



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**ANDRÉA FERREIRA DA SILVA MATOSO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARTICULADOS PARA  
APLICAÇÕES ÓTICAS**

Recife

2018

ANDRÉA FERREIRA DA SILVA MATOSO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARTICULADOS PARA  
APLICAÇÕES ÓTICAS**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciência de Materiais.

**Área de concentração:** Materiais não metálicos

**Orientador:** Prof. Dr. Cid B. de Araújo

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Edílson Lucena Falcão Filho

**Co-Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Beate Saegesser Santos

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

M443s Matoso, Andréa Ferreira da Silva  
Síntese e caracterização de materiais particulados para aplicações óticas  
/ Andréa Ferreira da Silva Matoso. – 2018.  
113 f. ; fig.

Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
Ciência de Materiais. Recife, 2018.  
Inclui referências e apêndice.

1. Óptica. 2. Laser. 3. Nanotermometria. 4. Sensibilidade térmica. I.  
Araújo, Cid Bartolomeu de (Orientador). II. Título.

535.2

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2018-77

ANDRÉA FERREIRA DA SILVA MATOSO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARTICULADOS PARA  
APLICAÇÕES ÓTICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 20/08/2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Severino Alves Junior (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Anderson Stevens Leonidas Gomes (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Antonio Azevedo da Costa (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

A minha família.

Dedico

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus que me guia em todos os momentos da minha vida. Em seguida a minha família, especialmente ao meu filho amado Arthur.

Ao meu orientador professor Cid e aos co-orientadores professor Edílson e professora Beate pela confiança, oportunidade, paciência e ensinamentos.

Aos professores da UFPE Anderson Gomes, Eduardo Falcão, Eduardo Padrón e a professora Adriana Fontes pelos momentos de discussão sobre trabalhos.

Aos técnicos-administrativos do DF-UFPE: Maria Virgínea, Sérgio Santos, Claudésio da Silva, Teresa Cristina e Carlos Barreto. Aos técnicos do CETENE, Nataly, Júlia, Gian, Diego e Adriana. A todos os técnicos educacionais e estagiários da Pós-graduação em Ciências de Materiais-UFPE.

Aos amigos da UFPE, em especial a Johan e Euzébio. A todos que participaram do laboratório de Óptica Não Linear do DF-UFPE durante esse tempo de doutorado.

Enfim, agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para esta tese e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a síntese e caracterização de materiais particulados para aplicação em duas áreas distintas da ótica: nanotermometria e laser aleatório. A tese foi dividida em duas partes: A primeira parte foi a síntese, caracterização e aplicação em laser aleatório de partículas submicrométricas de dióxido de silício ( $\text{TiO}_2$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Dois trabalhos distintos foram gerados a partir destas estruturas. A busca de uma dispersão coloidal que não precipitasse com rapidez para garantir bons resultados óticos fez do sistema contendo as partículas de  $\text{TiO}_2$  na presença de rodamina 6G (Rh590) interessante para aplicação em laser aleatório. Com as partículas de  $\text{SiO}_2$  impregnadas com rodamina 640 (Rh640) a emissão laser bicromática com o segundo limiar laser bem definido determinou a importância desse sistema. As estruturas submicrométricas foram caracterizadas por microscopia eletrônica (MET/MEV), difratometria de raios-X (DRX) e Espectroscopia de Absorção no UV-Visível, sendo esta feita apenas para estimar a concentração de Rh640 dentro da sílica. A segunda parte da tese foi voltada para aplicação em nanotermometria ótica tendo como interesse a região do infravermelho próximo (NIR) e a faixa de temperatura entre 25-60 °C para uma posterior aplicação na área biológica. Nanopartículas de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  foram sintetizadas, caracterizadas e aplicadas para esse fim. Essas estruturas nanométricas foram caracterizadas por MET, análise elementar, DRX e potencial zeta. Nanocristais de borato de alumínio co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ ) foram também aplicados como sensores térmicos. Esses nanocristais foram previamente sintetizados e caracterizados pelo grupo de pesquisa do professor Lauro Maia da Universidade Federal de Goiás. A sensibilidade térmica das duas nanoestruturas foi calculada a partir da razão da intensidade de fluorescência de dois níveis acoplados termicamente considerando pares  $\text{Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ . Os valores de sensibilidade encontrados se mostraram competitivos com relação aos sistemas já estudados na literatura.

Palavras-chave: Lasers aleatórios. Nanotermometria ótica. Sensibilidade térmica.

