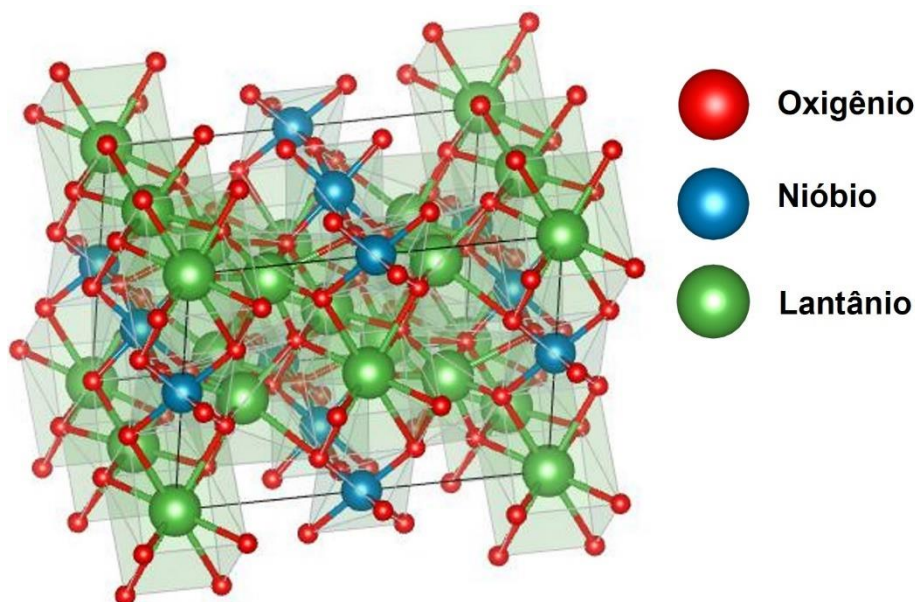


Fonte: Autor (M.G. Manfré)

A fase cristalina La_3NbO_7 (JCPDS 01-071-1345) possui uma estrutura ortorrômbica com dimensões $a=11,167$, $b=7,629$ e $c=7,753$, sendo ilustrada na **Figura 13** (ROSSELL, 1979).

Rossel foi o primeiro a determinar a estrutura cristalina da fase La_3NbO_7 descrevendo-a como pertencente ao grupo espacial $Cmcm$ (ROSSELL, 1979). No entanto, estudos mais recentes na literatura indicam que a fase cristalina La_3NbO_7 é melhor descrita pelo grupo espacial $Pnma$ (CHEN et al., 2021b; DOI; HARADA; HINATSU, 2009; HINATSU; DOI, 2017; SHI et al., 2022). A estrutura da fase La_3NbO_7 pode ser descrita por camadas compostas de poliedros distorcidos de NbO_6 , LaO_7 e LaO_8 (CHEN et al., 2021b). Os poliedros NbO_6 e LaO_8 se encontram localizados na mesma camada, ao passo que o poliedro LaO_7 se encontra entre essas camadas NbO_6 - LaO_8 . Os íons La^{3+} se encontram coordenados a sete ou oito átomos de oxigênio ocupando sítios $4c$ e $8d$ com simetria C_1 (SIQUEIRA et al., 2014).

Figura 13- Cella unitária La_3NbO_7

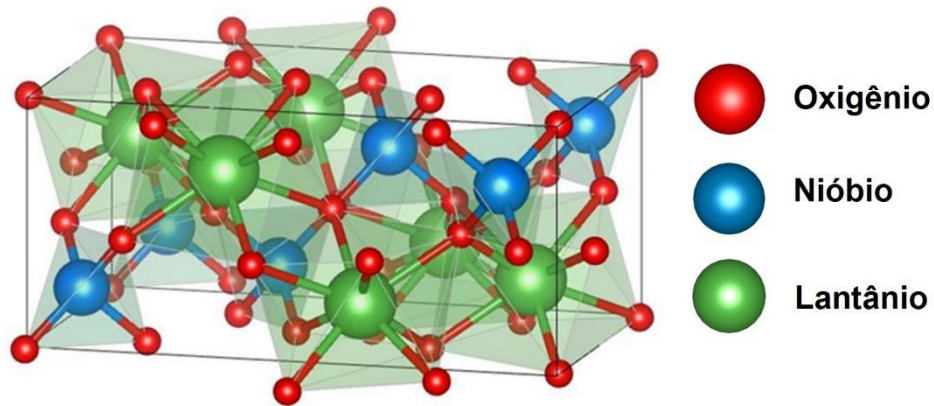


Fonte: Adaptado de (MOMMA; IZUMI, 2011; ROSSELL, 1979)

A fase cristalina LaNbO_4 (JCPDS 01-081-1973), por sua vez, possui uma estrutura monoclinica similar à fergusonita, sendo ilustrada na **Figura 14** abaixo. Possui como parâmetros de célula unitária $a= 5,565 \text{ \AA}$, $b= 11,519 \text{ \AA}$, $c= 5,201 \text{ \AA}$ e $\alpha=\gamma= 90^\circ$, $\beta= 94,1^\circ$, sendo pertencente ao grupo espacial $I_{12/c1}$ (TSUNEKAWA; TAKEI, 1978). Os átomos de lantânio em sua estrutura se encontram coordenados a átomos de oxigênio em sítios C_2 não-centrossimétricos, ao passo que os átomos de nióbio se encontram arranjados na geometria

tetraédrica ao longo da rede cristalina (CUI et al., 2022; LI et al., 2015; REMYA MOHAN et al., 2017).

Figura 14- Cella unitária LaNbO_4



Fonte: Adaptado de (TSUNEKAWA; TAKEI, 1978)

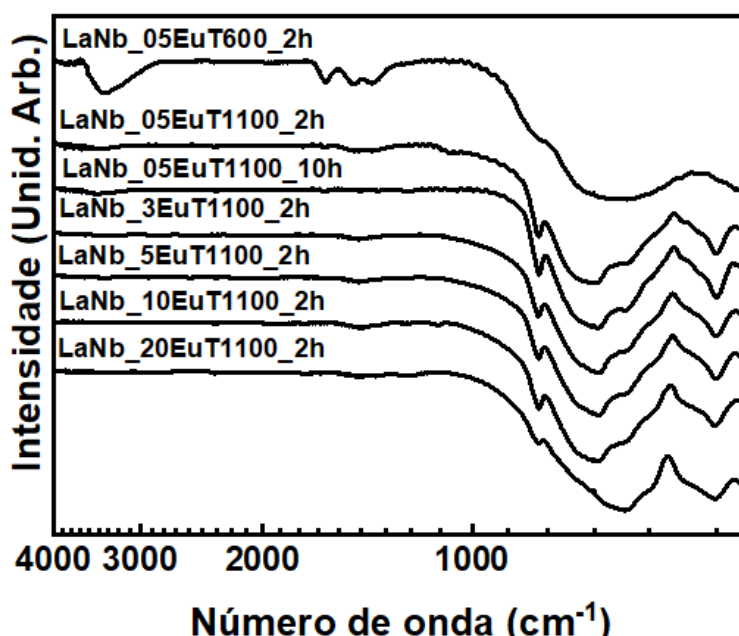
Ao se comparar as amostras dopadas com 0,5% em mol de Eu^{3+} ilustrados na **Figura 12**, observa-se que a amostra tratada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ se constitui de um único halo na região de 25 a 35 ° , evidenciando, portanto, o caráter amorfo deste sistema. Apenas ao alterar-se o tratamento térmico para $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas tem-se a formação da mistura de fases entre La_3NbO_7 e LaNbO_4 . No entanto, quando se aumenta o tempo de tratamento para 10 horas poucas mudanças são evidenciadas no difratograma, sendo portanto o tratamento por 2 horas o suficiente para a obtenção destas fases cristalinas.

Observando-se os difratogramas de raios X ilustrados na **Figura 12c**, constata-se poucas mudanças nas fases cristalinas obtidas mesmo em altas concentrações dos íons Eu^{3+} , tais como o início de formação de fases cristalinas secundárias. Desta maneira, pode-se concluir a alta solubilidade da matriz de niobato de lantânio para a inserção de íons lantanídeos. Quanto às nanopartículas $\text{SiO}_2@\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ apresentadas na **Figura 12d** constata-se não apenas picos mais bem definidos para a fase LaNbO_4 como também a sua formação preferencial em

comparação à fase La_3NbO_7 ao aumentar-se a proporção entre o *core* de sílica e o *shell* de niobato de lantânio.

A **Figura 15** apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das diferentes amostras de niobato de lantânio dopados com Eu^{3+} . Neles é possível identificar três principais regiões de bandas relacionadas a diferentes modos vibracionais: uma região de 3600 a 2800 cm^{-1} , uma região de 1700 a 1300 cm^{-1} e uma região de 1100 a 400 cm^{-1} .

Figura 15- Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de niobato de lantânio dopados com Eu^{3+}



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A região de 3600 a 2800 cm^{-1} é atribuída aos modos vibracionais de grupos OH, ao passo que a região de 1700 a 1300 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico de grupos CO_3^{2-} remanescentes do processo de síntese (GUNASEKARAN; ANBALAGAN; PANDI, 2006). Quanto à região de 1100 a 400 cm^{-1} , esta se encontra relacionada aos modos vibracionais da matriz de niobato de lantânio em si.

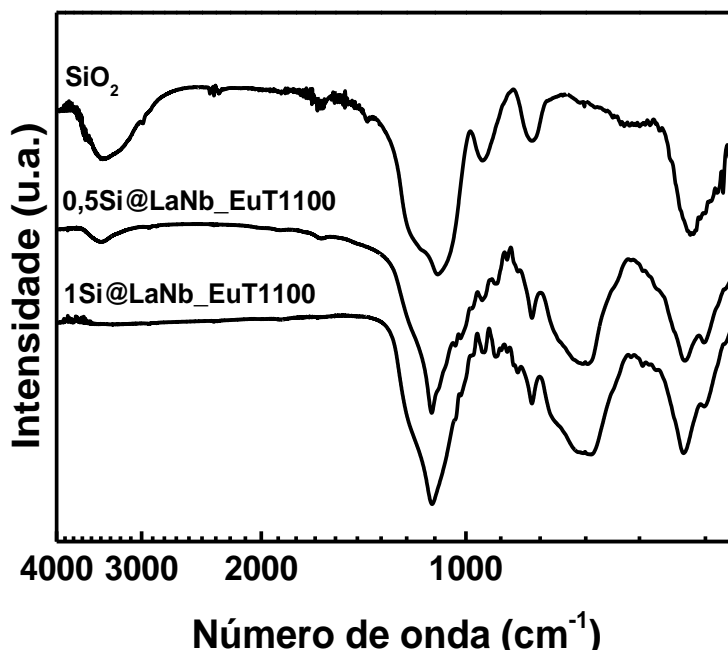
Deve-se salientar, primeiramente, a importância da eliminação dos grupos CO_3^{2-} e OH por se tratarem de grupos supressores de luminescência. O grupo OH, em especial, é

extremamente prejudicial para a luminescência de sistemas com terras raras, uma vez que o segundo harmônico da vibração de estiramento O-H possui a mesma energia que a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} , responsável pela emissão em 1500 nm (FERRARI et al., 2010). Portanto, a presença de tais grupos favoreceria processos de relaxação não-radiativa e um consequente impacto negativo na luminescência na região do infravermelho (PAWLIK et al., 2016).

Ao observar-se o sistema tratado a 600 °C, pode-se constatar que a região de 1100 a 400 cm^{-1} é composta por apenas duas bandas alargadas. Conforme observado em seu difratograma de raios X, os átomos componentes da matriz de niobato de lantânio para este sistema apresentam baixa organização estrutural, ocupando uma multiplicidade de simetrias diferentes. Uma vez que cada uma destas simetrias apresenta diferentes espectros vibracionais com ligeiras mudanças entre si, têm-se como resultado tal espectro vibracional com bandas alargadas. Com o aumento da temperatura de tratamento para 1100 °C nas demais amostras têm-se o desaparecimento das bandas relacionadas aos grupos OH e CO_3^{2-} , confirmando, portanto, a eliminação de tais grupos supressores de luminescência. Mudanças na estrutura vibracional da matriz também são evidenciadas na região de 1100 a 400 cm^{-1} tais como o surgimento de bandas mais bem definidas em 802, 655 e 455 cm^{-1} . Isso se deve exatamente à formação das fases cristalinas LaNbO_4 e La_3NbO_7 confirmadas na difração de raios X, indicando a organização dos átomos em sítios de simetria mais bem definidos.

A **Figura 16** apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho do *template* de sílica e das diferentes nanopartículas *core@shell* $\text{SiO}_2@ \text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Além da banda em 3400 cm^{-1} atribuída a grupos OH, pode-se observar que as bandas de maior intensidade se encontram em 1100, 940, 800 e 470 cm^{-1} .

Figura 16- Espectros de absorção na região do infravermelho de nanopartículas SiO₂ e SiO₂@LaNbO₄:Eu³⁺



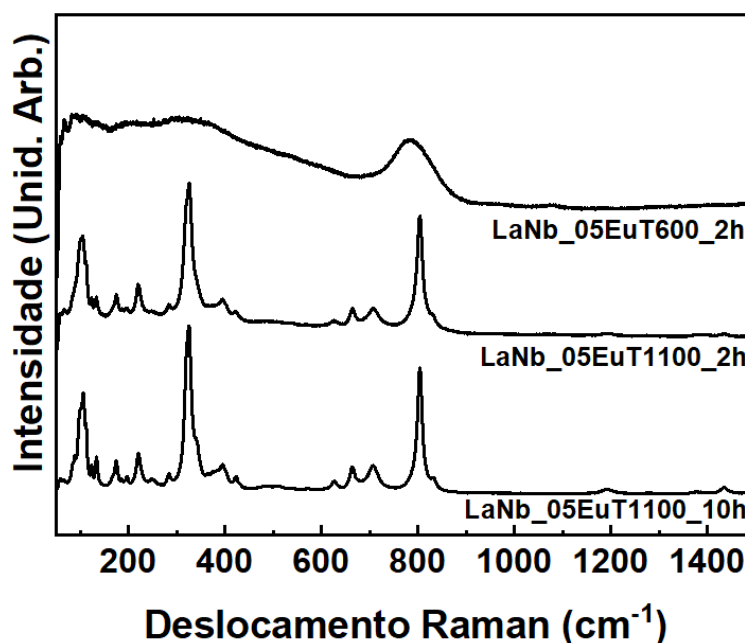
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A banda em 1100 cm⁻¹ se deve ao estiramento assimétrico de ligações Si-O-Si, ao passo que a banda em 940 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento de ligações Si-OH. A banda em 800 cm⁻¹ se deve ao estiramento simétrico Si-O-Si, enquanto que a banda em 470 cm⁻¹ se deve à rotação dos átomos de oxigênio em ligações Si-O-Si.

Para as nanopartículas SiO₂@LaNbO₄:Eu³⁺ é possível observar o desaparecimento da banda em 940 cm⁻¹ bem como uma redução drástica na banda em 3400 cm⁻¹ devido à eliminação de grupos OH após o tratamento térmico a 1100 °C. No entanto, não se pode evidenciar claramente os modos vibracionais relacionados à matriz LaNbO₄ na região de 1100 a 400 cm⁻¹. Isso se deve à baixa quantidade de niobato de lantânio em relação ao núcleo de sílica, bem como a alta permissividade dos modos vibracionais da sílica para o processo de absorção no infravermelho quando comparado com o niobato de lantânio.

Na **Figura 17** se encontram ilustrados os espectros de deslocamento Raman obtidos para as diferentes amostras de niobato de lantânio dopadas com 0,5% em mol de európio em função do tratamento térmico. Nela podem ser observados os modos vibracionais relacionados à fase cristalina LaNbO₄.

Figura 17- Espectros de deslocamento Raman de amostras de niobato de lantânio dopados com Eu^{3+}

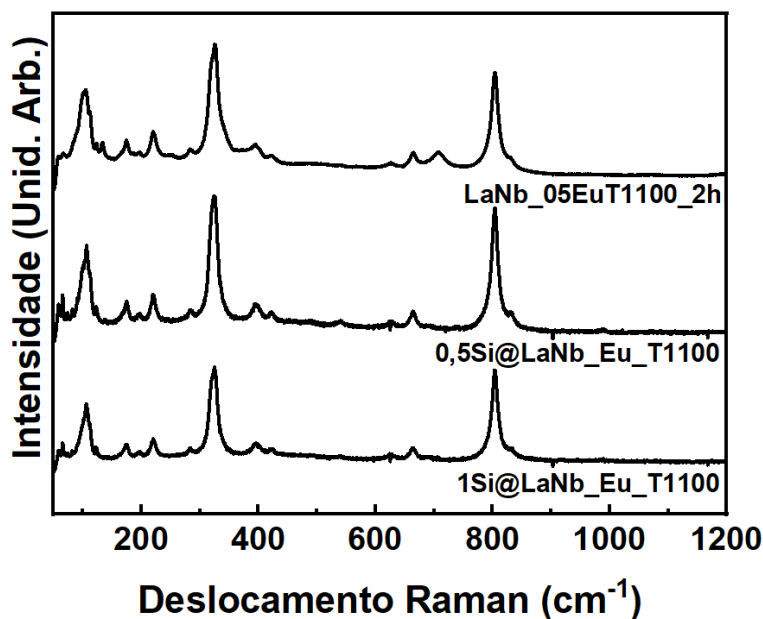


Fonte: Autor (M.G. Manfré)

A amostra tratada a 600°C apresenta bandas alargadas devido à sua baixa cristalinidade, conforme observado previamente em seu difratograma de raios X. Ao aumentar-se a temperatura de tratamento para 1100°C tornam-se mais claras as bandas atribuídas aos modos vibracionais de LaNbO_4 , distinguindo-se claramente bandas em 325, 395, 422, 664 e 803 cm^{-1} . A banda de maior intensidade se encontra em 325 cm^{-1} e é atribuída à deformação simétrica do tetraedro NbO_4 (ν_2). As bandas de menor intensidade em 395 e 422 cm^{-1} são atribuídas à deformação assimétrica dos tetraedros LaNbO_4 (ν_4). A banda em 664 cm^{-1} é atribuída ao estiramento antissimétrico Nb-O (ν_3) ao passo que a banda em 803 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico das ligações Nb-O em tetraedros NbO_4 (ν_4) (DO NASCIMENTO et al., 2016).

Na **Figura 18** encontram-se ilustrados os espectros de deslocamento Raman para as nanopartículas $\text{SiO}_2@ \text{LaNbO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ bem como a amostra 0,5Eu_T1100_2h de modo a comparar-se as bandas observadas para os sistemas *core@shell*.

Figura 18- Espectros de deslocamento Raman para sistemas *core@shell* SiO₂@LaNbO₄:Eu³⁺

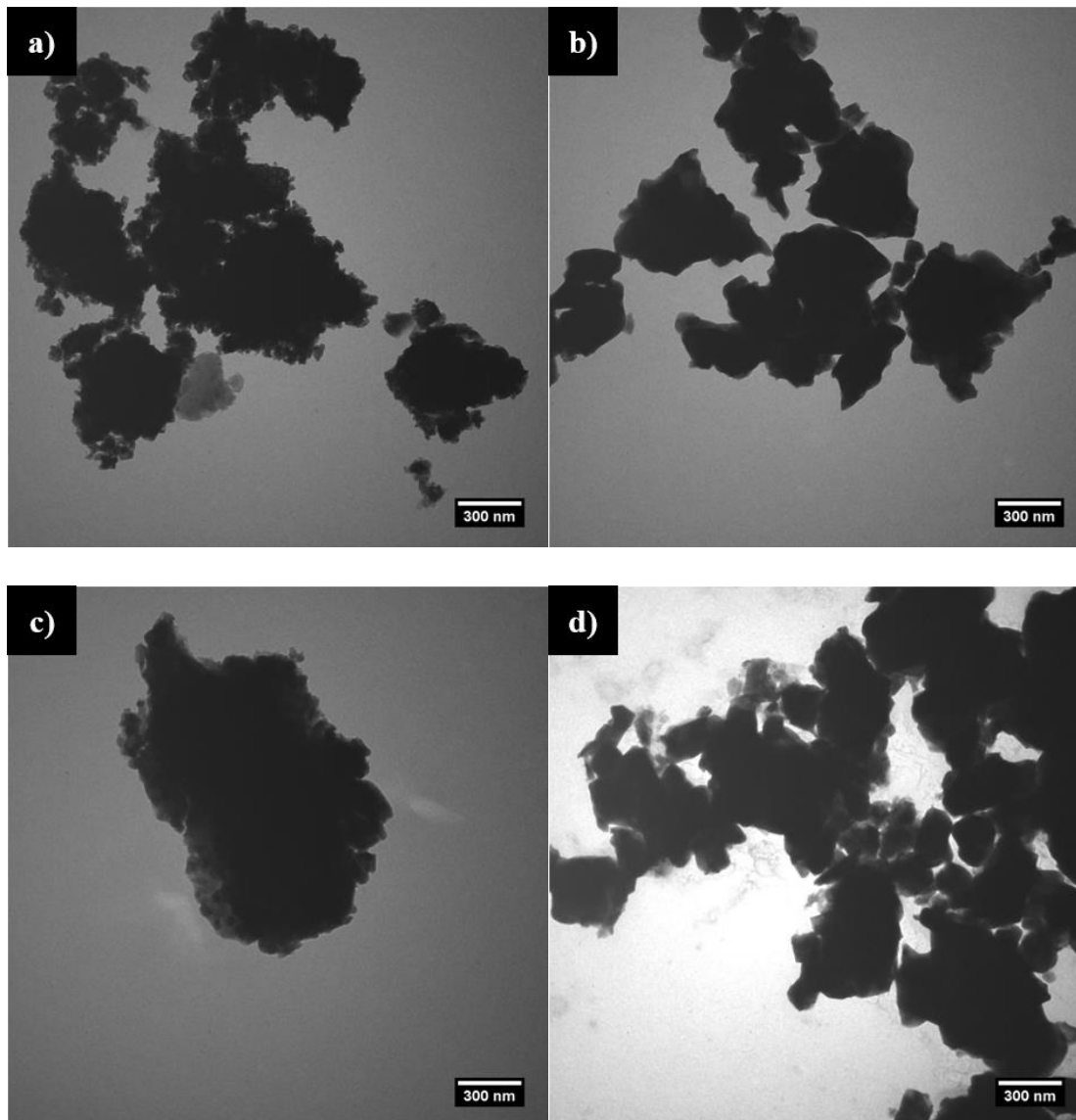


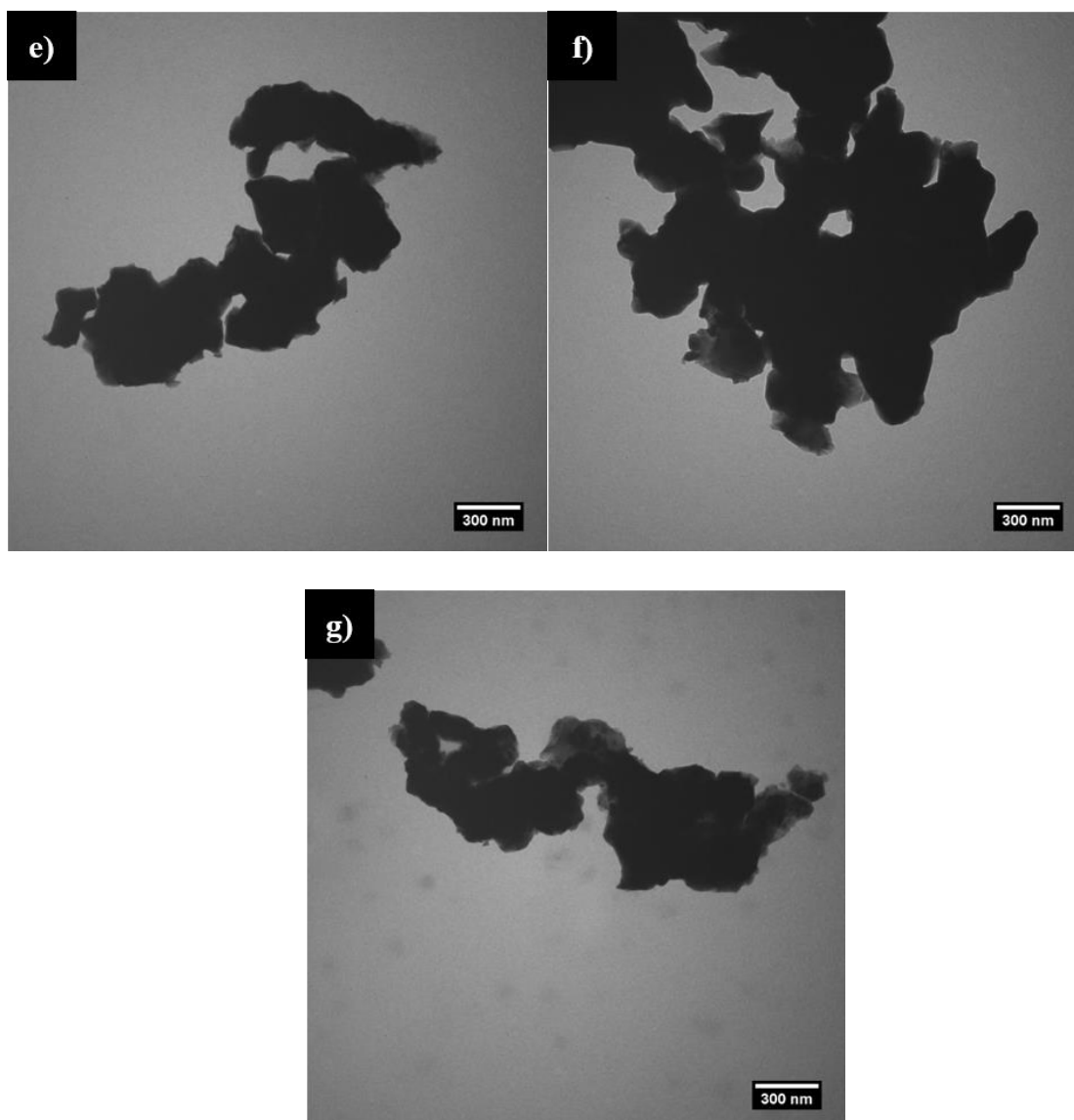
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Ao observar-se as bandas obtidas para os sistemas *core@shell*, tem-se que estas se encontram nas mesmas regiões que as amostras de niobato de lantânio dopados com Eu³⁺, constituindo-se de bandas atribuídas aos modos vibracionais de tetraedros NbO₄, conforme anteriormente descrito na **Figura 17**. Ao contrário do obtido para os espectros de absorção na região do infravermelho para estas nanopartículas, não se observam bandas relacionadas aos modos vibracionais da sílica. Isto se deve ao fato de que, comparado ao niobato de lantânio, os modos vibracionais da sílica para o espalhamento Raman possuem uma intensidade muito menor. Dessa maneira, têm-se a confirmação de tanto SiO₂ quanto LaNbO₄ na composição das nanopartículas SiO₂@LaNbO₄:Eu³⁺.

Na **Figura 19** encontram-se ilustradas as micrografias eletrônicas de transmissão (MET) dos diferentes sistemas LaNbO₄:Eu³⁺ preparados por meio da catálise básica. Por meio delas pode-se avaliar o efeito do tratamento térmico na morfologia dos sistemas obtidos.

Figura 19- Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) de diferentes sistemas nanoparticulados $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$: a) $\text{LaNb}_{0.05}\text{EuT600}_{2\text{h}}$; b) $\text{LaNb}_{0.05}\text{EuT1100}_{2\text{h}}$; c) $\text{LaNb}_{0.05}\text{EuT1100}_{10\text{h}}$; d) $\text{LaNb}_{1}\text{EuT1100}_{2\text{h}}$; e) $\text{LaNb}_{3}\text{EuT1100}_{2\text{h}}$; f) $\text{LaNb}_{5}\text{EuT1100}_{2\text{h}}$; g) $\text{LaNb}_{10}\text{EuT1100}_{2\text{h}}$; h) $\text{LaNb}_{20}\text{EuT1100}_{2\text{h}}$





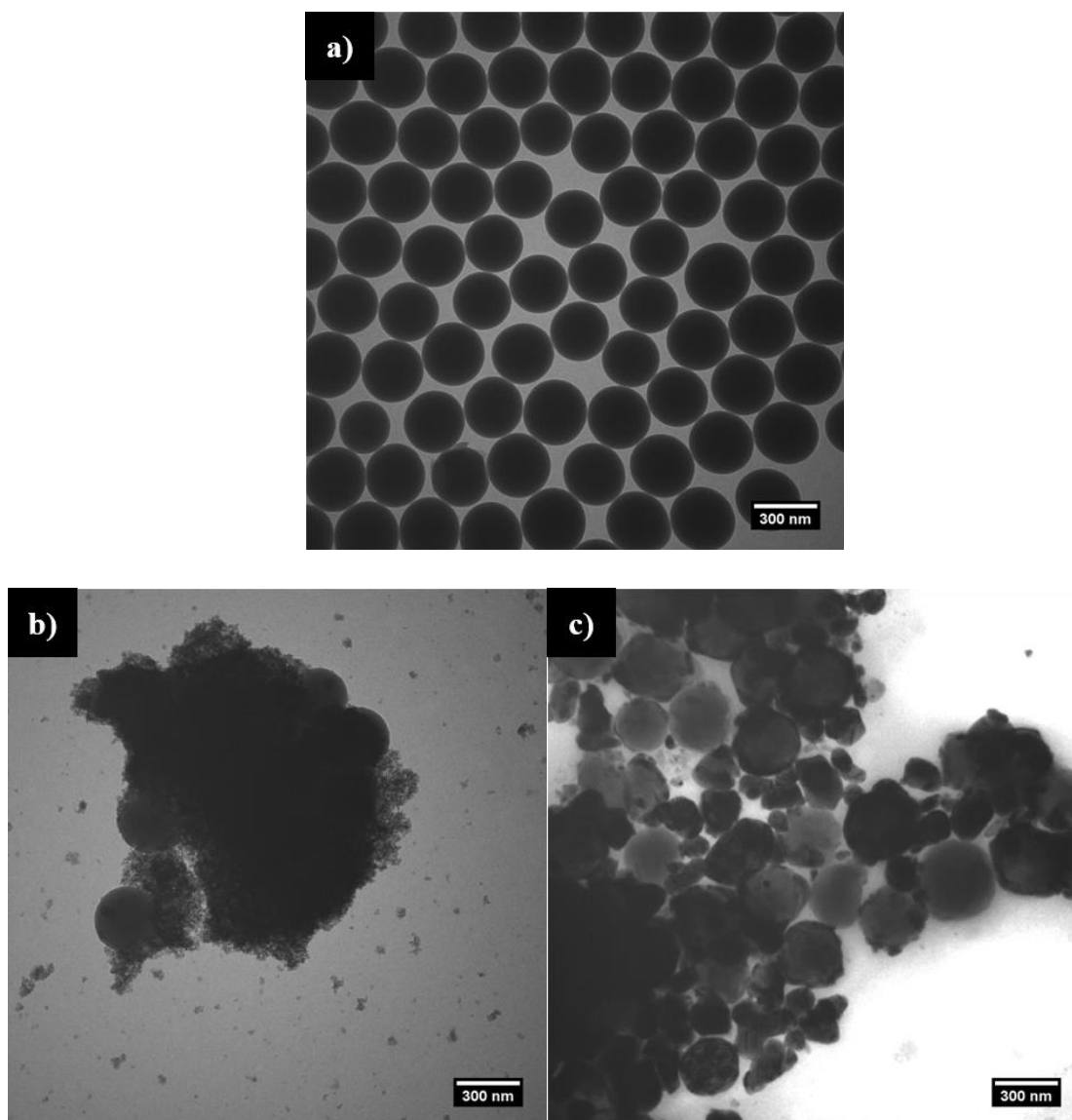
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

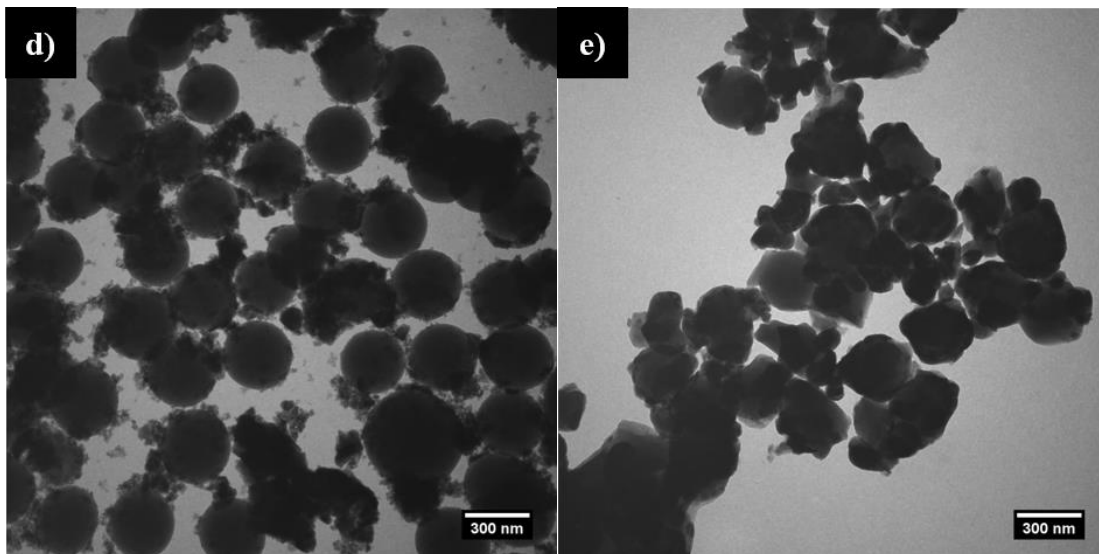
Conforme se observa na **Figura 19a**, o sistema tratado a 600°C apresenta uma organização nanoestruturada apesar de constituir-se de aglomerados com dimensões na ordem de microns. Ao aumentar-se a temperatura de tratamento para 1100°C na **Figura 19b** têm-se a densificação do material. Além disso, pode-se concluir que o aumento do tempo de tratamento para 10 horas pouco influenciou na morfologia obtida, como se constata na similaridade entre as amostras 0,5Eu_T1100_2h e 0,5Eu_T1100_10h. Finalmente, comparando-se as demais amostras representadas na **Figura 19d** a **g**) não se observam mudanças em sua morfologia,

indicando que a concentração de íons Eu^{3+} na matriz pouco impacta as características morfológicas desejadas.

A **Figura 20** apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão (MET) para o *template* de sílica utilizado para os diferentes revestimentos com LaNbO_4 bem como as diferentes nanopartículas *core@shell* $\text{SiO}_2@ \text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas. Por meio delas tornam-se claras mudanças na superfície das nanopartículas de sílica em função da metodologia sintética adotada, assim como o efeito do tratamento térmico na morfologia das nanopartículas.

Figura 20- Micrografias eletrônicas de transmissão de *template* de sílica e nanopartículas *core@shell* $\text{SiO}_2@ \text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$: a) *Template* SiO_2 ; b) $0,5\text{Si}@ \text{LaNb_Eu}$; c) $0,5\text{Si}@ \text{LaNb_EuT1100}$; d) $1\text{Si}@ \text{LaNb_Eu}$; e) $1\text{Si}@ \text{LaNb_EuT1100}$





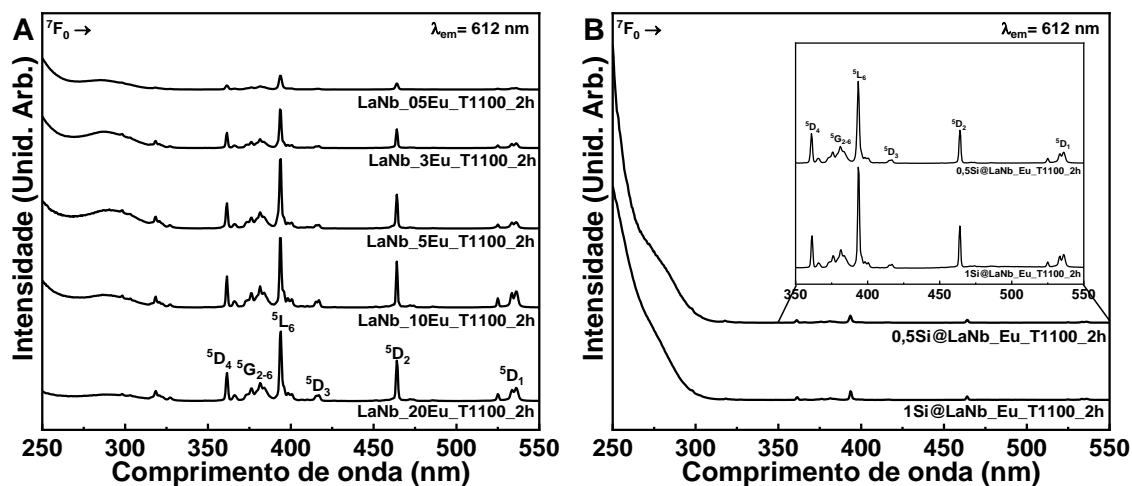
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

As nanopartículas de sílica ilustradas na **Figura 20a** se apresentam como esferas monodispersas com um diâmetro médio de 250 nm. Ao utilizar-se a proporção de 2:1 core:shell conforme ilustrado na **Figura 20b**, observa-se que o recobrimento em excesso levou à aglomeração das nanopartículas, de maneira similar ao observado nas amostras de niobato de lantânio dopadas com Eu^{3+} . Adotando-se uma proporção de 1:1 core:shell ilustrado na **Figura 20d** obtém-se uma deposição mais homogênea na superfície das nanopartículas, assim como uma grande redução na aglomeração das nanopartículas. Observando-se ambos os procedimentos experimentais após o tratamento térmico a 1100 °C por 2 horas nas **Figura 20c** e **e** são evidenciadas alterações na morfologia das nanopartículas, especialmente uma perda na monodispersividade e de sua morfologia esférica. Tal fato pode ser um indício de que o tratamento a esta temperatura parece impactar negativamente a obtenção de nanopartículas $\text{SiO}_2@ \text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$, encorajando a adoção de menores temperaturas de tratamento térmico.

2) Propriedades Luminescentes

A **Figura 21** apresenta os espectros de excitação para as diferentes amostras de niobato de lantânio dopadas com Eu^{3+} e para as nanopartículas $\text{SiO}_2@ \text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ fixando-se a emissão em 612 nm correspondente à emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . As principais bandas observadas para os espectros se encontram em 394 e 464 nm, referentes, respectivamente, às transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ do íon Eu^{3+} . Outras transições de menor intensidade são observadas em, 361 381 e 417 nm, que são atribuídas, respectivamente, às transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_{2-6}$ e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$. Além disso, observam-se duas bandas alargadas na região abaixo de 250 nm e 288 nm.

Figura 21- Espectros de excitação com emissão em 612 nm: a) amostras de niobato de lantânio; b) sistemas core@shell



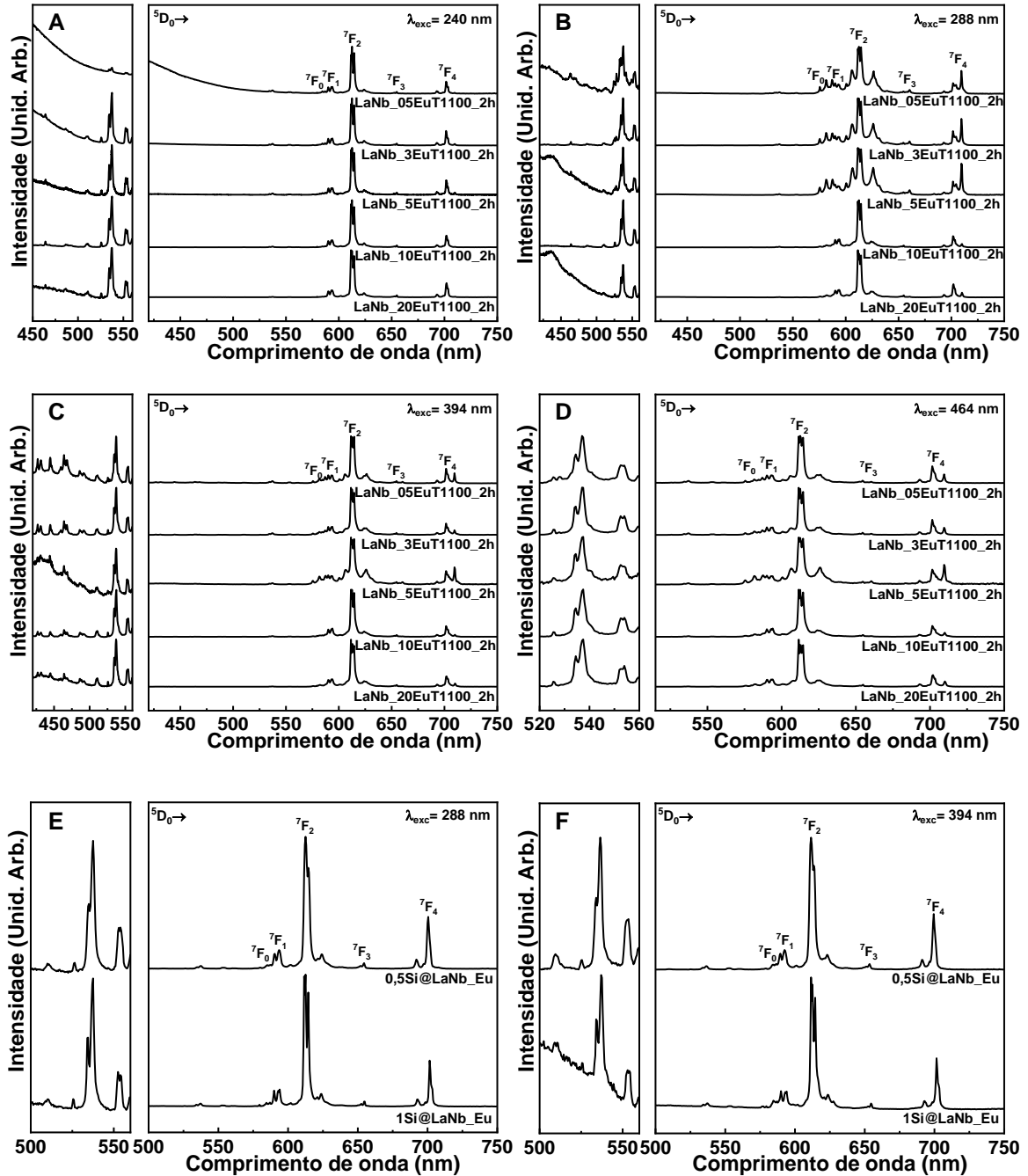
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A banda na região abaixo de 250 nm se deve a uma banda de transferência de energia associada à matriz LaNbO_4 (LI et al., 2015; LIU et al., 2014). Inicialmente, tem-se a transferência de carga de um elétron em um oxigênio ligante a um orbital 4d vazio de um átomo de nióbio central NbO_4^{3-} ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$) seguido de transferência de energia para os íons Eu^{3+} na matriz (HUANG et al., 2010; LI et al., 2015). Quanto à banda em 288 nm, esta se deve a uma transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ na matriz La_3NbO_7 (FRANCIS et al., 2012). Dessa maneira, tem-se um indício da presença dos íons Eu^{3+} em ambas as fases cristalinas.

O fato de todos os sistemas apresentarem uma considerável emissão na região do vermelho (612 nm) mediante a excitação no azul (464 nm) amplia sua gama de aplicações, em especial por possibilitar a codopagem com íons emissores na verde (Tb^{3+} , por exemplo) visando o desenvolvimento de sistemas *RGB* (*red, green and blue*) empregados em *lasers* e *LEDs* (ZHANG et al., 2017). Outra aplicação viável baseada nesta propriedade consiste na utilização de *LEDs* na região do azul e uma resolução temporal explorando a emissão na região do vermelho visto que as emissões dos íons lantanídeos possuem tempo de decaimento muito maior em comparação a materiais biológicos, possibilitando, portanto, o bioimageamento ao mesmo tempo em que se realiza terapia fotodinâmica, por exemplo (Teranóstica) (NANDI et al., 2017).

A **Figura 22** ilustra os espectros de emissão na região do visível das diferentes amostras de niobato de lantânio dopadas com Eu^{3+} e nanopartículas $SiO_2@LaNbO_4:Eu^{3+}$ realizando-se a excitação em diferentes comprimentos de onda: 394 e 464 nm, referentes às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, respectivamente, na banda de transferência de carga em 288 nm da matriz La_3NbO_7 e na banda de transferência de energia em 240 nm da matriz $LaNbO_4$. As principais transições observadas para os diferentes sistemas se encontram em 580, 594, 612, 657 e 704 nm, sendo atribuídas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Além disso, para as amostras com menor concentração de Eu^{3+} , observa-se uma banda alargada de emissão na região abaixo de 420 nm.

Figura 22- Espectros de emissão com excitação em variados comprimentos de onda: a) e b): Excitação em 300 nm (absorção da matriz); c) e d): Excitação em 394 nm; e) e f): Excitação em 464 nm



Fonte: Adaptado de (GRECCO MANFRÉ et al., 2022)

A banda alargada abaixo de 420 nm é atribuída a uma banda de transferência de carga metal-ligante para o estado fundamental de grupos NbO₄ (LIU et al., 2014). Tal banda se trata

de uma emissão proveniente da própria matriz LaNbO_4 , sendo responsável pela contribuição na região do azul (BLASSE; BRIL, 1970). Com o aumento da concentração dos íons dopantes nos sistemas, observa-se que a intensidade relativa dessa emissão diminui, o que pode ser atribuído a um aumento da intensidade das emissões intraconfiguracionais f-f.

Ao se observar a magnificação na região de 420 e 560 nm, podem ser observadas bandas de menor intensidade em 486, 510, 525, 537 e 553 nm, atribuídas, respectivamente, às transições $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Transições a partir dos níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$ raramente são observadas devido à ocorrência de processos de relaxamento por multifônons da rede. Uma vez que a energia de fônons da rede dos niobatos de lantânio em comparação a demais sistemas à base de óxidos (aproximadamente 800 cm^{-1}), são necessários 2,2 fônons desta matriz para a ocorrência do decaimento não-radiativo $^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$. Além disso, raramente são observadas emissões a partir do nível $^5\text{D}_2$ para o caso de sistemas óxidos devido a uma maior energia de fônons. Para o caso de sistemas à base de niobato de lantânio, são necessários 3 fônons para que ocorra o decaimento não-radiativo $^5\text{D}_2 \rightarrow ^5\text{D}_1$, o que impede a população do nível $^5\text{D}_1$ por meio da relaxação multifônons (RYBA-ROMANOWSKI et al., 2002). Dessa maneira, os processos de relaxação cruzada serão predominantes na supressão da luminescência das emissões a partir dos níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$ para maiores concentrações de Eu^{3+} (PI et al., 2005).

Ao se comparar os diferentes perfis espectrais, constata-se que um perfil espectral muito similar para todas as amostras de niobato de lantânio mediante a excitação em 240 nm (banda de transferência de energia da matriz LaNbO_4). Tal espectro se mostra característico de íons Eu^{3+} em uma matriz de LaNbO_4 , onde tem-se a ocupação de sítios de simetria C_2 por parte dos íons Eu^{3+} (CUI et al., 2022). Por sua vez, mediante excitação em 288 nm (banda de transferência de carga para a matriz La_3NbO_7) para as amostras contendo até 5% de Eu^{3+} em sua composição observa-se um perfil espectral com bandas alargadas características de íons Eu^{3+} em uma matriz La_3NbO_7 , onde tais íons ocupam sítios de simetria distintos $4a$ e $8c$ (FRANCIS et al., 2012). Dessa maneira, constata-se a ocorrência de excitação seletiva bem como a ocupação de mais de um sítio de simetria por parte dos íons Eu^{3+} .

Ao aumentar-se a concentração de íons Eu^{3+} para 10% na matriz, constata-se mudanças no perfil espectral que indicam a ocupação de um diferente sítio de simetria por parte dos íons Eu^{3+} . Além disso, observa-se para todas as amostras mediante a excitação nas transições intraconfiguracionais nas figuras 8C e 8D um perfil espectral similar para os sítios

de simetria da fase LaNbO₄. Dessa maneira, pode-se inferir a ocupação preferencial do sítio de simetria da fase LaNbO₄ para maiores concentrações de Eu³⁺ (GRECCO MANFRÉ et al., 2022).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ só é permitida em sítios de simetria que não possuem centro de inversão. Além disso, considerando-se o desdobramento das componentes Stark como $2J+1$, tem-se um desdobramento máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\Delta J=0$) em no máximo uma componente (BINNEMANS; GORLLERWALRAND, 1996). Portanto, observando-se os espectros das amostras dopadas com 0,5, 1,0 e 5,0% em mol de európio pode-se afirmar que os íons Eu³⁺ alocados nestas matrizes se encontram em sítios não-centrossimétricos. Além disso, para a amostra dopada com 5,0% de európio constata-se a presença de mais de uma banda relacionada à esta transição para a excitação na banda de absorção da matriz, podendo-se concluir que os íons Eu³⁺ se encontram alocados em ao menos dois sítios de simetria distintos nesta matriz. Por outro lado, não se observa a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em nenhum dos espectros obtidos para os sistemas *core@shell*, sendo um indício da alocação dos íons Eu³⁺ em sítios com centro de inversão.

De modo a melhor explorar e avaliar quão elevada é a simetria em que se encontram alocados os íons Eu³⁺ nas matrizes estudadas realizou-se o cálculo da razão assimétrica (R) entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, sendo os valores obtidos representados na **Tabela 3**. Observa-se que todas as amostras estudadas apresentam valores para a razão assimétrica entre 3 e 6,5, indicando a ocupação dos íons Eu³⁺ em sítios de baixa simetria (REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004).

Tabela 3- Razão assimétrica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$

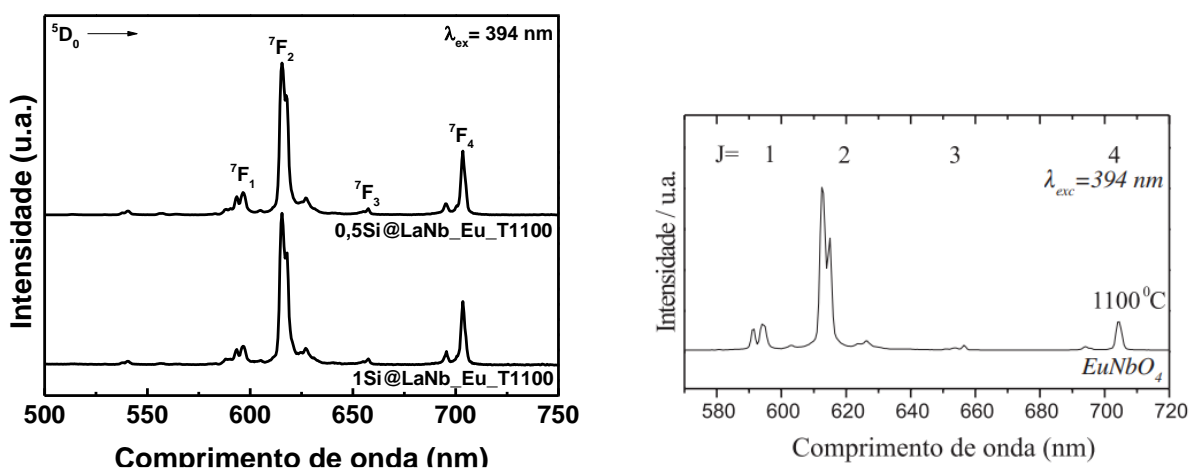
Amostra	λ_{Exc} (nm)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
LaNb_0,5EuT1100_2h	288	3,4
	393	5,0
	464	4,8
LaNb_3EuT1100_2h	288	3,4
	394	4,0
	464	4,1
LaNb_5EuT1100_2h	288	3,3
	394	4,0
	464	3,5
LaNb_10EuT1100_2h	288	3,8
	394	3,9
	464	3,9
LaNb_20EuT1100_2h	288	3,7
	394	4,3
	464	3,6
0,5Si@LaNb_Eu_T1100	288	5,1
	394	4,8
	464	5,0
1Si@LaNb_Eu_T1100	288	5,6
	394	5,2
	464	4,9

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Para ambas as nanopartículas $SiO_2@LaNbO_4:Eu^{3+}$ foram obtidos valores de razão assimétrica de aproximadamente 5 em todos os comprimentos de onda de excitação. Aliado ao fato de mudanças negligenciáveis ocorrerem em seu perfil espectral, em especial no número de componentes Stark em cada transição, pode-se afirmar não apenas a ausência de excitação de sítios seletivos como também a ocupação de sítios de simetria similares para ambas as amostras.

De fato, comparando-se as razões assimétricas bem como o número de componentes Stark de suas transições com EuNbO_4 preparado por Souza *et al* ilustrado na **Figura 23** observa-se grande similaridade entre os espectros obtidos. Pode-se concluir, portanto, a ocupação de sítios de simetria similares ao trabalho de Souza *et al*, onde se atribui a ocupação de sítios de simetria S_4 (SOUZA et al., 2002).

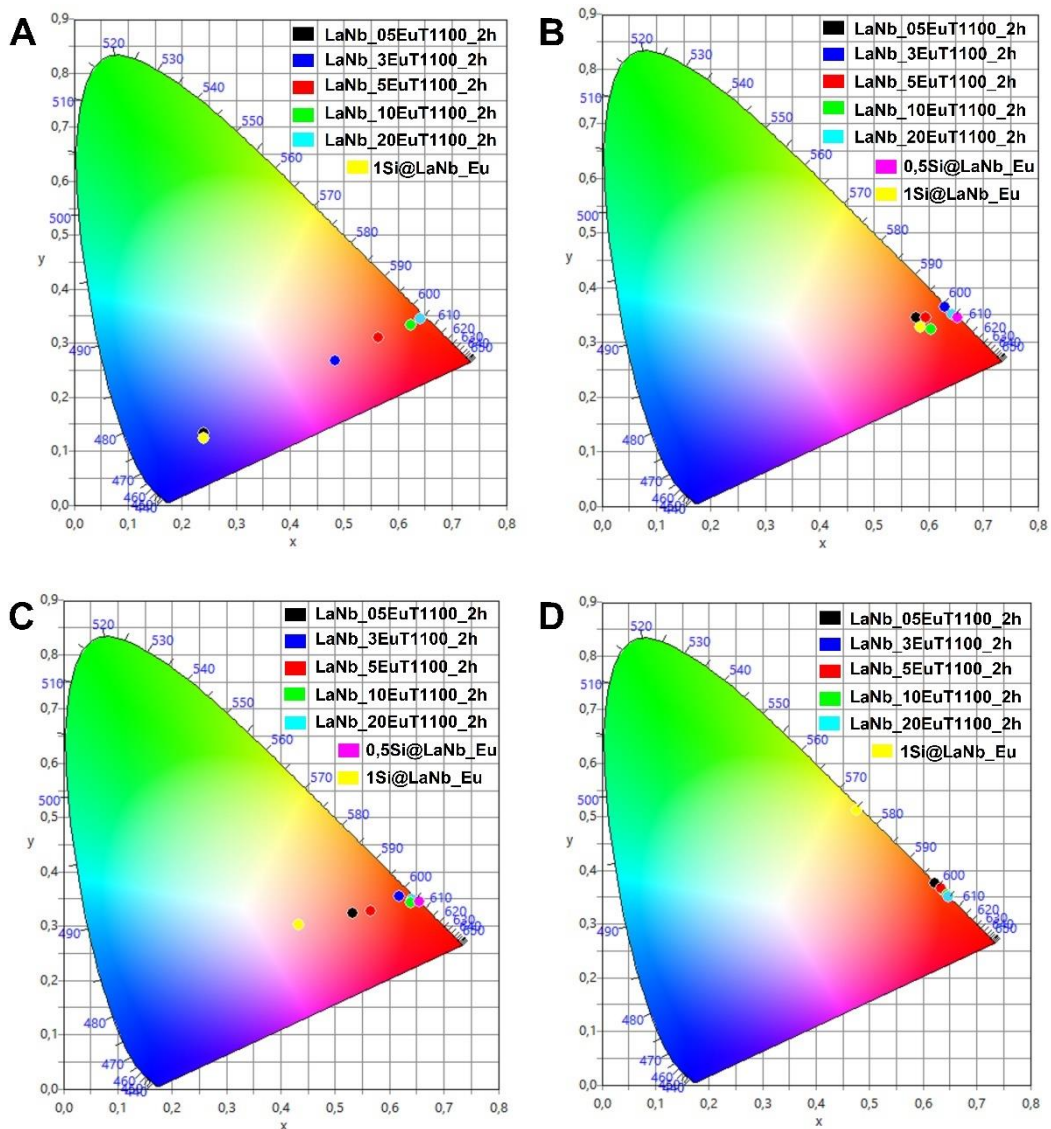
Figura 23- Comparação entre perfil espectral de sistemas *core@shell* preparados com EuNbO_4 encontrado na literatura



Fonte: Adaptado de (SOUZA et al., 2002)

A **Figura 24** ilustra os diagramas de cromaticidade obtidos para as diferentes amostras estudadas a partir de seus espectros de emissão. Neles é possível observar o efeito tanto da concentração dos dopantes na matriz quanto do comprimento de onda de excitação.

Figura 24- Diagramas de cromaticidade CIE para amostras de niobato de lantânio e $\text{SiO}_2@LaNbO_4:Eu^{3+}$ em diferentes comprimentos de onda de excitação: a) 240 nm;



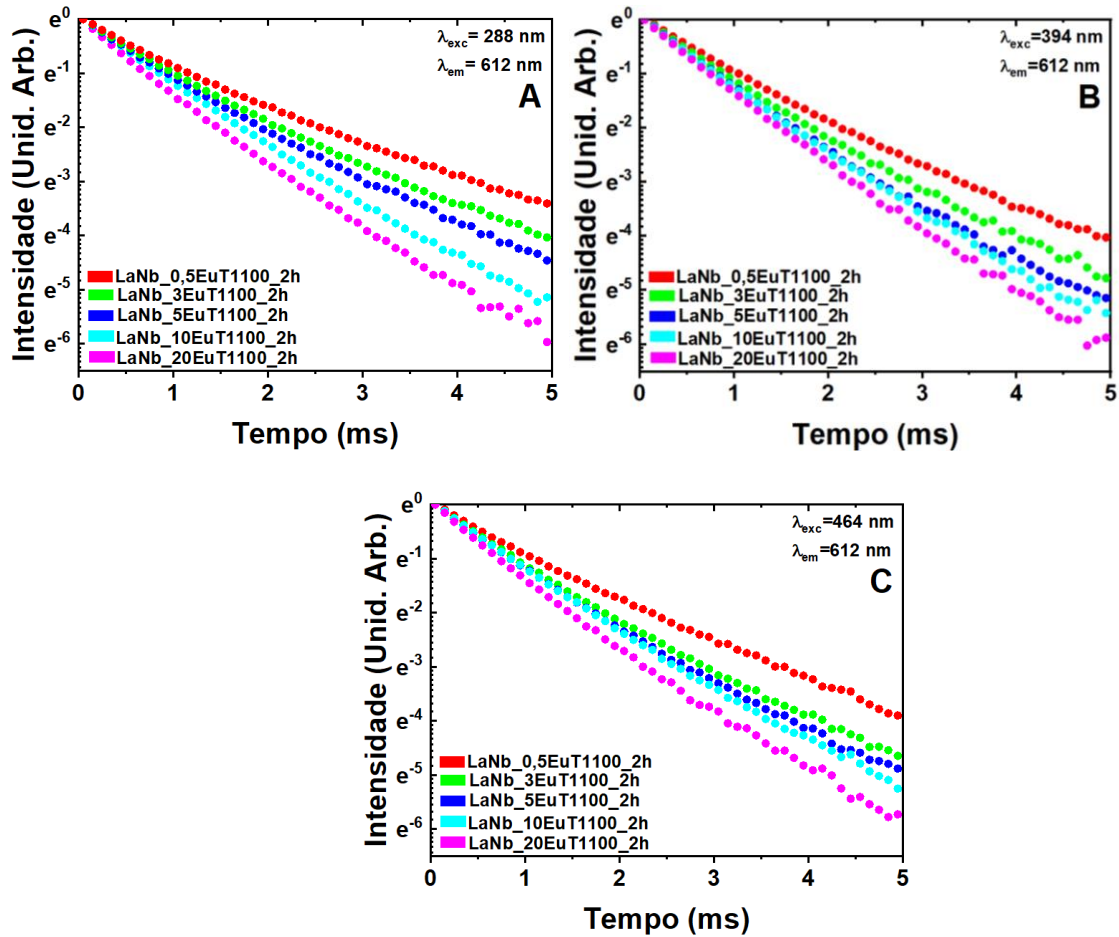
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Ao se comparar a cor da emissão para as diferentes concentrações em um dado comprimento de onda de excitação, especialmente para a excitação em 240 nm, observa-se um deslocamento da cor de emissão de regiões do azul para regiões do vermelho. Tal deslocamento se justifica pela redução da contribuição da emissão na região do azul (emissão da matriz) ante às emissões dos íons Eu^{3+} .

Ao se observar as amostras de maior concentração de Eu^{3+} constatou-se que estas apresentaram suas coordenadas de cor ($x= 0,64$; $y=0,33$) extremamente próximas da componente vermelha para *National Television Standard Comitee* (NTSC) ($x=0,64$; $y=0,33$), tornando-as promissoras para dispositivos de *displays* eletrônicos (HUANG et al., 2010).

De modo a avaliar o impacto da dopagem com altas concentrações de Eu^{3+} , medidas de tempo de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ foram realizadas em diferentes comprimentos de onda de excitação fixando-se a emissão na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm). As curvas de decaimento obtidas se encontram ilustradas na **Figura 25**. Em todas as curvas obtidas pode-se constatar um comportamento de uma exponencial de segunda ordem, indicando, portanto, a alocação dos íons Eu^{3+} em ao menos dois sítios de simetria distintos.

Figura 25- Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 para amostras de niobato de lantânio dopadas com Eu^{3+} em diferentes comprimentos de onda de excitação: a) 288 nm, b) 394 nm, c) 464 nm



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Visando obter o tempo de decaimento experimental para os sistemas estudados, adotou-se um ajuste exponencial para as curvas de decaimento onde o tempo de decaimento médio efetivo ($\tau_{\text{méd}}^{\text{efetivo}}$) foi calculado mediante a **Equação 2**:

Equação 2- Tempo de decaimento de estado excitado

$$\tau_{m\u00e9dio} = \int_{t_0}^{t_f} \frac{I(t)}{I_0} dt$$

Fonte: (MAIA et al., 2009)

Onde $\tau_{m\u00e9dio}$ \u00e9 o tempo de decaimento m\u00e9dio do estado excitado, $I(t)$ a intensidade da emiss\u00e3o em um dado tempo t , I_0 a intensidade inicial da emiss\u00e3o, t_0 o tempo inicial de $0 \mu s$ e t_f o tempo em que a intensidade da emiss\u00e3o se torna igual a zero . Os valores calculados se encontram ilustrados na **Tabela 4**.

Tabela 4- Tempos de decaimento m\u00e9dio efetivo calculadas em diferentes comprimentos de onda de excita\u00e7\u00e3o

Amostra	Tempo de decaimento (ms)								
	$\lambda_{ex} = 288 \text{ nm}$			$\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$			$\lambda_{ex} = 464 \text{ nm}$		
	t_1	t_2	$t_{m\u00e9dio}$	t_1	t_2	$t_{m\u00e9dio}$	t_1	t_2	$t_{m\u00e9dio}$
LaNb_05EuT1100	1,74	0,66	1,23	1,58	0,78	1,06	1,44	0,62	1,13
LaNb_3EuT1100	1,47	0,66	1,04	1,22	0,65	0,89	1,25	0,63	0,90
LaNb_5EuT1100	1,22	0,59	0,94	0,97	0,50	0,80	1,06	0,54	0,85
LaNb_10EuT1100	1,05	0,64	0,84	0,87	0,37	0,78	0,96	0,54	0,83
LaNb_20EuT1100	0,81	0,30	0,70	0,78	0,32	0,72	0,83	0,39	0,71

Fonte: Adaptado de (GRECCO MANFR\u00c9 et al., 2022)

Para todas as amostras, observa-se que o tempo m\u00e9dio de decaimento se encontra entre 1,2 e 0,7 milissegundos, encontrando-se pr\u00f3ximo de valores relatados na literatura em trabalhos com \u00f3xido de ni\u00f3bio dopado com eur\u00f3pio (0,78 ms) e niobatos de b\u00e1rio e estr\u00f4ncio dopados com eur\u00f3pio (DALDOSSO et al., 2008; FALCOMER et al., 2007). Al\u00e9m disso deve-se real\u00e7ar o fato de os valores obtidos se encontrarem na ordem de milissegundos, visto que materiais biol\u00f3gicos apresentam tempos de decaimento na ordem de nanossegundos. Dessa maneira os sistemas $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparados possuem potencial aplica\u00e7\u00e3o como marcadores luminescentes em sistemas biol\u00f3gicos (bioimageamento) ao utilizar-se resolu\u00e7\u00e3o temporal para

discriminar a luminescência dos componentes biológicos da emissão dos íons Eu^{3+} em si (DASARI et al., 2016).

Ao comparar-se os valores obtidos para os tempos de decaimento entre as diferentes amostras, constata-se uma redução em seu valor à medida em que se aumenta a concentração dos íons Eu^{3+} . Um dos fatores que pode explicar tal redução se deve ao aumento de processos de decaimento não-radiativo. De fato, elevando-se a concentração de íons lantanídeos pode ocorrer um aumento no processo de transferência de energia entre estes, eventualmente ocasionando relaxação não-radiativa devido a defeitos na rede (AUZEL; GOLDNER, 2001).

Uma vez que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é regida puramente por dipolo magnético e, portanto, sua probabilidade de transição independe do campo ligante, pode-se por meio dos espectros de emissão de Eu^{3+} calcular parâmetros importantes como tempo de decaimento radiativo e a eficiência quântica das amostras dopadas com Eu^{3+} sintetizadas. A probabilidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (A_{01}) é dada pela equação:

$$A_{01} = 3.1 \cdot 10^{-12} \gamma_{01}^3 n^3,$$

onde γ_{01} é o baricentro da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e n o índice de refração do meio.

A intensidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ (I_{0j}), por sua vez, é diretamente proporcional à área sob as bandas (S_{0j}), e diretamente dependente da probabilidade da transição (A_{0j}) e da população do estado emissor ${}^5\text{D}_0$ ($N_{({}^5\text{D}_0)}$):

$$I_{0j} = hc\gamma A_{0j} N_{({}^5\text{D}_0)} \equiv S_{0j},$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e γ o baricentro de uma dada transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$.

Para o íon Eu^{3+} , a probabilidade total das transições partindo do nível ${}^5\text{D}_0$ é definida como:

$$A_T = \sum_{j=0}^6 A_{0j} = \frac{A_{01} hc \gamma_{01}}{S_{01}} X \sum_{j=0}^6 \frac{S_{0j}}{hc \nu_{0j}}$$

Para o cálculo de A_T , consideramos os valores de A_{01} , A_{02} e A_{04} . A probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (A_{02}) pode ser definida como:

$$A_{02} = \frac{S_{02}\gamma_{01}A_{01}}{S_{01}\gamma_{02}},$$

onde S_{02} é a área integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, S_{01} a área integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e γ_{02} o baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Analogamente, a probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (A_{04}) é definida como:

$$A_{04} = \frac{S_{04}\gamma_{01}A_{01}}{S_{01}\gamma_{04}},$$

onde S_{04} é a área integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, S_{01} a área integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e γ_{04} o baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

A probabilidade da transição radiativa (A_T), por sua vez, é definida como a soma de A_{01} , A_{02} e A_{04} :

$$A_T = A_{01} + A_{02} + A_{04}$$

Pode-se, em seguida, calcular-se o tempo de decaimento radiativo (t_{rad}) como:

$$t_{rad} = \frac{1}{A_T}$$

A eficiência quântica (q) é definida como:

$$q = \frac{t_{exp}}{t_{rad}},$$

onde t_{exp} é o tempo de decaimento obtido experimentalmente (CARLOS et al., 2009; WERTS; JUKES; VERHOEVEN, 2002).

Na **Tabela 5** se encontram ilustrados os valores calculados da probabilidade de transição radiativa, tempo de decaimento radiativo e eficiência quântica das diferentes amostras de niobato de lantânio dopadas com Eu^{3+} mediante excitação em 394 nm. Para o presente trabalho o valor de índice de refração $n= 1,91$ foi adotado levando-se em consideração a matriz de niobato de lantânio (DING et al., 2018a, 2018b).

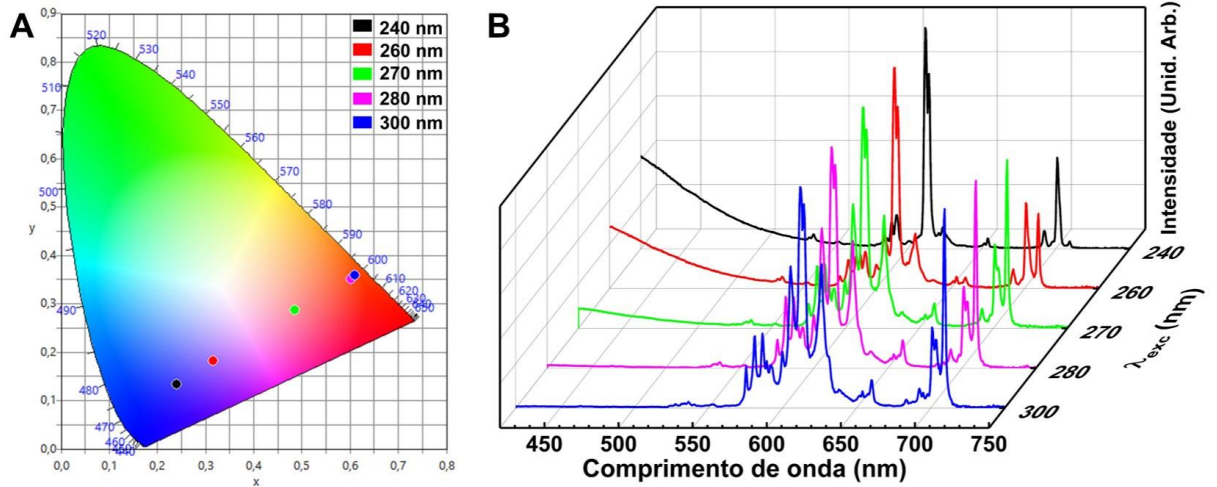
Tabela 5- Probabilidade de transição radiativa, tempo de decaimento radiativo e eficiência quântica para amostras de niobato de lantânio dopadas com Eu^{3+}

Amostra	$A_T(\text{s}^{-1})$	$t_{\text{rad}}(\text{ms})$	q (%)
LaNb_05EuT1100_2h	852	1,17	91
LaNb_3EuT1100_2h	782	1,28	70
LaNb_5EuT1100_2h	866	1,16	69
LaNb_10EuT1100_2h	794	1,23	63
LaNb_20EuT1100_2h	808	1,24	58

Fonte: Adaptado de (GRECCO MANFRÉ et al., 2022)

Constatam-se elevados valores obtidos para a eficiência quântica de todas as amostras de niobato de lantânio preparadas, especialmente para a amostra **LaNb_05EuT1100_2h**, em que observa-se um valor superior a 90%. Além disso, devido à presença de duas bandas de transferência de carga, a ocorrência de excitação seletiva e uma banda de emissão da matriz na região do azul, a amostra de menor concentração LaNb_05EuT1100_2h apresentou uma tunabilidade na cor da emissão abrangendo da região do azul ao vermelho, conforme ilustrado na **Figura 26**.

Figura 26- Tunabilidade de emissão para amostra **LaNb_05EuT1100_2h**



Fonte: Adaptado de (GRECCO MANFRÉ et al., 2022)

Levando-se em consideração o elevado valor de sua eficiência quântica, sua emissão na região do vermelho bem como a tunabilidade de sua cor de emissão mediante diferentes comprimentos de onda de excitação, tal amostra possui grande potencial de aplicação em sistemas de iluminação utilizando-se LEDs na região do ultravioleta e do azul.

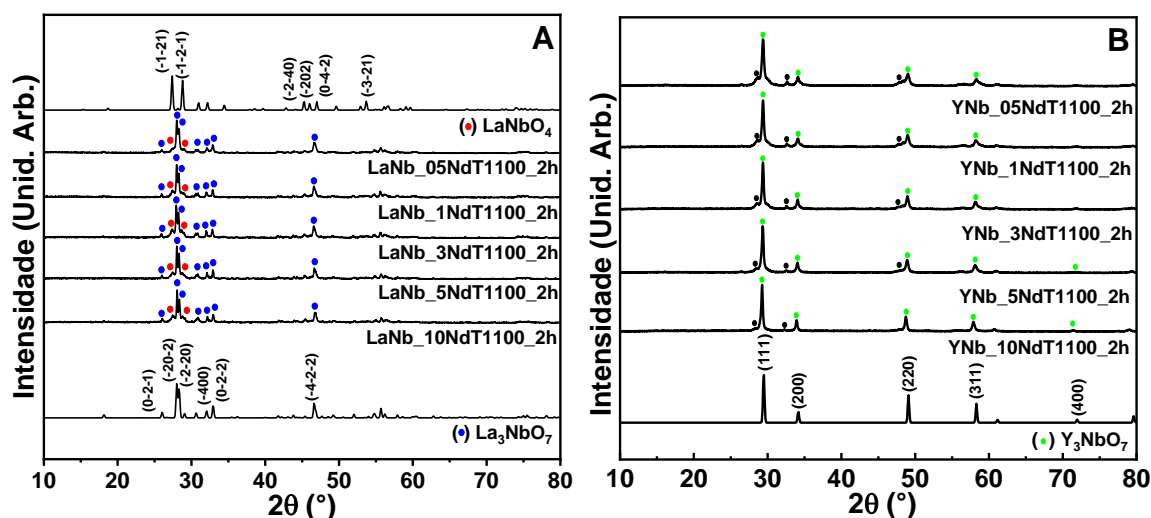
Com o aumento da concentração de Eu^{3+} nas amostras sintetizadas observa-se uma redução no valor obtido na eficiência quântica das amostras. Tal redução se deve exatamente ao aumento de processos de transferência de energia entre os íons lantanídeos seguidos de relaxação não-radiativa devido a defeitos na matriz. É importante salientar, no entanto, que mesmo adotando-se concentrações tão elevadas quanto 20% em mol de Eu^{3+} na matriz observam-se valores de eficiência quântica superiores a 50%, confirmando, portanto, a alta solubilidade de íons lantanídeos nesta matriz estudada.

Capítulo 2: Sistemas dopados com Nd³⁺

1) Caracterização Morfológica e Estrutural

A **Figura 27** apresenta os difratogramas de raios X para as diferentes amostras de niobato preparadas. Pode-se observar na **Figura 27a)** que as amostras de niobato de lantânio apresentaram uma mistura entre as fases La_3NbO_7 e a fase LaNbO_4 , de maneira similar ao observado para as amostras dopadas com Eu^{3+} . Pode-se inferir, portanto, que a escolha dos íons dopantes pouco influencia a estrutura cristalina obtida para esta metodologia sintética. Para as amostras de niobato de ítrio, por sua vez, observa-se a prevalência de formação da fase cristalina Y_3NbO_7 , com uma pequena formação secundária da fase cristalina M- YNbO_4 . Segundo a literatura, a formação secundária da fase M- YNbO_4 pode ser atribuída à decomposição de parte da fase Y_3NbO_7 em tratamentos térmicos superiores à $900\text{ }^\circ\text{C}$, levando à estabilização da fase YNbO_4 (TIAN; DOU; WU, 2020).

Figura 27- Difratogramas de raios X para diferentes amostras de niobato dopadas com Nd^{3+} sintetizadas: a) niobato de lantânio; b) niobato de ítrio

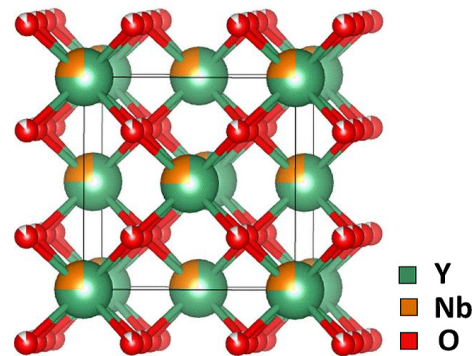


Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A fase cristalina Y_3NbO_7 possui em sua cela unitária uma estrutura cúbica de grupo espacial $Fm\ 3m$ com parâmetro de cela $a = 5,25\ \text{Å}$, sendo ilustrada na **Figura 28** (CAI; NINO, 2007; ROOKSBY; WHITE, 1964). Tal fase é descrita como similar a uma estrutura cúbica da fluorita com defeitos devido a vacâncias de oxigênio e a ocupação aleatória dos átomos de Y e Nb em sítios de simetria O_h (DOI; HARADA; HINATSU, 2009; LÓPEZ-CONESA et al., 2013;

SIQUEIRA et al., 2014). Observam-se diferenças para a estrutura cristalina da fase Y_3NbO_7 e a fase La_3NbO_7 , com a segunda fase possuindo uma estrutura ortorrômbica de grupo espacial $Pnma$. Tal diferença em sua organização estrutural se deve ao fato que íons terras raras de maior raio iônico, como La^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} , tendem a se cristalizar no grupo espacial $Pnma$, ao passo que íons terras raras de menor raio iônico, como o Y^{3+} , cristalizam-se no grupo espacial $Fm 3m$ (SIQUEIRA; DIAS, 2014).

Figura 28- Cella unitária para Y_3NbO_7



Fonte: Adaptado de (BORGES et al., 2022a; MOMMA; IZUMI, 2011)

Visando-se avaliar comparativamente a influência da escolha dos dopantes bem como sua concentração na matriz sobre sua estrutura cristalina, o tamanho de cristalito para as duas fases cristalinas formadas foi calculado pela equação de Scherrer, apresentada na **Equação 3** abaixo:

Equação 3- Equação de Scherrer

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Fonte: Adaptado de (MCGEHEE; RENAULT, 1972)

Onde k é a constante de Scherrer dependente da morfologia dos cristais, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β o valor da largura integrada e θ o ângulo em radianos (MCGEHEE; RENAULT, 1972). Considerando-se uma morfologia esférica dos cristalitos, adotou-se o valor de $k= 0,9$, e o valor de $1,5406 \text{ \AA}$ ($k\alpha$ do cobre) e realizou-se uma média dos valores obtidos para os planos cristalinos (202) e (220) para a fase La_3NbO_7 e

utilizando-se os planos (021) e (22-1), sendo o tamanho encontrado para as diferentes amostras ilustrado na **Tabela 6**. Foi realizada uma deconvolução dos picos de difração para se obter a largura a meia altura referente a cada um dos planos. O valor obtido para as amostras dopadas com Nd^{3+} , tem-se pouca variação no tamanho de cristalito para a faixa de 0,5 a 3% de Nd^{3+} na matriz. No entanto, a partir da concentração de 5%, tem-se um ligeiro aumento para o tamanho de cristalito obtido.

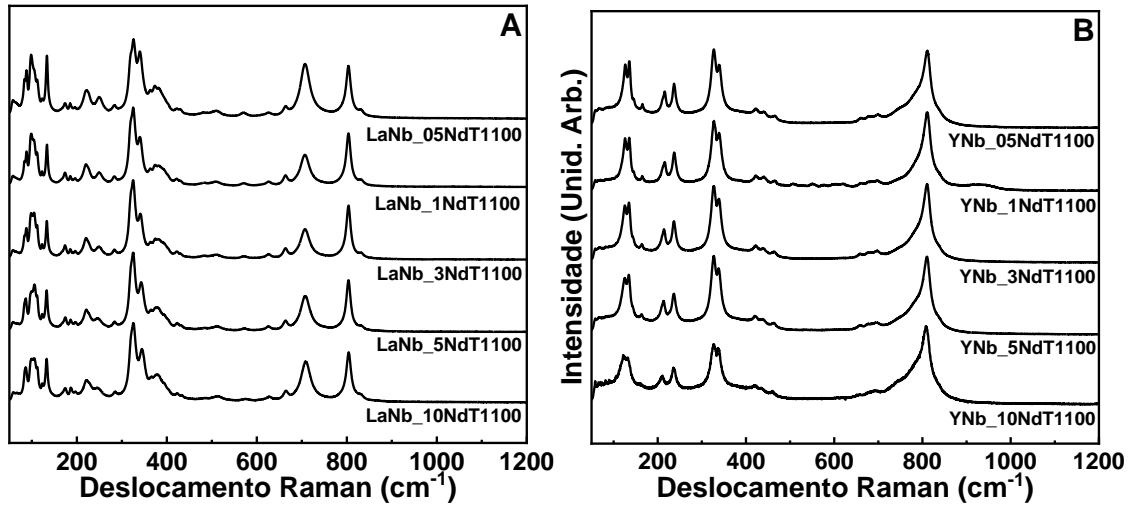
Tabela 6- Tamanho de cristalito médio para diferentes amostras de niobato de lantânio

Amostra	La_3NbO_7 (nm)
LaNb_0,5NdT1100_2h	74
LaNb_1NdT1100_2h	81
LaNb_3NdT1100_2h	79
LaNb_5NdT1100_2h	88
LaNb_10NdT1100_2h	86

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A **Figura 29** apresenta os espectros de espalhamento Raman para as amostras de niobato de dopadas com Nd^{3+} . Em ambos os sistemas trabalhados podem-se observar bandas em 325, 423, e 805 cm^{-1} . A banda em 325 cm^{-1} é atribuída à deformação simétrica de tetraedros NbO_4^{3-} . Quanto à banda em 423 cm^{-1} , esta é atribuída à deformação assimétrica de tetraedros NbO_4^{3-} . Finalmente, a banda em 805 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico de ligações Nb-O em tetraedros NbO_4^{3-} . (DO NASCIMENTO et al., 2016). Na **Figura 29a** observam-se ainda modos vibracionais específicos para a fase cristalina La_3NbO_7 em 378 e 708 cm^{-1} que se encontram atribuídos aos modos vibracionais de octaedros NbO_6 na matriz La_3NbO_7 (ABE et al., 2006; BRUNCKOVÁ et al., 2014).

Figura 29- Espectros de espalhamento Raman para amostras de niobato de lantânio (A) e niobato de ítrio (B) dopadas com Nd^{3+}

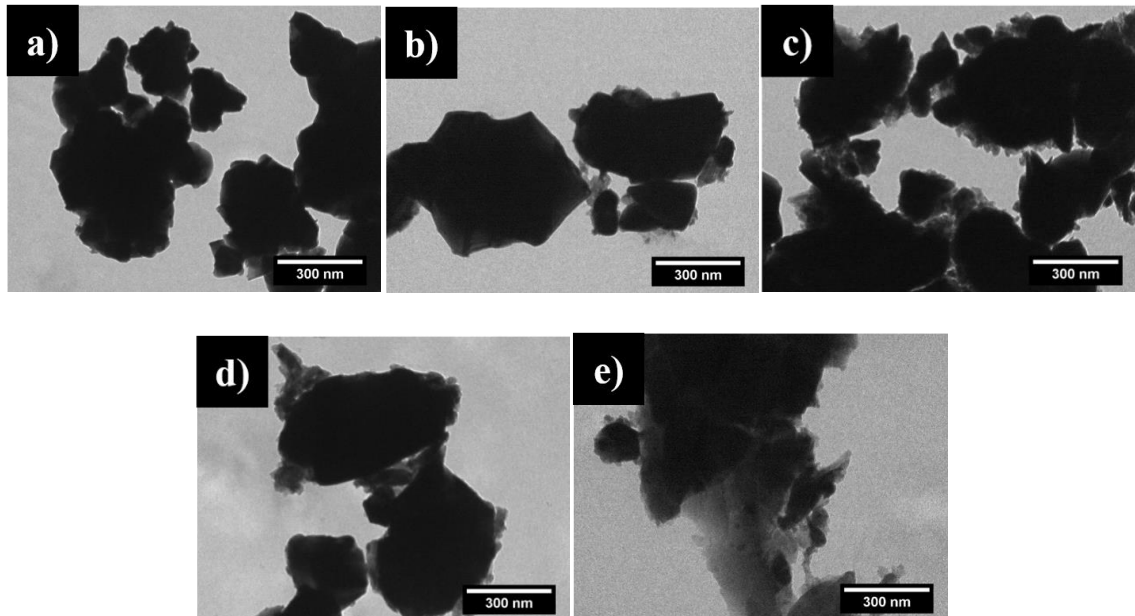


Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Ao se comparar os espectros de espalhamento Raman para os sistemas de niobato de lantânio na **Figura 29a** e os sistemas de niobato de ítrio na **Figura 29b** observam-se diferenças como um menor número de modos vibracionais observados para as amostras de niobato de ítrio. Tal diferença se deve exatamente ao fato de as amostras sintetizadas de niobato de lantânio constituírem-se de uma mistura entre as fases La_3NbO_7 e a fase LaNbO_4 conforme observado em seus difratogramas de raios X na **Figura 27a**), observando-se, portanto, os modos vibracionais de ambas as fases cristalinas, ao passo que, conforme observado na **Figura 27b**, tem-se prevalentemente a formação da fase Y_3NbO_7 para as amostras de niobato de ítrio, observando-se, portanto, os modos vibracionais atribuídos a esta fase cristalina.

A **Figura 30** apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão sob uma magnificação de 100.000 vezes dos diferentes materiais sintetizados. Nelas pode-se observar a morfologia obtida para os materiais com diferentes composições e composições de lantanídeos como dopantes.

Figura 30- Micrografias de amostras de niobato de lantânio obtidas por microscopia eletrônica de transmissão: a) LaNb_05NdT1100; b) LaNb_1NdT1100; c) LaNb_3NdT1100; d) LaNb_5NdT1100; e) LaNb_10NdT1100



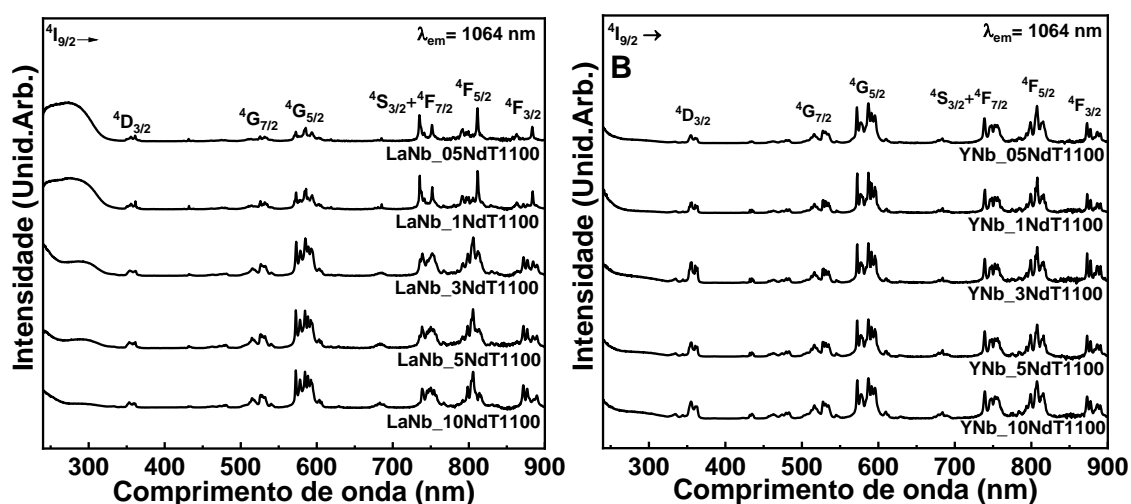
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Pode-se constatar que, para todas as amostras, têm-se sistemas aglomerados sem forma definida, cujas dimensões variam na ordem de centenas de nanômetros. Tal morfologia pode ser explicada elevada taxa de hidrólise e condensação do etóxido de nióbio em contato com o meio reacional basificado. Além disso, é importante salientar que a concentração de lantanídeos adotada nas diferentes matrizes não apresentou impacto sobre a morfologia dos sistemas obtidos.

2) Propriedades Luminescentes

A **Figura 31** ilustra os espectros de excitação das amostras de niobato dopadas com Nd^{3+} fixando-se a emissão em 1064 nm (transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do íon Nd^{3+}). Neles podem-se observar as principais transições atribuídas ao íon Nd^{3+} , além de bandas alargadas na região abaixo de 300 nm.

Figura 31- Espectros de excitação de amostras de niobato de lantânio dopadas com Nd^{3+} fixando-se a emissão na transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do íon Nd^{3+}



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

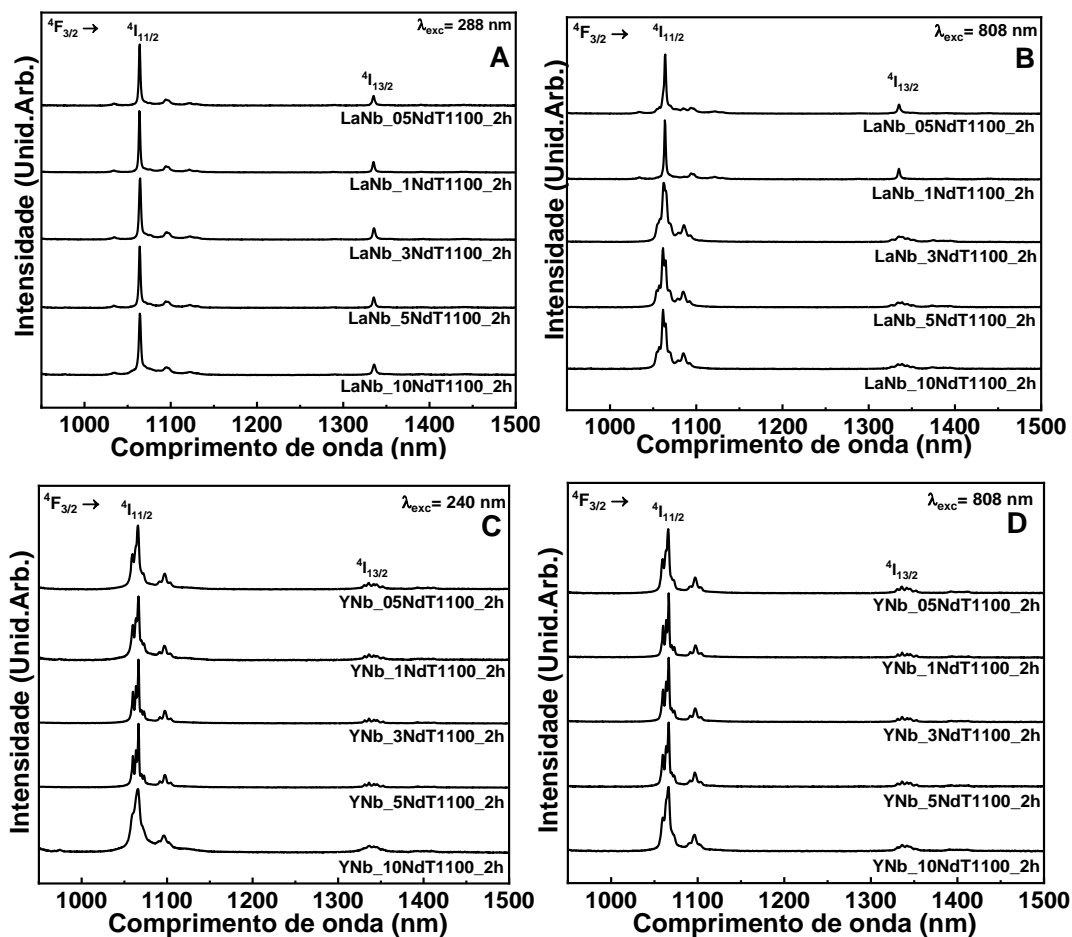
Conforme explicado previamente para as amostras dopadas com Eu^{3+} , as amostras de niobato de lantânio ilustradas na **Figura 31a** possuem uma banda em aproximadamente 288 nm atribuída à transferência de carga $\text{O}^{2-} - \text{Nd}^{3+}$ de grupos NbO_7^{6-} na matriz La_3NbO_7 (FRANCIS et al., 2012), ao passo que a banda na região de 240 nm é atribuída à transferência de carga $\text{O}^{2-} - \text{Nd}^{3+}$ de grupos NbO_4^{3-} da matriz LaNbO_4 . Para as amostras de niobato de ítrio ilustradas na **Figura 31b**, por sua vez, observa-se apenas uma banda abaixo de 240 nm que pode ser atribuída à transferência de carga $\text{O}^{2-} - \text{Nd}^{3+}$ entre os orbitais 2p preenchidos de O^{2-} para os orbitais 4f parcialmente preenchidos dos íons Nd^{3+} (BORGES et al., 2022b; GÉRARD et al., 1994).

Para as menores concentrações das amostras de niobato de lantânio (0,5 e 1% de Nd^{3+}), pode-se observar uma banda alargada na região abaixo de 300 nm composta pela contribuição das duas bandas de transferência de carga. A partir da concentração de 3% de Nd^{3+} na matriz, no entanto tem-se uma redução na intensidade destas bandas ante às transições infraconfiguracionais f-f. Isto, aliado ainda a mudanças no número de componentes Stark, especialmente nas transições ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ e ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ que tornam-se mais alargadas, revela a distribuição dos íons Nd^{3+} em diferentes sítios de simetria na matriz, com o aumento na concentração dos íons lantanídeos.

Para as amostras de niobato de ítrio, por sua vez, observa-se que não há mudança no perfil espectral apresentado para esta faixa de concentração de dopantes estudada, o que indica a ocupação de sítios de simetria similares para todas as amostras de niobato de ítrio.

A **Figura 32** apresenta os espectros de emissão na região do infravermelho próximo das amostras de niobato de lantânio dopadas com Nd^{3+} realizando-se a excitação em diferentes comprimentos de onda. Neles podem-se observar duas transições em 1064 e 1336 nm, atribuídas, respectivamente, às transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do íon Nd^{3+} .

Figura 32- Espectro de emissão na região do infravermelho próximo de amostras de niobato de lantânio dopadas com Nd^{3+} mediante excitação em diferentes comprimentos de onda: a) 240 nm; b) 288 nm; c) 808 nm



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

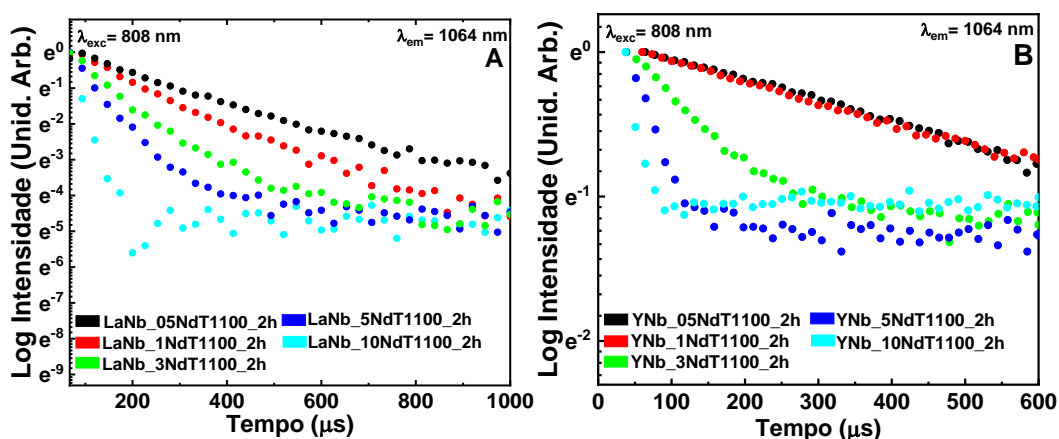
Para todas as amostras observa-se que intensidade relativa da emissão ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ante à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ é muito maior, sendo, portanto, sua emissão predominante. A elevada intensidade da emissão em 1064 nm não apenas possibilita a utilização dos materiais desenvolvidos na confecção de lasers do estado sólido como também favorece sua utilização como ferramentas de bioimageamento, uma vez que tal emissão se encontra na segunda janela de transparência biológica. Além disso, o fato de se obter uma elevada intensidade de tal emissão excitando-se em 808 nm permite não apenas aplicações biológicas em maior profundidade, como também se tem um baixo aquecimento do material biológico, uma vez que

a absorção da água no comprimento de onda de 808 nm é muito menor quando comparado à excitação em 980 nm (WANG et al., 2013).

Ao se comparar o perfil espectral obtido para as diferentes amostras mediante excitação em 288 nm na **Figura 32a**, observa-se que estes são muito similares entre si mesmo aumentando-se a concentração de íons Nd^{3+} na matriz, indicando a ocupação de sítios de simetria similares. Observando-se ainda o perfil espectral das amostras na **Figura 32b** com até 1% de Nd^{3+} em sua composição sob excitação em 808 nm, constata-se o mesmo perfil mediante a excitação em 288 nm, revelando, portanto, a ausência de excitação seletiva. No entanto, para as amostras com dopagem superior a 1%, observa-se uma mudança no perfil espectral mediante excitação em 808 nm, especialmente o alargamento da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, evidenciando tanto a ocupação de ao menos um novo sítio de simetria e a ocorrência de excitação seletiva a partir da concentração de 3% de Nd^{3+} na matriz. Por sua vez, ao se observar o perfil espectral para as amostras de niobato de ítrio mediante a excitação tanto em 240 quanto em 808 nm (**Figura 32c e d**) não se constata mudanças no perfil espectral seja devido a diferentes comprimentos de onda de excitação quanto aumento da concentração de dopantes. Dessa maneira, pode-se inferir que, para estes sistemas não se observou a ocorrência de excitação seletiva nem a ocupação de diferentes sítios de simetria com o aumento da concentração, encontrando-se em concordância com o observado para seu espectro de excitação na **Figura 31**.

Visando-se avaliar o impacto do aumento da concentração de íons Nd^{3+} na matriz, foram realizadas medidas de tempo de decaimento do estado excitado ${}^4\text{F}_{3/2}$ realizando-se a excitação em 808 nm (transição ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$) e medindo-se a intensidade da emissão ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ em função do tempo, sendo as curvas de decaimento obtidas ilustradas na **Figura 33**.

Figura 33 – Curvas de decaimento de estado excitado $^4F_{3/2}$ (Nd^{3+}) para amostras de niobato de lantânio mediante excitação em 808 nm



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

As curvas de decaimento revelam uma redução no tempo de decaimento com o aumento da concentração de íons Nd^{3+} na matriz. Além disso, observa-se um comportamento não monoexponencial, indicando, portanto, a presença de mais de um sítio de simetria em que os íons Nd^{3+} se encontram alocados para todas as amostras.

O tempo de decaimento médio do estado excitado $^4F_{3/2}$ para as amostras estudadas foi determinado por meio da **Equação 2**, sendo os valores encontrados ilustrados na **Tabela 7**. Deve-se ressaltar que tempos de decaimento inferiores a 40 μs foram desconsiderados, visto que este é o valor mínimo para o pulso de excitação da lâmpada de Xe utilizada.

Tabela 7- Tempo de decaimento médio do estado excitado $^4F_{3/2}$ encontrado para amostras dopadas com Nd^{3+}

Amostra	Tempo de decaimento médio (μs)
LaNb_05NdT1100_2h	212
LaNb_1NdT1100_2h	165
LaNb_3NdT1100_2h	88
LaNb_5NdT1100_2h	59
LaNb_10NdT1100_2h	-
YNb_05NdT1100_2h	188
YNb_1NdT1100_2h	160
YNb_3NdT1100_2h	47
YNb_5NdT1100_2h	41
YNb_10NdT1100_2h	-

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Pode-se observar que, com o aumento da concentração dos íons Nd^{3+} na matriz, tem-se uma redução no tempo de decaimento, indicando, portanto, processos de supressão da luminescência. Dentre os prováveis mecanismos de supressão, destaca-se a formação de *clusters* dos íons, levando a sucessivos processos de transferência de energia entre os íons lantanídeos dopantes culminando em uma relaxação não radiativa devido a defeitos encontrados na rede cristalina (AUZEL; GOLDNER, 2001).

Visando-se determinar a concentração de supressão para as diferentes amostras dopadas com Nd^{3+} , ou seja, a concentração em que o tempo de decaimento observado equivale a metade do tempo de decaimento radiativo, aplicou-se o ajuste sigmoidal apresentado **Equação 3**:

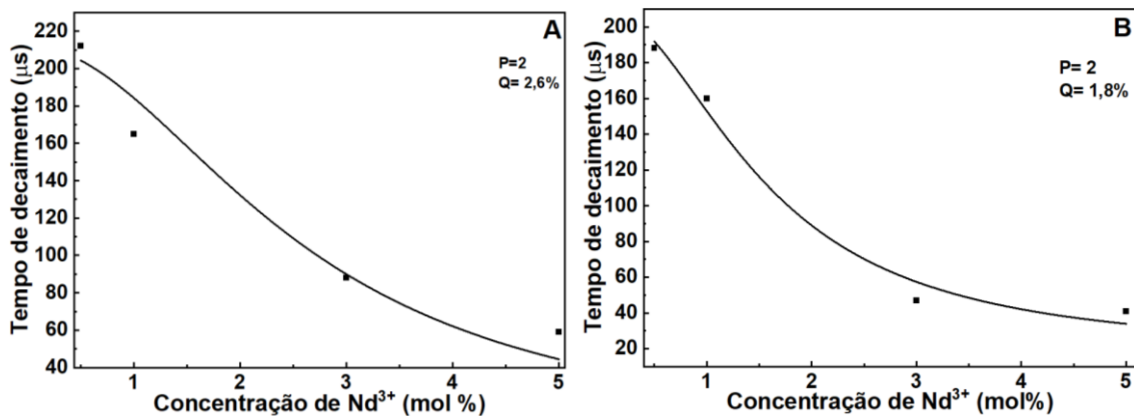
Equação 4- Tempo de decaimento em função de concentração de dopantes

$$\tau_{obs} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{r}{Q}\right)^P}$$

Fonte: Adaptado de (ORIGNAC et al., 1998)

Onde τ_{obs} é o tempo de decaimento experimental, τ_0 o tempo de vida radiativo, r a concentração do dopante, Q a concentração de supressão e P um parâmetro fenomenológico (ORIGNAC et al., 1998). O ajuste sigmoidal realizado bem como a concentração de supressão Q para as amostras dopadas com Nd^{3+} encontrada são ilustrados na **Figura 34** abaixo.

Figura 34- Tempo de decaimento em função da concentração de Nd^{3+} : a) Niobato de lantânio; b) Niobato de ítrio



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Para as amostras de niobato de lantânio estudadas observou-se um valor de concentração de supressão de 2,6%, ao passo que as amostras de niobato de ítrio apresentaram um valor de concentração de supressão de 1,8%. A princípio, constata-se que a concentração de supressão para as amostras dopadas com Nd^{3+} é inferior em comparação às amostras dopadas com Eu^{3+} , onde não se atingiu uma concentração de supressão mesmo em concentrações tão elevadas quanto 20% de Eu^{3+} . No entanto, é importante salientar que, para sistemas dopados com Nd^{3+} tem-se uma maior supressão da luminescência em função do aumento da concentração devido à maior ocorrência de relaxação cruzada entre os íons Nd^{3+} (KUMAR et al., 2007;

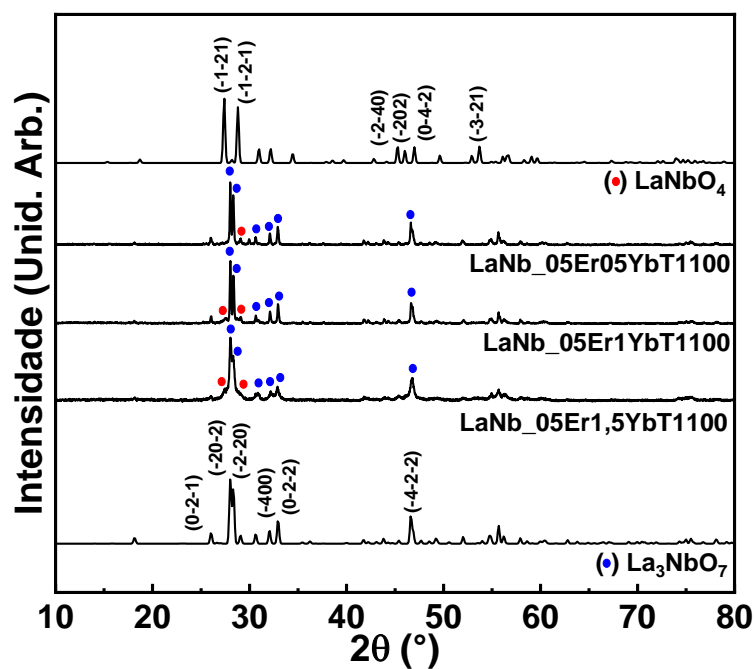
SIDEBOTTOM et al., 1997). Além disso, observa-se que os valores obtidos para as amostras sintetizadas no presente trabalho, especialmente os sistemas de niobato de lantânio, se mostra comparável a outros materiais à base de óxidos encontrados na literatura, tais como vidros à base de telureto de zinco (Q=3%) e boratos de ítrio (Q= 2,5%) (CÂMARA et al., 2021; MAIA et al., 2019), confirmando, portanto, a elevada solubilidade de íons Nd^{3+} para estas amostras e tornando-as promissoras para aplicações futuras em lasers do estado sólido e bioimageamento.

Capítulo 3: Sistemas de niobato de lantânio codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

1) Propriedades Morfológicas e Estruturais

Na **Figura 35** se encontram ilustrados os difratogramas de raios X para as amostras de niobato de lantânio codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Neles pode-se observar que, de maneira similar ao observado para as amostras dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+} , os sistemas codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresentaram uma mistura entre as fases La_3NbO_7 ortorrômbica e a fase LaNbO_4 monoclinica, porém predominantemente a fase La_3NbO_7 ortorrômbica. Dessa maneira, constata-se que não se observaram mudanças significativas na proporção entre as fases cristalinas obtidas em função da concentração e dos diferentes dopantes utilizados no presente trabalho.

Figura 35- Difratogramas de raios X para amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

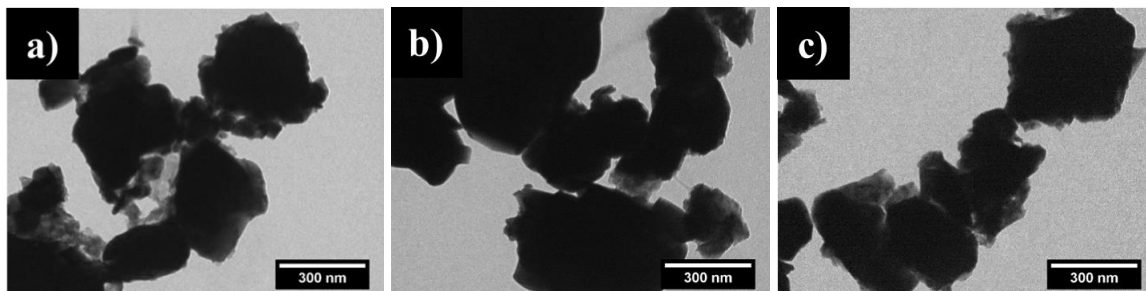


Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Na **Figura 36** se encontram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para as amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Pode-se observar que, de maneira similar às amostras dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+} , têm-se a formação de sistemas aglomerados nanoparticulados com dimensões na ordem de centenas de nanômetros.

Confirma-se, portanto, que para todos os sistemas preparados a escolha bem como a concentração dos dopantes não afetou a morfologia dos materiais obtidos.

Figura 36- Micrografias de amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ obtidas por microscopia eletrônica de transmissão

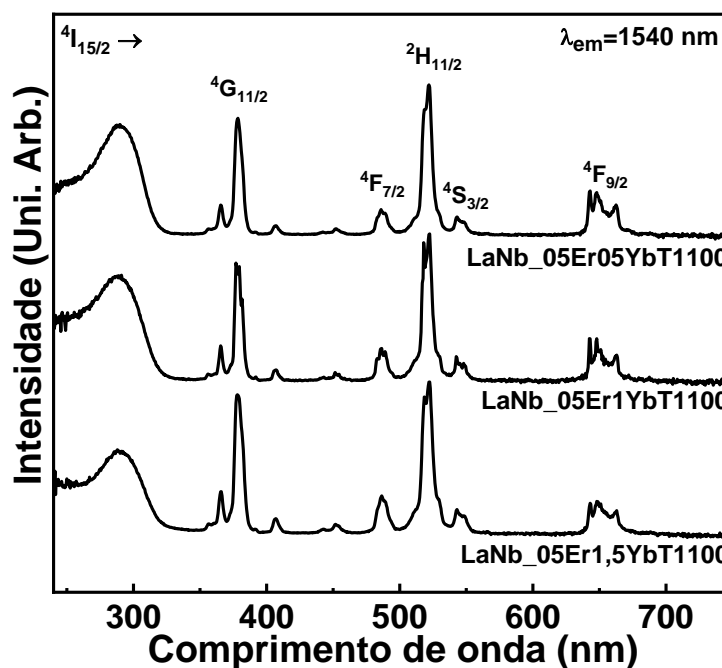


Fonte: Autor (M. G. Manfré)

2) Propriedades luminescentes

A **Figura 37** apresenta os espectros de excitação das amostras codopadas com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ fixando-se a emissão em 1540 nm (transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ para o íon Er^{3+}). Neles podem ser observadas as transições atribuídas ao íon Er^{3+} bem como duas bandas de absorção da matriz abaixo de 240 nm e em aproximadamente 288 nm, conforme observadas anteriormente para as amostras dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+} . Além disso, não se observam mudanças no perfil espectral entre as diferentes, sendo um indício de que, para esta faixa de concentração, tem-se a ocupação de sítios de simetria similares pelos íons dopantes.

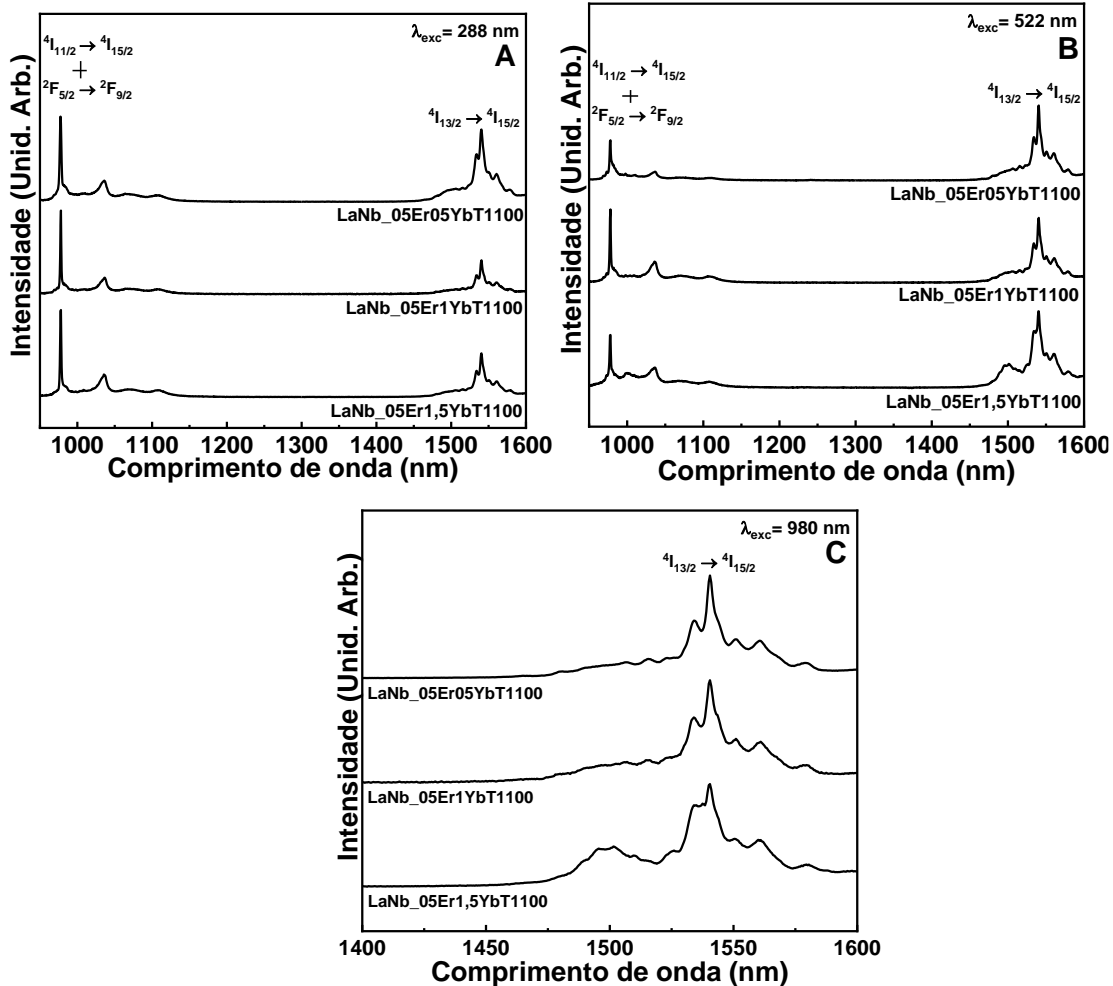
Figura 37- Espectros de excitação de amostras de niobato de lantânio codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} fixando-se a emissão em 1540 nm



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A **Figura 38** apresenta os espectros de emissão na região do infravermelho próximo das amostras codopadas com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ realizando-se a excitação em diferentes comprimentos de onda: 289 nm (banda de transferência de carga da matriz), 522 nm (transição $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ para o íon Er^{3+}) e 980 nm (transição $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{9/2}$ para o íon Yb^{3+}). Neles podem-se observar duas principais regiões de emissão em 980 e 1540 nm.

Figura 38- Espectros de emissão na região do infravermelho próximo de amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ realizando-se a excitação em diferentes comprimentos de onda: a) 288 nm; b) 522 nm; c) 980 nm



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A região em 980 nm se deve tanto à transição $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} quanto à transição $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{9/2}$ do íon Yb^{3+} , ao passo que a banda alargada em 1540 nm se deve apenas à transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} .

Ao se comparar o perfil espectral obtido para todas as amostras realizando-se a excitação na banda de transferência de carga, constata-se uma maior intensidade relativa das bandas em 980 nm ante à banda em 1540 nm quando comparadas à excitação realizada na transição do íon Er^{3+} . Tal fato pode ser explicado por uma eficiente transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ favorecendo a emissão em 980 nm mediante excitação na matriz ante ao processo de transferência de energia

dos íons Er^{3+} para os íons Yb^{3+} excitando-se nas transições intraconfiguracionais do íon Er^{3+} , apesar desta transferência não ser negligenciável.

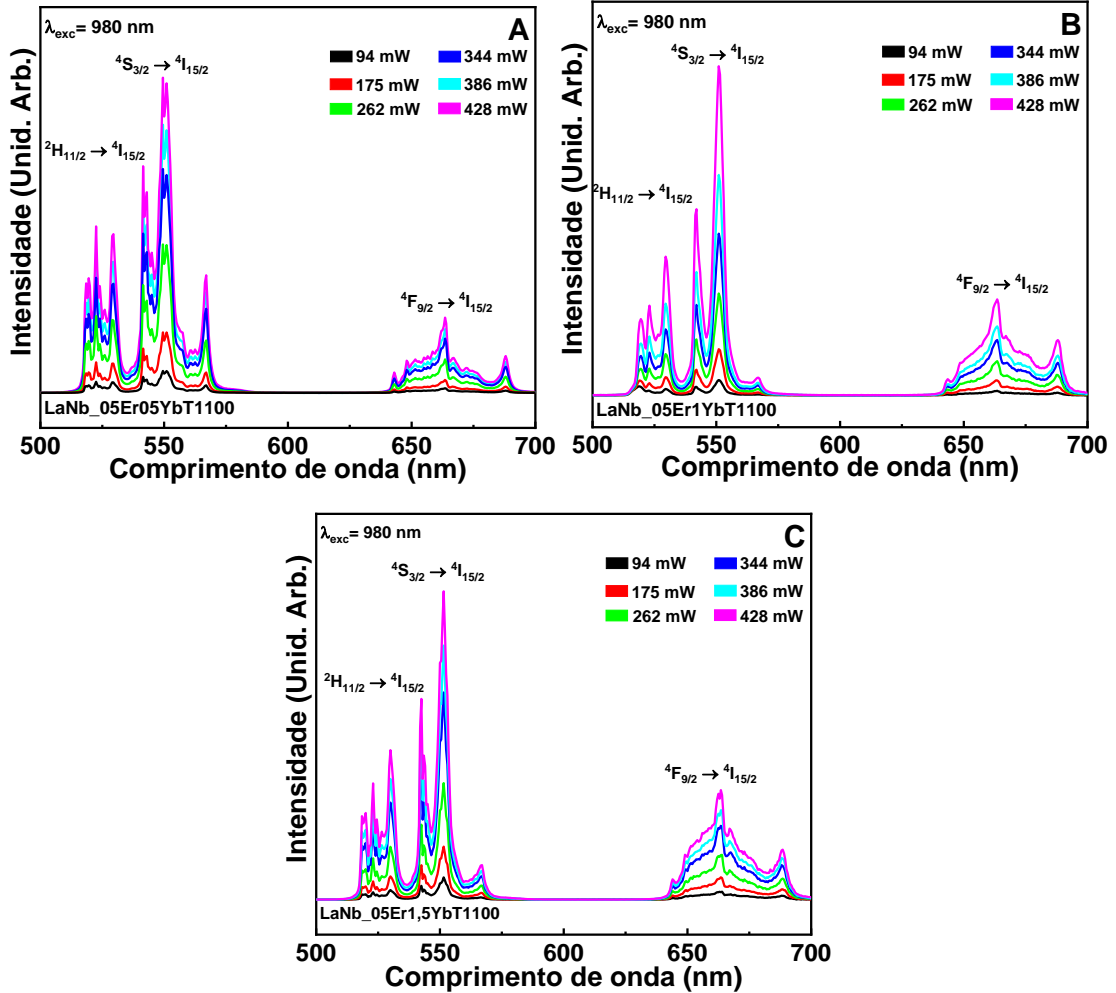
Comparando-se o perfil espectral apresentado para a transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ entre as diferentes amostras, observa-se que, para as concentrações de Yb^{3+} de até 1% na matriz tem-se o mesmo número de componentes Stark independentemente de a excitação se dar pela matriz, pelos íons Er^{3+} ou pelos íons Yb^{3+} . No entanto, para a amostra dopada com 1,5% de Yb^{3+} , podem-se observar mudanças como um menor número de componentes Stark e bandas mais alargadas ao se realizar a excitação nas transições intraconfiguracionais f-f. Pode-se concluir, portanto, para esta amostra a ocorrência de excitação seletiva e ao menos dois sítios de simetria na qual os íons Er^{3+} se encontram alocados.

A emissão observada na **Figura 37c)** pode ser explicada por uma transferência de energia dos íons Yb^{3+} a partir do nível ${}^2\text{F}_{9/2}$ para os íons Er^{3+} , levando à população do nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ que, em seguida, decai não radiativamente para o nível ${}^4\text{I}_{13/2}$ com a sucessiva emissão em 1550 nm. Uma vez que os níveis ${}^2\text{F}_{9/2}$ e ${}^4\text{I}_{11/2}$ são praticamente ressonantes, tem-se uma eficiente transferência de energia entre estes íons, o que é evidenciado na elevada intensidade da emissão obtida em 1550 nm. Tal propriedade apresentada pode ser amplamente explorada nas amostras pela possibilidade de se realizar a excitação na primeira janela de transparência biológica realizando-se o bioimageamento em seguida através da emissão na segunda janela de transparência biológica (VENKATACHALAM et al., 2012). Levando-se em consideração o fenômeno de conversão ascendente de energia na região do visível, pode-se obter, portanto, uma plataforma multifuncional que permite simultaneamente o bioimageamento como a terapia fotodinâmica.

A **Figura 39** ilustra os espectros de conversão ascendente de energia utilizando-se como fonte de excitação um laser de 980 nm variando-se a potência de excitação para as amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Para todas as amostras foram observadas duas transições na região do verde em 525 e 545 nm e uma transição correspondente à região do vermelho em 660 nm, sendo as emissões na região do verde mais intensas ante à emissão no vermelho para todas as amostras. Além disso, constata-se que, como o aumento da concentração de Yb^{3+} na matriz, tem-se um aumento na intensidade da emissão na região do vermelho.

Figura 39- Espectros de emissão na região do visível mediante excitação em 980 nm para as amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (conversão ascendente de energia):

a) $\text{LaNb}_{0.05}\text{Er}_{0.05}\text{YbT1100}$; b) $\text{LaNb}_{0.05}\text{Er}_{0.1}\text{YbT1100}$; c) $\text{LaNb}_{0.05}\text{Er}_{0.15}\text{YbT1100}$



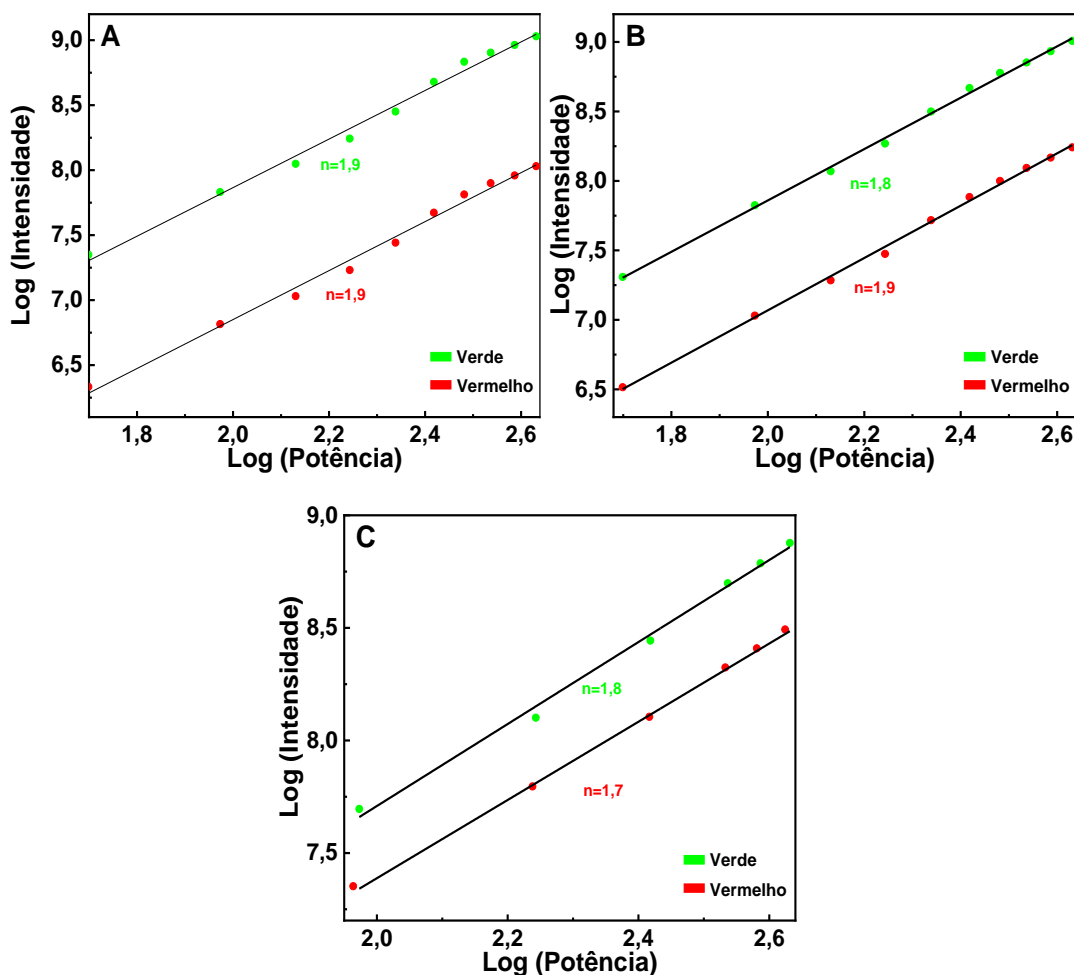
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

As bandas na região do verde em 525 e 545 nm correspondem, respectivamente, à transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ para o íon Er^{3+} . A transição em 660 nm, por sua vez, é atribuída à transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. O fato das amostras possuírem emissões na região do visível mediante a excitação no infravermelho próximo possibilita sua aplicação como marcadores luminescentes em sistemas biológicos bem como fotossensibilizadores para terapia fotodinâmica, uma vez que a radiação infravermelho possui maior penetrabilidade no tecido biológico ante à radiação visível (LIU et al., 2012). Além disso, a elevada intensidade de ambas as emissões na região do verde tornam os sistemas promissores para a aplicação como

nanotermômetros, uma vez que tais transições são termicamente acopladas e, portanto, a relação entre suas intensidades é dependente da temperatura local do sistema (BRITES et al., 2016).

De modo a elucidar-se os mecanismos envolvidos na conversão ascendente de energia para os materiais estudados, calculou-se a intensidade das emissões (I) em função da potência da fonte de excitação (P) em gráficos log-log de modo a determinar o número de fótons (n) envolvidos no processo de conversão ascendente de energia por meio de uma lei de potência $I \propto P^n$ (POLLNAU et al., 2000). Os resultados obtidos para a região do verde e do vermelho se encontram ilustrados na **Figura 40**.

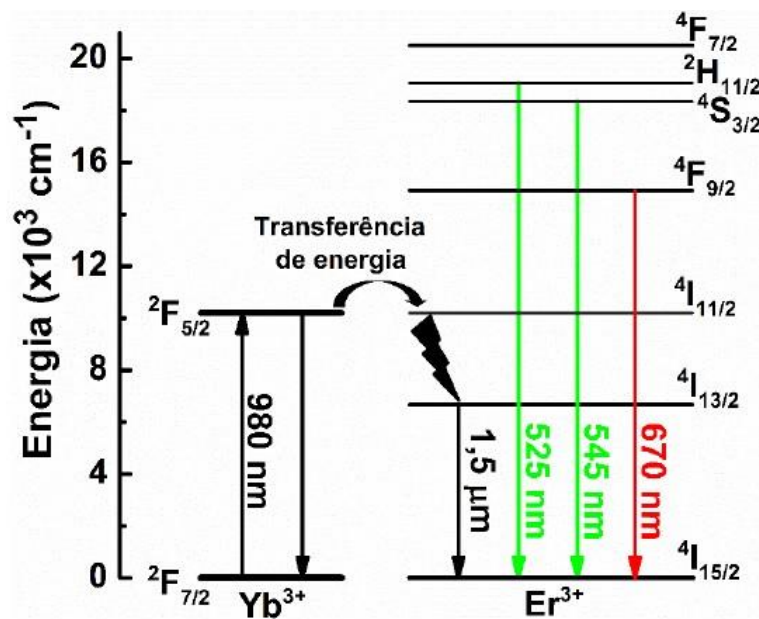
Figura 40- Lei de potência para amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: a) $\text{LaNb}_{0.05}\text{Er}_{0.05}\text{YbT1100}$; b) $\text{LaNb}_{0.05}\text{Er}_{1}\text{YbT1100}$; c) $\text{LaNb}_{0.05}\text{Er}_{1.5}\text{YbT1100}$



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Para todas as amostras, tanto na região do verde quanto na região do vermelho, foram obtidos valores de n próximos a 2, o que indica, portanto, a prevalência do mecanismo de conversão ascendente de energia por transferência de energia. Uma vez que a seção de choque para absorção de fótons na região de 980 dos íons Yb^{3+} é maior que os íons Er^{3+} , pode-se concluir que o mecanismo predominante para as amostras estudadas consiste na transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} , conforme ilustrado na **Figura 41**.

Figura 41- Mecanismo de conversão ascendente de energia por transferência de energia (ETU) entre íons Er^{3+} e Yb^{3+}



Fonte: Adaptado de (CAIXETA, 2022; DIEKE, 1968)

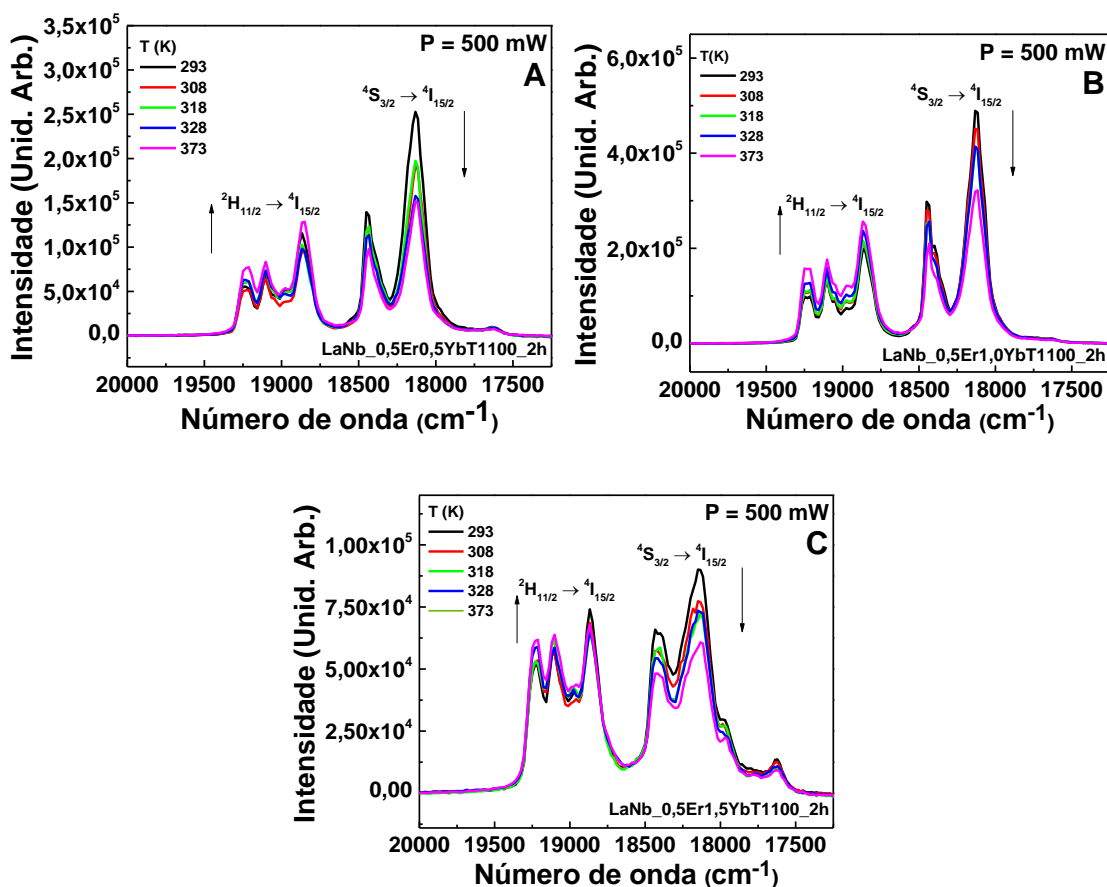
As transições $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ e $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ se caracterizam como transições termicamente acopladas, ou seja, a população de seus níveis emissores (e, conseqüentemente, a intensidade de suas emissões) pode ser definida por meio de um modelo de equilíbrio térmico de Boltzmann:

$$N_2 = N_1 \left(\frac{g_2}{g_1} \right) e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B T} \right)},$$

Visando-se avaliar a potencial aplicação das amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em nanotermometria foram realizados espectros de emissão na região de 500 a 600 nm mediante excitação em 980 nm (*upconversion*) em diferentes temperaturas observando-se mudanças no perfil espectral na região de 500 a 600 nm, conforme ilustrado na **Figura 42**. Neles pode-se

observar o aumento da intensidade da emissão ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em comparação à emissão ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ para todas as amostras.

Figura 42- Conversão ascendente de energia em para amostras codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} em diferentes temperaturas: a) **LaNb_0,5Er0,5YbT1100_2h**; b) **LaNb_0,5Er1,0YbT1100_2h**; c) **LaNb_0,5Er1,5YbT1100_2h**



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Com o aumento da temperatura local, tem-se um aumento da população do nível eletrônico de maior energia ${}^2H_{11/2}$ em comparação ao nível ${}^4S_{3/2}$, uma vez que estes seguem uma distribuição de Boltzmann. Como consequência, tem-se um aumento da intensidade da emissão a partir do nível ${}^2H_{11/2}$ ante à emissão a partir do nível ${}^4S_{3/2}$, o que explica, portanto, o comportamento observado para os espectros obtidos na **Figura 42**.

A razão entre a intensidade das transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ é conhecida como o parâmetro termométrico (Δ), cuja dependência com a temperatura pode ser definida por meio da equação:

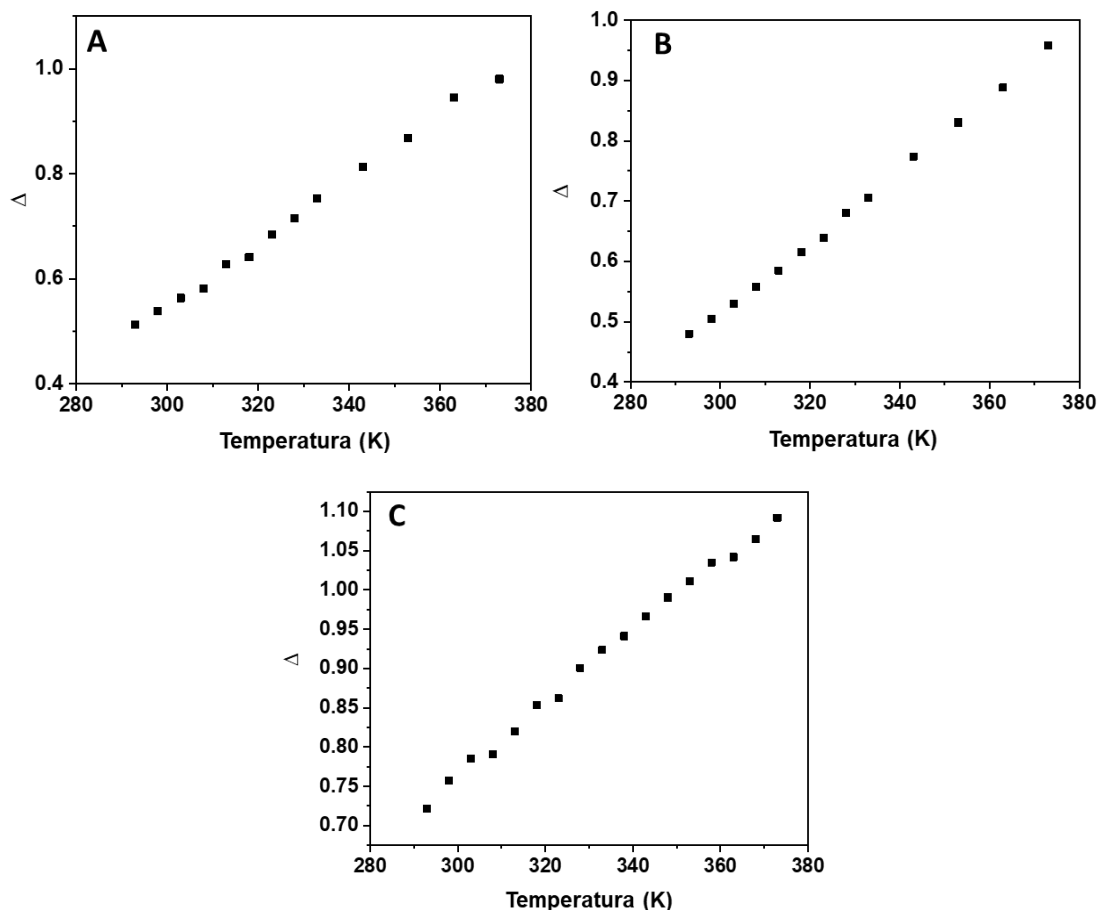
Equação 5- Parâmetro termométrico

$$\Delta = \frac{I_H}{I_S} = B e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)}$$

Fonte: (BRITES et al., 2013)

Onde I_H é a intensidade da transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, I_S a intensidade da transição ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, B uma constante dependente da degenerescência dos níveis emissores, taxa de emissão espontânea e a razão de desdobramento das transições relativas ao estado fundamental; ΔE a diferença de energia entre os níveis emissores ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$ para uma dada matriz e T a temperatura local (BRITES et al., 2013). Os valores do parâmetro termométrico foram calculados experimentalmente por meio da razão das áreas entre as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ para cada temperatura, sendo o resultado obtido ilustrado na **Figura 43**.

Figura 43- Parâmetro termométrico em função da temperatura: a) **LaNb_{0,5}Er_{0,5}YbT1100_2h**; b) **LaNb_{0,5}Er_{1,0}YbT1100_2h**; c) **LaNb_{0,5}Er_{1,5}YbT1100_2h**



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Observa-se um comportamento linear para o parâmetro termométrico para todas as amostras em função da temperatura. Desta maneira, uma vez que todas as amostras seguem um comportamento bem definido por meio de uma equação que permite a obtenção da temperatura absoluta por meio de um parâmetro experimental (Δ) sem a necessidade prévia de uma calibração, pode-se concluir que os sistemas sintetizados podem ser classificados como nanotermômetros primários (BRITES et al., 2016).

De modo a elucidar mais claramente a performance dos nanotermômetros sintetizados, avaliou-se a sensibilidade térmica relativa (S_R) e das amostras sintetizadas: a sensibilidade

térmica relativa avalia a variação percentual do parâmetro termométrico (Δ) quando a temperatura (T) aumenta 1K. Ela pode ser descrita pela equação:

Equação 6- Sensibilidade térmica relativa

$$S_R = \frac{\Delta E}{k_B T^2}$$

O valor de ΔE para cada amostra foi determinado calculando-se, primeiramente, o baricentro das transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. O baricentro de uma dada transição eletrônica E pode ser definido como uma média ponderada da posição x de cada n componente Stark, conforme ilustrado na **Equação 7**:

Equação 7- Baricentro de transições eletrônicas

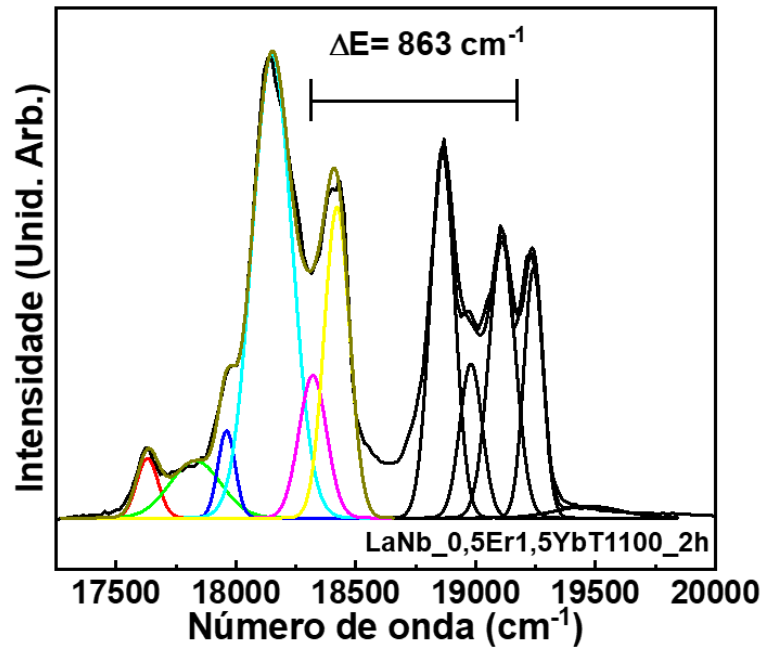
$$E({}^{2S+1}L_J) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i A_i}{A_T}$$

Em seguida, o valor de ΔE pode ser calculado como a diferença entre os baricentros das transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$:

$$\Delta E = E({}^2H_{11/2}) - E({}^4S_{3/2})$$

Um ajuste gaussiano foi aplicado para as transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de modo a obter o baricentro das transições, e, conseqüentemente o valor de ΔE para cada amostra, conforme ilustrado na **Figura 44**:

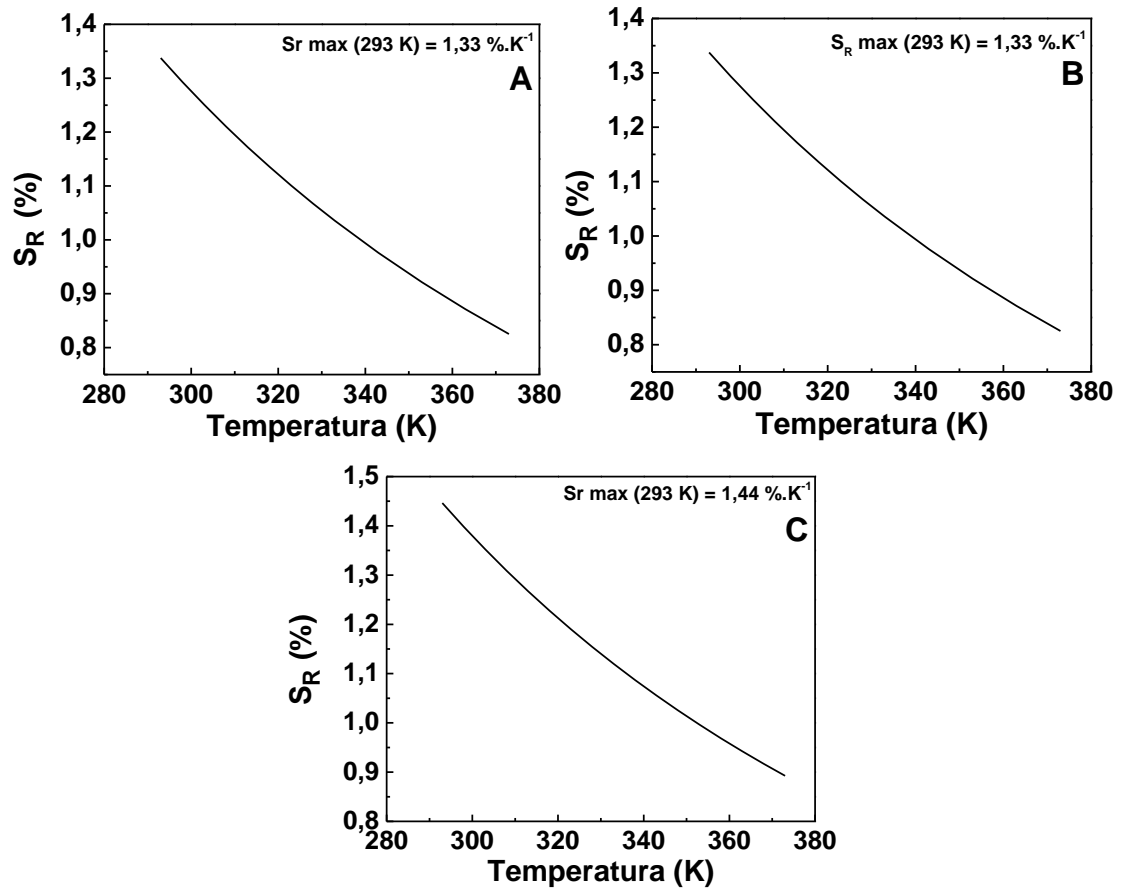
Figura 44- Ajuste gaussiano e cálculo de ΔE para amostra **LaNb_{0,5}Er_{1,5}YbT1100_2h**



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Os gráficos obtidos para a sensibilidade térmica relativa (S_R) das amostras de niobatos de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ se encontram ilustrados na **Figura 45**. Para todos os sistemas estudados observou-se que a sensibilidade máxima foi obtida na temperatura de 20 °C (293 K). De modo a se comparar os resultados obtidos no presente trabalho com diferentes matrizes encontradas na literatura na **Tabela 8** se encontram ilustrados os valores obtidos para as amostras sintetizadas em comparação a outros valores relatados na literatura para matrizes similares.

Figura 45- Sensibilidade térmica relativa para amostras sintetizadas de niobatos de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: a) **LaNb_0,5Er0,5YbT1100_2h**; b) **LaNb_0,5Er1,0YbT1100_2h**; c) **LaNb_0,5Er1,5YbT1100_2h**



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Tabela 8- Sensibilidade térmica relativa de diferentes matrizes reportadas na literatura

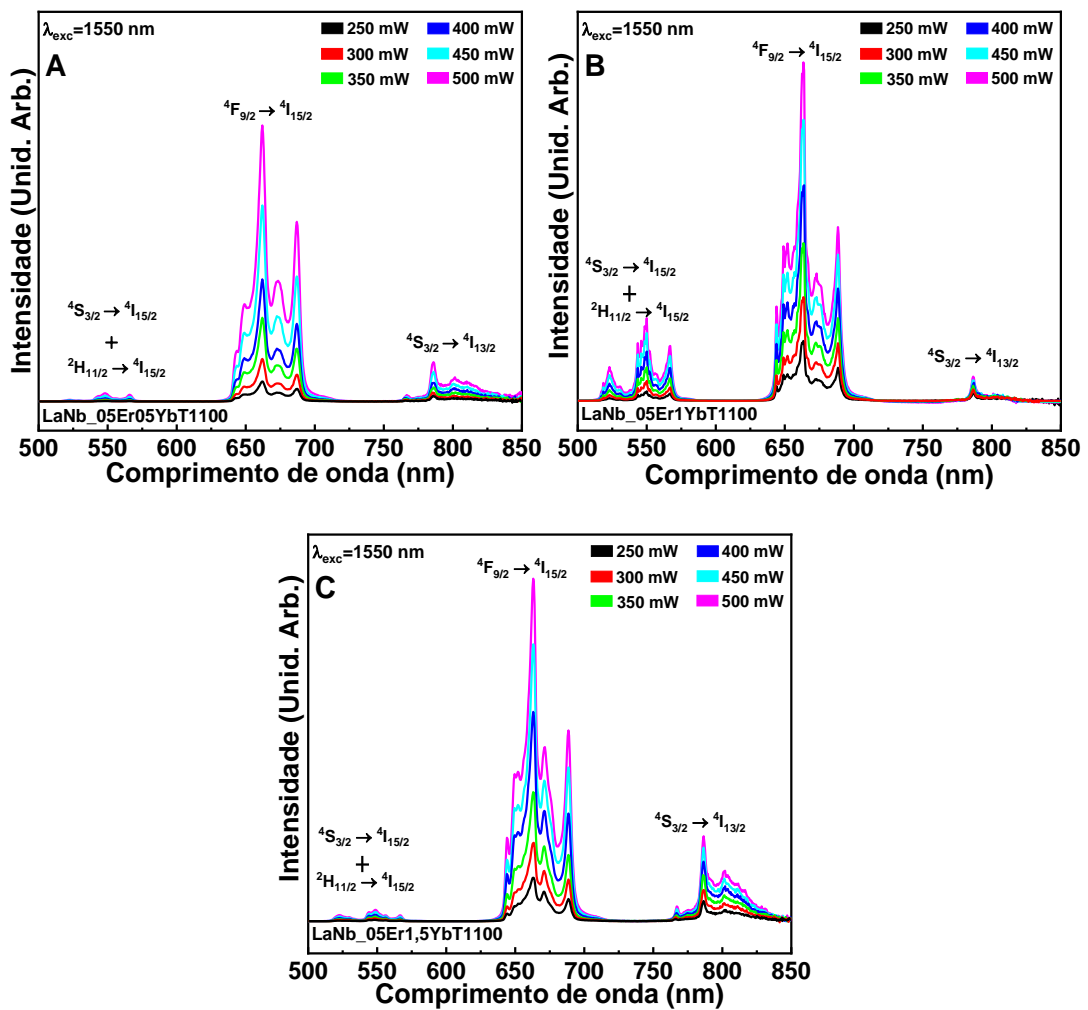
Amostra	ΔE (cm⁻¹)	S_R máxima (%K⁻¹)	λ_{exc} (nm)	Referência
LaNb_0,5Er0,5Yb_T1100_2h	798	1,33	980	Este trabalho
LaNb_0,5Er1,0Yb_T1100_2h	798	1,33	980	Este trabalho
LaNb_0,5Er1,5Yb_T1100_2h	863	1,44	980	Este trabalho
YNbO ₄ :Er ³⁺ /Yb ³⁺	527	0,72	980	(TIAN et al., 2016)
YNbO ₄ :Er ³⁺ /Yb ³⁺	758	0,93	379	(WANG et al., 2017)
LuNbO ₄ : Er ³⁺ /Yb ³⁺	768	0,58	980	(WANG et al., 2019)
La ₃ NbO ₇ : Sm ³⁺	809	1,6	250	(HUA; KIM; YU, 2021)

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Ao se comparar os valores encontrados para as amostras de niobatos de lantânio codopadas com Er³⁺/Yb³⁺ constata-se que a amostra **LaNb_0,5Er1,5YbT1100_2h** apresentou uma maior sensibilidade térmica relativa em comparação às amostras de menor concentração de Yb³⁺. Além disso, observa-se que as amostras sintetizadas apresentaram valores de sensibilidade térmica superior a 1%, encontrando-se acima de outros sistemas de niobatos de terras raras relatados na literatura codopados com Er³⁺/Yb³⁺. Pode-se inferir, portanto, que as amostras sintetizadas não apenas apresentaram-se como nanotermômetros primários como também apresentaram uma elevada sensibilidade térmica relativa, especialmente na faixa de 20 a 100 °C, apresentando, portanto, potencial aplicação em nanotermometria aplicada a sistemas biológicos.

A **Figura 46** ilustra os espectros de emissão na região do visível e infravermelho próximo para as amostras de niobato de lantânio codopadas com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ realizando-se a excitação com um laser de 1550 nm. Neles podem-se observar as principais transições do íon Er^{3+} mediante o processo de conversão ascendente de energia, bem como o efeito do aumento da concentração de íons Yb^{3+} no perfil espectral apresentado.

Figura 46- Espectros de emissão na região do visível e infravermelho próximo mediante excitação em 1550 nm para amostras de niobato de lantânio codopadas com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

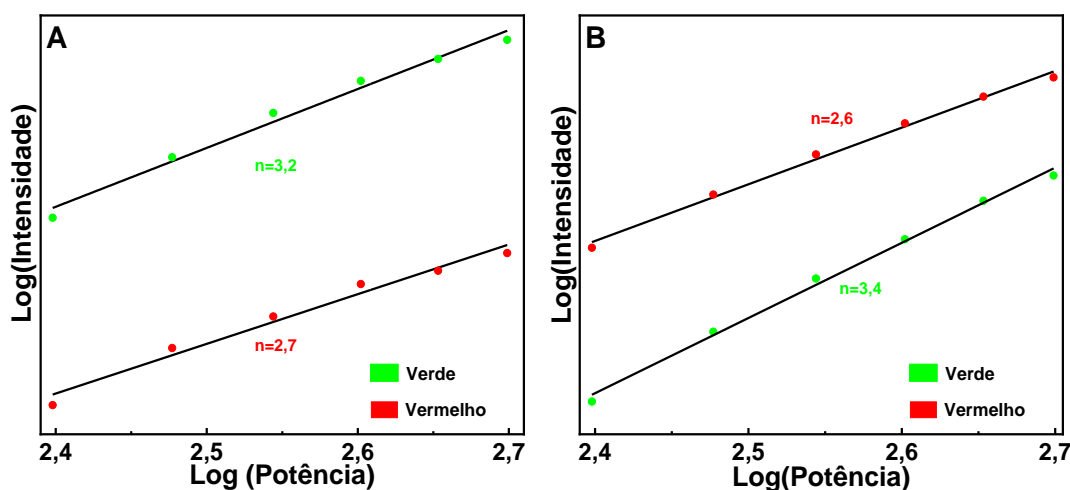
Ao contrário do observado para a conversão ascendente mediante excitação em 980 nm, constata-se a prevalência da emissão na região do vermelho ante às transições na região do

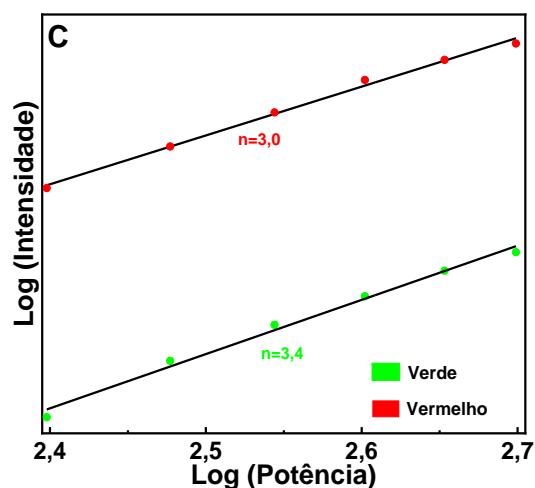
verde. Ao se observar a diferença de energia entre os níveis $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$ para os íons Er^{3+} , deve-se ressaltar quão pequena é esta diferença (aproximadamente 2300 cm^{-1}), o que pode levar aos elétrons rapidamente decaírem do nível $^4I_{9/2}$ para o nível $^4I_{13/2}$ por um processo de relaxamento multi-fônon. Em seguida, ao absorverem mais um fóton, populam o estado $^4F_{9/2}$, o que justifica, portanto, a maior intensidade da emissão na região do vermelho ante ao verde para a conversão ascendente de energia mediante excitação em 1550 nm (HUANG; HU; CHEN, 2015).

O fato de as amostras apresentarem intensa emissão na região do visível e infravermelho próximo possibilita, com o devido aprimoramento de suas propriedades morfológicas, sua aplicação como ferramentas de bioimageamento e terapia fotodinâmica em regiões de maior profundidade em sistemas biológicos tais como a região intracraniana, visto que o espalhamento apresentado pela radiação na região da segunda janela de transparência biológica ($1000\text{-}1700\text{ nm}$) é muito menor quando comparado à primeira janela ($650\text{-}950$) (XUE; ZENG; HAO, 2018).

Visando-se melhor elucidar o mecanismo envolvido para a conversão ascendente de energia mediante a excitação em 1550 nm , aplicou-se novamente a lei de potência $I \propto P^n$ efetuada para a conversão ascendente de energia em 980 nm , sendo os resultados obtidos ilustrados na **Figura 47**.

Figura 47- Lei de potência para amostras codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} mediante excitação em 1550 nm : a) LaNb_05Er05YbT1100; b) LaNb_05Er1YbT1100; c) LaNb_05Er1,5YbT1100

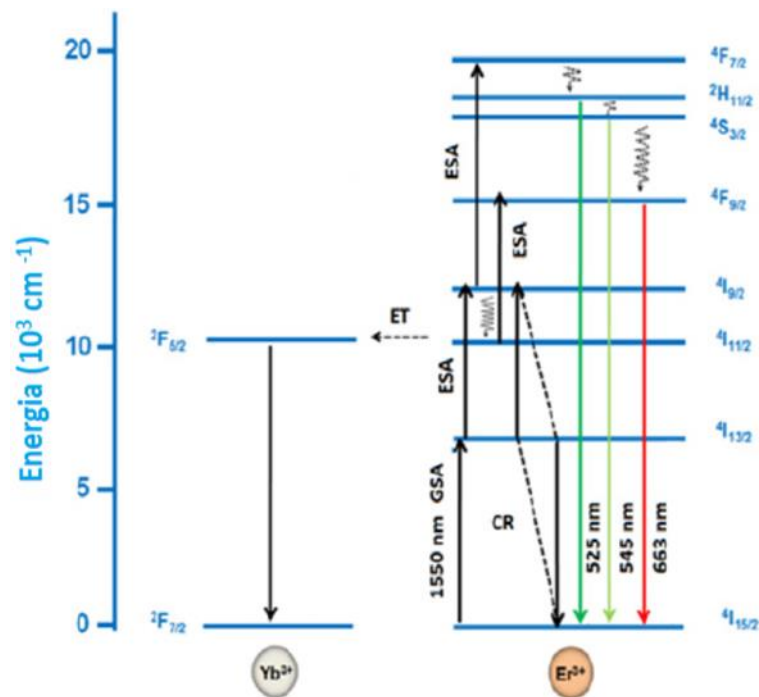




Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Observa-se que, para todas as amostras, obteve-se um número de fóton próximo a 3 tanto na região do verde quanto na região do vermelho Segundo a literatura, o processo de conversão ascendente na região de 650 nm mediante excitação em 1550 nm se dá por três fótons, conforme ilustrado na **Figura 48**: os íons Er^{3+} no estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ absorvem um fóton de 1550 nm populando o nível $^4\text{I}_{13/2}$, seguida da absorção de um segundo fóton para o nível $^4\text{I}_{9/2}$. A população do nível $^4\text{I}_{9/2}$ também pode se dar por meio de um processo de relaxação cruzada $^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2} + ^4\text{I}_{15/2}$. Finalmente, para a absorção do terceiro fóton, esta pode se dar a partir do nível $^4\text{I}_{9/2}$ originando as emissões na região do verde e do vermelho, ou a partir do nível $^4\text{I}_{11/2}$ após um processo de relaxamento multi-fônon, originando a emissão na região do vermelho (PERRELLA et al., 2019).

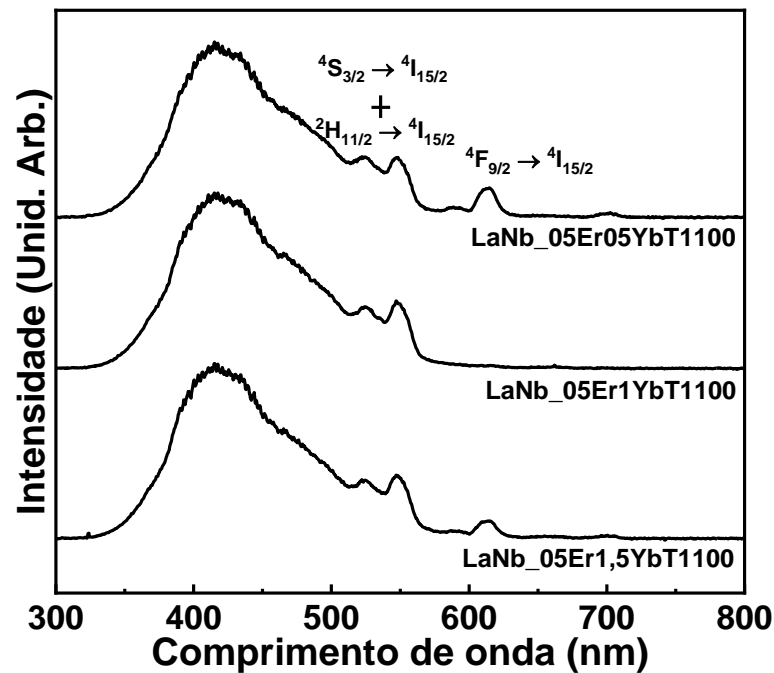
Figura 48- Mecanismo de conversão ascendente de energia para Er^{3+} mediante excitação em 1550 nm



Fonte: Adaptado de (PERRELLA et al., 2019)

Na **Figura 49** se encontram ilustrados os espectros de emissão para as amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ realizando-se a excitação na região de raios X (radioluminescência). Neles podem-se observar as emissões características dos íons Er^{3+} na região do verde e do vermelho, além de uma banda alargada na região do azul atribuída à própria emissão da matriz LaNbO_4 (BLASSE; BRIL, 1970).

Figura 49- Espectro de emissão na região do visível para amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mediante excitação na região de raios X



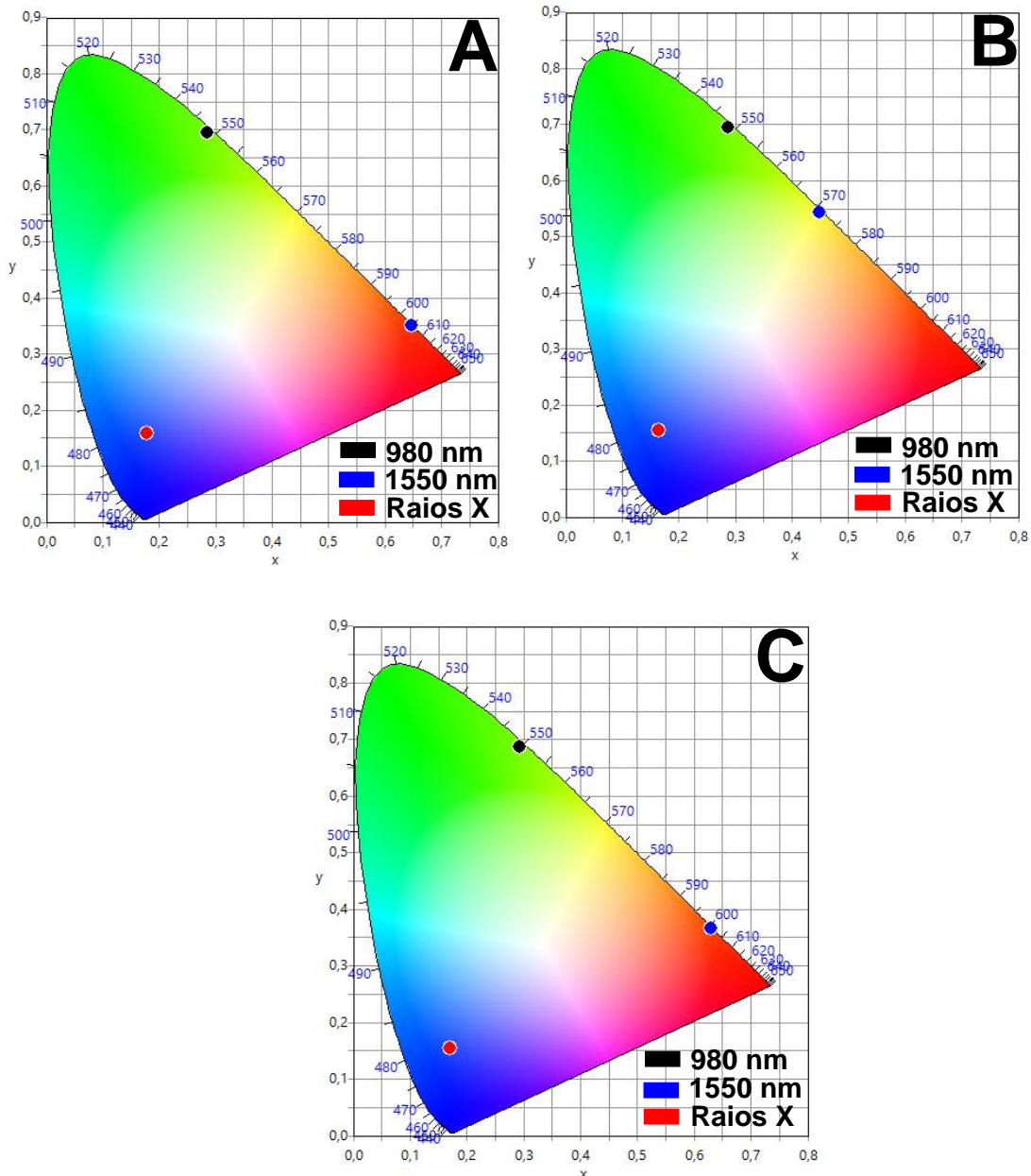
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

O fato de todas as amostras apresentarem emissões na região do visível mediante excitação na região dos raios X aumenta o leque de aplicações em potencial para os sistemas desenvolvidos em Biofotônica. Os raios X possuem uma penetrabilidade ainda maior quando comparado à região do visível ou mesmo do infravermelho, possibilitando a terapia fotodinâmica em regiões de maior profundidade, por exemplo (JIANG et al., 2021). Além disso, mediante a excitação na região dos raios X, a emissão na região do azul se mostra predominante quando comparada à excitação na região do visível e infravermelho, o que possibilita a utilização de diferentes fotossensibilizadores na região do azul (HUA et al., 2021).

Na **Figura 50** se encontram ilustrados os diagramas de cromaticidade obtidos para as amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ por meio de diferentes fontes de excitação. Neles podem-se observar as diferentes cores de emissão correspondentes.

Figura 50- Diagramas de cromaticidade para amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mediante diferentes fontes de excitação: a) $\text{LaNb}_{05}\text{Er}_{05}\text{YbT1100}$; b) $\text{LaNb}_{05}\text{Er}_{1}\text{YbT1100}$;

$\text{LaNb}_{05}\text{Er}_{1,5}\text{YbT1100}$



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Pode-se observar que, mediante a excitação em 980 nm, as amostras apresentaram sua emissão na região do verde, ao passo que, para a excitação em 1550 nm, a cor predominante para os sistemas se mostrou na região do vermelho. Por sua vez, tem-se a predominância da emissão na região do azul mediante a excitação por meio de raios X. A obtenção de diferentes cores de emissão para os sistemas estudados em função da fonte de excitação possibilita não

apenas o uso de fotossensibilizadores em diferentes regiões do visível bem como a possibilidade de obtenção de outras cores de emissão realizando-se uma excitação simultânea por meio de diferentes fontes (WANGA et al., 2018) Desta maneira, constata-se a dependência do processo de conversão ascendente de energia do comprimento de onda de excitação adotado e, portanto, a possibilidade de utilização de diferentes fotossensibilizadores em função da fonte de excitação (CHENG; YEN; YOUNG, 2006; HUA et al., 2021; KOSTIV et al., 2017b; ŽÁRSKÁ et al., 2022).

Conclusões

Foram preparadas por meio do processo sol-gel amostras de niobato de lantânio dopadas com íons Eu^{3+} variando-se a concentração até 20% de Eu^{3+} . Por meio de análises de microscopia eletrônica de transmissão observou-se que as amostras apresentaram-se nanoestruturadas apesar de não apresentarem uma morfologia bem definida. Análises de difração de raios X revelaram a formação de uma mistura entre as fases cristalinas La_3NbO_7 ortorrômbica e a fase LaNbO_4 , com prevalência da formação da fase La_3NbO_7 e a elevada concentração dos dopantes adotada não alterou a estrutura cristalina obtida. Para os sistemas *core@shell* observou-se que a presença de um *template* de sílica afetou a estrutura cristalina por uma maior formação da fase LaNbO_4 em comparação às amostras contendo apenas niobato de lantânio. Medidas de fotoluminescência revelaram emissões características do íon Eu^{3+} além de uma emissão na região do azul oriunda da matriz LaNbO_4 para as amostras de menor concentração. A presença de duas fases cristalinas também foi observada por meio da presença de duas bandas de transferência de carga atribuídas às fases La_3NbO_7 e LaNbO_4 . Observou-se a ocorrência de excitação seletiva para as amostras de menor concentração indicando a ocupação de mais de um sítio de simetria por parte dos íons Eu^{3+} na matriz, constatando-se que em concentrações mais elevadas tem-se a ocupação preferencial da fase LaNbO_4 por parte dos íons dopantes. Por meio do cálculo da razão assimétrica entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ observou-se a ocupação de sítios de baixa simetria para todas as amostras, sendo o perfil espectral obtido para os sistemas *core@shell* dopados com íons Eu^{3+} atribuídos a um sítio de simetria S_4 . Os sistemas estudados apresentaram a cor de sua emissão dependente tanto da concentração dos dopantes quanto o comprimento de onda de excitação, além de apresentarem a cor de emissão para maiores concentrações próximas ao *National Television Standard Comitee* (NTSC), tornando-as promissoras em aplicações como *displays* de dispositivos eletrônicos. Medidas de tempo de decaimento para o estado excitado $^5\text{D}_0$ revelaram valores de tempo de decaimento na ordem de milissegundos, o que torna possível a aplicação dos sistemas estudados em bioimageamento por meio técnicas de resolução temporal. Não se observou uma concentração de supressão mesmo para valores tão elevados para os dopantes na matriz quanto 20%, indicando, portanto, a elevada solubilidade desta matriz para íons lantanídeos.

Os sistemas dopados com íons Nd^{3+} apresentaram suas propriedades morfológicas similares ao observado para as amostras dopadas com Eu^{3+} ao observar-se suas imagens de

microscopia eletrônica de transmissão. Análises de difração de raios X revelaram para as amostras de niobato de lantânio uma formação de mistura de fases similar às amostras dopadas com Eu^{3+} mesmo a elevadas concentrações de dopantes. Quanto às amostras de niobato de ítrio, observou-se a formação prevalente da fase cúbica Y_3NbO_7 com uma formação secundária da fase M-YNbO_4 . Por meio da equação de Scherrer observou-se que, com o aumento da concentração dos dopantes na matriz, tem-se um ligeiro aumento no tamanho de cristalito. De maneira similar ao observado para as amostras dopadas com Eu^{3+} , tem-se que as amostras de niobato de lantânio também apresentaram a presença de duas bandas de transferência de carga, ao passo que as amostras de niobato de ítrio apresentaram apenas uma banda na região abaixo de 240 nm. Por meio de mudanças no perfil espectral para as amostras de niobato de lantânio observou-se que, com o aumento da concentração dos íons Nd^{3+} dopantes na matriz, tem-se a ocorrência de excitação seletiva bem como a ocupação de diferentes sítios de simetria por parte dos íons Nd^{3+} . As amostras de niobato de ítrio, por sua vez, não revelaram mudanças no perfil espectral para todas as concentrações estudadas. Todas as amostras apresentaram emissões em janelas de transparência biológica mediante excitação em 808 nm, o que permite sua potencial aplicação em Biofotônica. Com o aumento da concentração de dopantes observou-se a redução no tempo de decaimento do estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$ atribuído a processos de relaxação cruzada entre os íons Nd^{3+} seguido de decaimento não-radiativo. Por meio de um ajuste sigmoidal foi possível determinar a concentração de supressão para as amostras de niobato de lantânio onde um valor de 2,6% foi encontrado, sendo equiparável a outros valores encontrados na literatura para sistemas à base de óxidos.

As amostras de niobato de lantânio codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresentaram suas propriedades morfológicas e estruturais muito similares às amostras dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+} , podendo-se inferir pouco impacto na concentração e íons dopantes escolhidos para essa rota sintética. Medidas de excitação na região do ultravioleta-visível revelaram a ocupação de sítios de simetria similares para a faixa de concentração adotada neste estudo, além da presença de duas bandas de absorção da matriz conforme observado para as amostras dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+} . Mediante excitação com laser de 980 nm observaram-se emissões tanto na região do infravermelho em 1550 nm quanto na região do visível por meio do processo de conversão ascendente de energia. Observou-se que, com o aumento gradual da concentração de íons Yb^{3+} na matriz em relação aos íons Er^{3+} , tem-se uma maior contribuição na região do vermelho (emissão $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+}). Por meio de uma lei de potência encontrou-se um número

de fóton $n=2$ para todas as amostras tanto na região do verde quanto na região do vermelho, indicando a ocorrência do processo de conversão ascendente de energia por transferência de energia (ETU). Realizando-se a excitação com um laser de 1550 nm observou-se a emissão de luz na região do visível e do infravermelho por meio do processo de conversão ascendente de energia, sendo tal excitação promissora por corresponder à janela de transparência biológica IIb. Por meio de uma lei potência pôde-se determinar o número de fótons envolvidos para todas as amostras, sendo encontrado um valor próximo a 3 tanto na região do verde quanto do vermelho. Utilizando-se uma fonte de raios X observou-se a emissão de luz na região principalmente do azul bem como do verde, sendo a emissão na região do azul proveniente da própria matriz LaNbO_4 . A possibilidade de excitação em diferentes regiões do espectro eletromagnético associada a diferentes cores de emissão bem como emissões na região do infravermelho tornam os sistemas codopados uma plataforma promissora multifuncional tanto para aplicações futuras envolvendo diferentes fotossensibilizadores quanto em bioimageamento.

Referências

ABE, R. et al. Photocatalytic activity of R_3MO_7 and $R_2Ti_2O_7$ ($R = Y, Gd, La; M = Nb, Ta$) for water splitting into H_2 and O_2 . **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 5, p. 2219–2226, 9 fev. 2006.

ANTIPOV, S. et al. High-power mid-infrared femtosecond fiber laser in the water vapor transmission window. **Optica**, v. 3, n. 12, p. 1373, 20 dez. 2016.

ARELLANO, I. D. et al. Luminescence of yttrium niobium-tantalate doubly activated by europium and/or terbium under X-ray and electron beam excitation. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 9, p. 2479–2483, set. 2012.

AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139–173, jan. 2004.

AUZEL, F.; GOLDNER, P. Towards rare-earth clustering control in doped glasses. **OPTICAL MATERIALS**, v. 16, n. 1–2, p. 93–103, 2001.

AYVACIKLI, M. et al. Radioluminescence study of rare earth doped some yttrium based phosphors. **Optical Materials**, v. 34, n. 11, p. 1958–1961, 2012.

BINNEMANS, K.; GORLLERWALRAND, C. Application of the Eu^{3+} ion for site symmetry determination. **JOURNAL OF RARE EARTHS**, v. 14, n. 3, p. 173–180, 1996.

BIRNBAUM, M.; TUCKER, A. W.; FINCHER, C. L. Laser emission cross section of Nd:YAG at 1064 nm. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 3, p. 1212–1215, 1981.

BLASSE, G.; BRIL, A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure. **Journal of Luminescence**, v. 3, n. 2, p. 109–131, 1 set. 1970.

BORGES, F. H. et al. Luminescent thermometry based on Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped yttrium niobate with high NIR emission and NIR-to-visible upconversion quantum yields. **Journal of Luminescence**, v. 248, p. 118986, 1 ago. 2022a.

BORGES, F. H. et al. Luminescent thermometry based on Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped yttrium niobate with high NIR emission and NIR-to-visible upconversion quantum yields. **Journal of Luminescence**, v. 248, p. 118986, 1 ago. 2022b.

BRITES, C. D. S. et al. Thermometry at the nanoscale using lanthanide-containing organic-inorganic hybrid materials. **Journal of Luminescence**, v. 133, p. 230–232, jan. 2013.

BRITES, C. D. S. et al. Instantaneous ballistic velocity of suspended Brownian nanocrystals measured by upconversion nanothermometry. **Nature Nanotechnology**, v. 11, n. 10, p. 851–856, 1 out. 2016.

BRUNCKOVÁ, H. et al. Effect of solvent on phase composition and particle morphology of lanthanum niobates prepared by polymeric complex sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 69, n. 2, p. 272–280, 19 fev. 2014.

CAI, L.; NINO, J. C. Structure and dielectric properties of Ln_3NbO_7 ($\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Dy, Er, Yb}$ and Y). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 3971–3976, 2007.

CAIXETA, F. J. **Materiais nanoestruturados à base de SiO_2 , GeO_2 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 dopados com terras raras para aplicações em fotônica como amplificadores ópticos, conversores de energia e nanotermometria**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2022.

CÂMARA, J. G. et al. Random laser emission from neodymium doped zinc tellurite glass-powder presenting luminescence concentration quenching. **Journal of Luminescence**, v. 233, p. 117936, 1 maio 2021.

CANTARANO, A. et al. Autofluorescence-Free in Vivo Imaging Using Polymer-Stabilized Nd^{3+} -Doped YAG Nanocrystals. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 46, p. 51273–51284, 18 nov. 2020.

CARLOS, L. D. et al. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: A bet on the future. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509–534, 2 fev. 2009.

CASTANO, A. P.; MROZ, P.; HAMBLIN, M. R. Photodynamic therapy and anti-tumour immunity. **Nature Reviews Cancer**, v. 6, n. 7, p. 535–545, jul. 2006.

CHEN, D. et al. Nd^{3+} -doped Bi_2SiO_5 nanospheres for stable ratiometric optical thermometry in the first biological window. **Journal of Luminescence**, v. 234, 1 jun. 2021a.

CHEN, L. et al. Features of crystal structures and thermo-mechanical properties of weberites RE_3NbO_7 ($\text{RE} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 1, p. 404–412, 1 jan. 2021b.

CHENG, J. Y.; YEN, M. H.; YOUNG, T. H. Crack-free micromachining on glass using an economic Q-switched 532 nm laser. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 16, n. 11, p. 2420–2424, 1 nov. 2006.

CHENG, S. et al. In vivo optical bioimaging by using Nd-doped LaF₃ luminescent nanorods in the second near-infrared window. **Journal of Rare Earths**, v. 37, n. 9, p. 931–936, 1 set. 2019.

CUI, Z. et al. Preparation and luminescence properties investigation of Eu³⁺, Tb³⁺-doped LaNbO₄:RE³⁺ (RE = Eu, Eu/Tb, Tb). **Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2022**, n. 6, p. 1–10, 31 mar. 2022.

DA SILVA VIANA, R. et al. New coordination polymers based on a V-shaped ligand and lanthanides: Structural description and symmetry-luminescence correlation using europium as a probe. **Journal of Luminescence**, v. 182, p. 29–38, 1 fev. 2017.

DAI, Z. et al. Construction of a multifunctional nanoprobe for tumor-targeted time-gated luminescence and magnetic resonance imaging in vitro and in vivo. **NANOSCALE**, v. 10, n. 24, p. 11597–11603, jun. 2018.

DALDOSSO, M. et al. Lanthanide doped strontium barium niobate: Optical spectroscopy and local structure at the impurity sites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 451, n. 1–2, p. 12–17, 28 fev. 2008.

DASARI, S. et al. Dual-Sensitized Luminescent Europium() and Terbium() Complexes as Bioimaging and Light-Responsive Therapeutic Agents. **CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL**, v. 22, n. 48, p. 17387–17396, nov. 2016.

DAWSON, J. W. et al. E-band Nd³⁺ amplifier based on wavelength selection in an all-solid micro-structured fiber. **Optics Express**, v. 25, n. 6, p. 6524, 2017.

DESURVIRE, E.; SIMPSON, J. R.; BECKER, P. C. High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier. **Optics letters**, v. 12, n. 11, p. 888, 1 nov. 1987.

DIEKE, G. H. **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals**. New York: [s.n.].

DING, S. et al. Experimental and first principle investigation the electronic and optical properties of YNbO₄ and LuNbO₄ phosphors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 14, p. 11878–11885, 17 jul. 2018a.

DING, S. et al. Structure, electronic and optical properties of LaNbO₄: An experimental and first-principles study. **Solid State Communications**, v. 277, p. 7–12, 1 set. 2018b.

DO NASCIMENTO, J. P. C. et al. Temperature-, power-, and concentration-dependent two and three photon upconversion in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped lanthanum: Ortho -niobate phosphors. **RSC Advances**, v. 6, n. 72, p. 68160–68169, 2016.

DO NASCIMENTO, J. P. C. et al. Visible and near-infrared luminescent properties of Pr³⁺/Yb³⁺ co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors. **Optical Materials**, v. 97, 1 nov. 2019.

DOI, Y.; HARADA, Y.; HINATSU, Y. Crystal structures and magnetic properties of fluorite-related oxides Ln₃NbO₇ (Ln=lanthanides). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 4, p. 709–715, 1 abr. 2009.

FALCOMER, D. et al. Morphology and luminescence of nanocrystalline Nb₂O₅ doped with Eu³⁺. **JOURNAL OF NANOMATERIALS**, v. 2007, n. 2, 2007.

FERRARI, J. L. et al. Sol-gel preparation of near-infrared broadband emitting Er³⁺-doped SiO₂-Ta₂O₅ nanocomposite films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 4, p. 1319–1324, 1 dez. 2010.

FRANÇA, L. V. S.; OLIVEIRA, L. C.; BAFFA, O. Development of a thermoluminescence and radioluminescence integrated spectrometer. **Measurement**, v. 134, p. 492–499, 1 fev. 2019.

FRANCIS, L. T. et al. New orange-red emitting phosphor La₃NbO₇:Eu³⁺ under blue excitation. **Materials Letters**, v. 81, p. 142–144, 15 ago. 2012.

GÉRARD, I. et al. Investigation of charge transfer O₂⁻ → Ln³⁺ and F⁻ → Ln³⁺ in LaF₃:(Ln³⁺, O₂⁻) and YF₃:(Ln³⁺, O₂⁻) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 207–208, n. C, p. 120–127, 1994.

GODA, K. Biophotonics and beyond. **APL Photonics**, v. 4, n. 5, 1 maio 2019.

GRECCO MANFRÉ, M. et al. Red and near-infrared emitting phosphors based on Eu³⁺ or Nd³⁺-doped lanthanum niobates prepared by the sol-gel route. **Dalton Transactions**, 2022.

GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G.; PANDI, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, n. 9, p. 892–899, set. 2006.

HANNA, D. C. et al. Efficient and tunable operation of a Tm-doped fibre laser. **Optics Communications**, v. 75, n. 3–4, p. 283–286, 1 mar. 1990.

HARISH, V. et al. Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: Bioimaging, Biosensing, Drug Delivery, Tissue Engineering, Antimicrobial, and Agro-Food Applications. **Nanomaterials**, v. 12, n. 3, 1 fev. 2022.

HEHLEN, M. P. et al. Spectroscopic properties of Er and Yb-doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 56, n. 15, p. 9302–9318, 1997.

HENDERSON-SAPIR, O.; JACKSON, S. D.; OTTAWAY, D. J. Versatile and widely tunable mid-infrared erbium doped ZBLAN fiber laser. **Optics Letters**, v. 41, n. 7, p. 1676, 1 abr. 2016.

HINATSU, Y.; DOI, Y. Studies on phase transition temperature of rare earth niobates Ln₃NbO₇ (Ln = Pr, Sm, Eu) with orthorhombic fluorite-related structure. **Solid State Sciences**, v. 68, p. 19–24, 1 jun. 2017.

HUA, J. et al. Current Strategies for Tumor Photodynamic Therapy Combined With Immunotherapy. **Frontiers in Oncology**, v. 11, 17 nov. 2021.

HUA, Y.; KIM, J. U.; YU, J. S. Charge transfer band excitation of La₃NbO₇:Sm³⁺ phosphors induced abnormal thermal quenching toward high-sensitivity thermometers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 8, p. 4065–4074, 1 ago. 2021.

HUANG, F.; HU, L.; CHEN, D. NIR to visible upconversion in Er³⁺-doped fluoride glass under 1550 and 980 nm excitations. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 189–193, 1 jan. 2015.

HUANG, J. et al. Promising red phosphors $\text{LaNbO}_4\text{:Eu}^{3+}$, Bi^{3+} for LED solid-state lighting application. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 3, p. 356–360, 1 jun. 2010.

HUFF, T. B. et al. Hyperthermic effects of gold nanorods on tumor cells. **Nanomedicine**, v. 2, n. 1, p. 125–132, 7 fev. 2007.

IBRAHIM, S. M. A. et al. Pulsed dye laser versus Nd:YAG laser in the treatment of recalcitrant plantar warts: an intraindividual comparative study. **Journal of cosmetic and laser therapy : official publication of the European Society for Laser Dermatology**, v. 23, n. 5–6, p. 130–136, 2021.

JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4301–4326, 7 ago. 2012.

JIANG, M. et al. Recent progress on lanthanide scintillators for soft X-ray-triggered bioimaging and deep-tissue theranostics. **VIEW**, v. 2, n. 4, 2021.

KAVIANI, A.; NEJAD, N. K. Effect of Nd:YAG and Er:YAG laser tooth conditioning on the microleakage of self-adhesive resin cement. **Biomaterial Investigations in Dentistry**, v. 8, n. 1, p. 152, 1 jan. 2021.

KOSTIV, U. et al. Phthalocyanine-Conjugated Upconversion $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ Nanospheres for NIR-Triggered Photodynamic Therapy in a Tumor Mouse Model. **ChemMedChem**, v. 12, n. 24, p. 2066–2073, 19 dez. 2017a.

KOSTIV, U. et al. Phthalocyanine-Conjugated Upconversion $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ Nanospheres for NIR-Triggered Photodynamic Therapy in a Tumor Mouse Model. **ChemMedChem**, v. 12, n. 24, p. 2066–2073, 19 dez. 2017b.

KUMAR, K. U. et al. Fluorescence properties of Nd^{3+} -doped tellurite glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3–4, p. 702–708, 1 jul. 2007.

KUSHIDA, T.; MARCOS, H. M.; GEUSIC, J. E. Laser transition cross section and fluorescence branching ratio for Nd^{3+} in yttrium aluminum garnet. **Physical Review**, v. 167, n. 2, p. 289–291, 1968.

LI, K. et al. Host-sensitized luminescence in $\text{LaNbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$) with different emission colors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 6, p. 4283–4292, 28 jan. 2015.

LI, N. et al. C-Band Swept Wavelength Erbium-Doped Fiber Laser With a High-Q Tunable Interior-Ridge Silicon Microring Cavity. **Optics InfoBase Conference Papers**, 2016.

LIU, K. et al. Covalently assembled NIR nanoplatforM for simultaneous fluorescence imaging and photodynamic therapy of cancer cells. **ACS Nano**, v. 6, n. 5, p. 4054–4062, 22 maio 2012.

LIU, X. et al. Synthesis and luminescence properties of $\text{YNbO}_4:\text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{3+}$ and/or Tb^{3+}) nanocrystalline phosphors via a sol-gel process. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 47, p. 27516–27524, 26 nov. 2014.

LÓPEZ-CONESA, L. et al. Local structure of rare earth niobates (RE_3NbO_7 , $\text{RE} = \text{Y}$, Er , Yb , Lu) for proton conduction applications. **Fuel Cells**, v. 13, n. 1, p. 29–33, fev. 2013.

MA, H. et al. Development of organelle-targetable europium complex probes for time-gated luminescence imaging of hypochlorous acid in live cells and animals. **DYES AND PIGMENTS**, v. 140, p. 407–416, 2017.

MAIA, L. J. Q. et al. $\text{Er}:\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ glassy thin films from polymeric precursor and sol-gel methods: Waveguides for integrated optics. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 24, p. 6584–6587, 30 out. 2009.

MAIA, L. J. Q. et al. Structural properties and near infrared photoluminescence of Nd^{3+} doped YBO_3 nanocrystals. **Optical Materials**, v. 95, n. July, p. 109227, 2019.

MALIK, N.; ARFIN, T.; KHAN, A. U. Graphene nanomaterials: chemistry and pharmaceutical perspectives. **Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy**, p. 373–402, 1 jan. 2019.

MANFRÉ, M. G.; GONÇALVES, R. R. Lanthanide-doped niobium oxide nanoparticles on nanoarchitected silica spheres as potential probe for NIR luminescent markers. **Journal of Luminescence**, v. 252, p. 119313, 1 dez. 2022.

MARKOWITZ, O.; BRESSLER, M. Y. Combining Nd:YAG laser with optical coherence tomography for nonsurgical treatment of basal cell carcinoma. **Lasers in surgery and medicine**, v. 54, n. 1, p. 105–112, 1 jan. 2022.

MCGEHEE, R.; RENAULT, J. USE OF STANDARD DEVIATION OF X-RAY-DIFFRACTION LINES AS A MEASURE OF BROADENING IN SCHERRER EQUATION - CURVE FITTING METHOD. **JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY**, v. 50, n. OCT1, p. 365-, 1972.

MICHAELSON, J. S. et al. Gauging the impact of breast carcinoma screening in terms of tumor size and death rate. **Cancer**, v. 98, n. 10, p. 2114–2124, 15 nov. 2003.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, dez. 2011.

MÜNCHEN, D. D.; VEIT, H. M. Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs). **Waste Management**, v. 61, p. 372–376, 1 mar. 2017.

NANDI, R. et al. A novel nanohybrid for cancer theranostics: Folate sensitized Fe₂O₃ nanoparticles for colorectal cancer diagnosis and photodynamic therapy. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 21, p. 3927–3939, 2017.

NUÑEZ, N. O. et al. Bimodal Nd-doped LuVO₄ nanoprobe functionalized with polyacrylic acid for x-ray computed tomography and NIR luminescent imaging. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, 1 jan. 2020.

ORIGNAC, X. et al. Fabrication and characterization of sol-gel planar waveguides doped with rare-earth ions. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 7, p. 895, 4 jun. 1998.

ÖZDOĞAN, M. S. et al. Shear bond strength of a self-adhesive resin cement to dentin surface treated with Nd:YAG and femtosecond lasers. **Lasers in medical science**, v. 36, n. 1, p. 219–226, 1 fev. 2021.

PAWLIK, N. et al. Structural and optical properties of Eu³⁺/Gd³⁺ ions in silica xerogels and powders obtained by sol-gel method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1126, p. 29–36, 15 dez. 2016.

PERRELLA, R. V. et al. CaTiO₃:Er³⁺:Yb³⁺ upconversion from 980 nm to 1550 nm excitation and its potential as cells luminescent probes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 223, p. 391–397, 1 fev. 2019.

PI, D. et al. Luminescence behavior of Eu³⁺ doped LaF₃ nanoparticles. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 61, n. 11–12, p. 2455–2459, set. 2005.

POLLNAU, M. et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. **Physical Review B**, v. 61, n. 5, p. 3337, 1 fev. 2000.

PRAKASH, G. V. B.; REDDY, A. A. Optical Amplifiers from Rare-Earth co-doped Glass Waveguides. Em: URQUHART, P. P. (Ed.). **Advances in Optical Amplifiers**. Rijeka, Croatia: [s.n.]. p. 280.

REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **MOLECULAR PHYSICS**, v. 102, n. 11–12, p. 1319–1330, jun. 2004.

REMYA MOHAN, P. et al. Judd–Ofelt analysis, structural and spectroscopic properties of sol–gel derived LaNbO₄:Dy³⁺ phosphors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 14, p. 10250–10261, 1 jul. 2017.

RONDA, C. R.; JÜSTEL, T.; NIKOL, H. Rare earth phosphors: Fundamentals and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275–277, p. 669–676, 24 jul. 1998.

ROOKSBY, H. P.; WHITE, E. A. D. Rare-Earth Niobates and Tantalates of Defect Fluorite- and Weberite-Type Structures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 47, n. 2, p. 94–96, 1964.

ROSSELL, H. J. Fluorite-related phases Ln₃MO₇, Ln = rare earth, Y or Sc, M = Nb, Sb, or Ta. II. Structure determination. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 115–122, 1979.

RYBA-ROMANOWSKI, W. et al. Eu³⁺ luminescence and Gd³⁺-Eu³⁺ energy transfer in K₅Li₂GdF₁₀:Eu³⁺. **Applied Physics A** 2001 **74**:4, v. 74, n. 4, p. 581–586, abr. 2002.

SHI, D. et al. Highly efficient thermal insulation in crystalline weberites RE₃NbO₇ (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd) with glass-like thermal conductivity. **Ceramics International**, v. 48, n. 2, p. 2686–2692, 15 jan. 2022.

SIAÏ, A. et al. Optical temperature sensing of Er³⁺/Yb³⁺ doped LaGdO₃ based on fluorescence intensity ratio and lifetime thermometry. **Optical Materials**, v. 76, p. 34–41, 1 fev. 2018.

SIDEBOTTOM, D. L. et al. Structure and optical properties of rare earth-doped zinc oxyhalide tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 222, p. 282–289, 2 dez. 1997.

SIGOLI, F. A.; BISPO-JR, A. G.; DE SOUSA FILHO, P. C. **Introdução à Química das Terras Raras**. 1. ed. Campinas: Editora Átomo e Alínea, 2022.

SIQUEIRA, K. P. F. et al. Synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy of Ln₃NbO₇ (Ln=La, Pr, Nd, Sm-Lu) ceramics obtained by molten-salt synthesis. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 209, p. 63–68, 1 jan. 2014.

SIQUEIRA, K. P. F.; DIAS, A. Effect of the processing parameters on the crystalline structure of lanthanide orthotantalates. **Materials Research**, v. 17, p. 167–173, 1 ago. 2014.

SOMERO, G. N. Proteins and temperature. **Annual Review of Physiology**, v. 57, p. 43–68, 1995.

SOUZA, L. A. et al. Preparation of LiNbO₃ and LiNbO₃: Eu³⁺ by the polymeric precursors method. **QUIMICA NOVA**, v. 25, n. 6B, p. 1067–1073, 2002.

STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. CONTROLLED GROWTH OF MONODISPERSE SILICA SPHERES IN MICRON SIZE RANGE. **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, v. 26, n. 1, p. 62-, 1968.

STROHHÖFER, C.; POLMAN, A. Absorption and emission spectroscopy in Er³⁺ - Yb³⁺ doped aluminum oxide waveguides. **Optical Materials**, v. 21, n. 4, p. 705–712, 2003.

TIAN, X.; DOU, H.; WU, L. Non-contact thermometry with dual-activator luminescence of Bi³⁺/Sm³⁺: YNbO₄ phosphor. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 10641–10646, 1 jun. 2020.

TIAN, Y. et al. Effect of Yb³⁺ concentration on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in Yb³⁺/Er³⁺ co-doped YNbO₄ nanoparticles prepared via molten salt route. **Chemical Engineering Journal**, v. 297, p. 26–34, 1 ago. 2016.

TIAN, Y. et al. Laser-induced thermal effect and the role of Nd³⁺ in Tm³⁺/Yb³⁺/Nd³⁺ triply doped LaNbO₄ up-conversion phosphors under 808 nm excitation. **Journal of Luminescence**, v. 223, p. 117201, 1 jul. 2020.

TSUNEKAWA, S.; TAKEI, H. Twinning structure of ferroelastic LaNbO₄ and NdNbO₄ crystals. **physica status solidi (a)**, v. 50, n. 2, p. 695–702, 1978.

VENKATACHALAM, N. et al. Synthesis and toxicity assay of ceramic nanophosphors for bioimaging with near-infrared excitation. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 58, n. 2–3, p. 121–134, jun. 2012.

WAN, H. et al. A bright organic NIR-II nanofluorophore for three-dimensional imaging into biological tissues. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, 1 dez. 2018.

WANG, X. et al. Concentration-dependent spectroscopic properties and temperature sensing of YNbO₄Er³⁺ phosphors. **RSC Advances**, v. 7, n. 38, p. 23751–23758, 2017.

WANG, X. et al. A comparative study of spectral and temperature sensing properties of Er³⁺ mono-doped LnNbO₄ (Ln = Lu, Y, Gd) phosphors under 980 and 1500 nm excitations. **Materials Research Bulletin**, v. 111, p. 177–182, 1 mar. 2019.

WANG, X. et al. NIR-II luminescence and X-ray induced UV luminescence from Ce³⁺, Nd³⁺ co-doped NaLuF₄ phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 863, 15 maio 2021.

WANG, Y. F. et al. Nd³⁺-sensitized upconversion nanophosphors: Efficient in vivo bioimaging probes with minimized heating effect. **ACS Nano**, v. 7, n. 8, p. 7200–7206, 2013.

WANG, H. et al. Luminescence property tuning of Yb³⁺-Er³⁺ doped oxysulfide using multiple-band co-excitation. **RSC Advances**, v. 8, n. 30, p. 16557–16565, 2018.

WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 1542–1548, 2002.

WU, C. T. et al. Diode-pumped single frequency Tm: YAG laser at room temperature. **Laser Physics Letters**, v. 5, n. 11, p. 793–796, nov. 2008.

XUE, Z.; ZENG, S.; HAO, J. Non-invasive through-skull brain vascular imaging and small tumor diagnosis based on NIR-II emissive lanthanide nanoprobe beyond 1500 nm. **Biomaterials**, v. 171, p. 153–163, 1 jul. 2018.

YANG, Z.; LUO, L.; CHEN, W. The 1.23 and 1.47 μm emissions from Tm³⁺ in chalcogenide glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 7, abr. 2006.

ŽÁRSKÁ, L. et al. Biological Evaluation of Photodynamic Effect Mediated by Nanoparticles with Embedded Porphyrin Photosensitizer. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 7, 1 abr. 2022.

ZHANG, W. et al. Sol-gel synthesis and luminescence property of Sr₄Al₂O₇:Re³⁺,R⁺ (Re = Eu and Dy; R = Li, Na and K) phosphors for white LEDs. **LUMINESCENCE**, v. 32, n. 6, p. 913–917, 2017.