## ABSTRACT

In this work the synthesis and characterization of particulate materials for application in two different optical areas were studied: nanothermometry and random laser. The thesis was divided into two parts: The first part was the synthesis, characterization and random laser application of submicron particles of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and silica (SiO<sub>2</sub>). Two distinct works were generated from these structures. The search for a colloidal dispersion that did not precipitate quickly to guarantee good optical results made the system containing the TiO<sub>2</sub> particles in the presence of rhodamine 6G (Rh590) interesting for application in random laser. With the SiO<sub>2</sub> particles impregnated with Rh640 the bichromatic laser emission with a second well defined laser threshold determined the importance of this system. The submicrometric structures were characterized by electron microscopy (MET/MEV), X-ray diffraction (XRD) and UV-Visible Absorption Spectroscopy, which was done only to estimate the concentration of Rh640 within the silica. The second part of the thesis was focused on optical nanothermometry with interest in the near infrared (NIR) region and the temperature range between 25-60 °C for later application in the biological area. Nanoparticles of  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> co-doped with Yb<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> were synthesized, characterized and applied for this purpose. These nanometric structures were characterized by MET, elemental analysis, XRD and zeta potential. Aluminum borate nanocrystals co-doped with Yb<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> (Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>) were also plated as thermal sensors. The nanocrystals were previously synthesized and characterized by the research group of Professor Lauro Maia of the Federal University of Goiás. The thermal sensitivity of the two nanostructures was calculated from the ratio of the two-level fluorescence intensity coupled to a Yb<sup>3+</sup> -Nd<sup>3+</sup>. The sensitivity values found were similar to those already reported in the literature.

Key-words: Random lasers. Optical nanothermometry. Thermal sensitivity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Classificação de misturas quanto ao tamanho de partículas dispersas.....	20
Figura 2	–	Energia livre total ( $\Delta G$ ) em função do raio da partícula [14].....	22
Figura 3	–	Ilustração da concentração do precursor em função do tempo, ilustrando a separação dos átomos que constituíam as moléculas, a nucleação e o crescimento do coloide. Modificada de [15].....	23
Figura 4	–	Polimerização por catálise ácida (a) e básica (b) [25].....	27
Figura 5	–	Ilustração de um sistema laser (a) convencional e (b) aleatório[40].....	30
Figura 6	–	Espetro de emissão de rodamina 640 quando a energia de bombeamento é (de baixo para cima) 0,68, 1,5 e 5,6 $\mu\text{J}$ . Os centros espalhadores utilizados foram partículas de ZnO com densidade de $2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . A inserção em (a) mostra a intensidade de emissão do laser aleatório em função da energia do pulso de excitação [42].....	31
Figura 7	–	Espetro de emissão de rodamina 640 quando a energia de bombeamento é (de baixo para cima) 0,68, 1,1 e 2,9 $\mu\text{J}$ . Os centros espalhadores utilizados foram partículas de ZnO com densidade de $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . A inserção em (a) mostra a intensidade de emissão do laser aleatório em função da energia do pulso de excitação [42].....	32
Figura 8	–	Geometrias dos dímeros de rodamina 6G de caráter (a) não-fluorescente e (b) fluorescentes. Modificado de [43].....	33
Figura 9	–	Aparato experimental para as medidas de laser aleatório.....	38
Figura 10	–	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das partículas de dióxido de titânio. Em detalhe, partícula com maior aumento.....	39
Figura 11	–	Histograma da distribuição de tamanho das partículas de $\text{TiO}_2$ .....	40

Figura 12 –	Difratograma de raios-X das partículas de TiO <sub>2</sub> .....	41
Figura 13 –	Caracterização do laser aleatório com partículas amorfas de TiO <sub>2</sub> e Rh6G. Espectros emitidos para energia de excitação de 0,015, 0,12 e 4,60 mJ, caracterizando energia, respectivamente, menor, próxima e maior que o limiar de operação do laser não-convencional de 0,11 mJ.....	42
Figura 14 –	FWHM e intensidade de pico dos espectros emitidos em função do EPE. A linha sólida é um ajuste sigmoidal para os dados da FWHM.....	43
Figura 15 –	Avaliação da fotodegradação da Rh6G na amostra sintetizada de TiO <sub>2</sub> amorfo e do TiO <sub>2</sub> comercial. Intensidade do pico em função do número de disparos, com medições realizadas com EPE 4,00 mJ (acima do limiar). A inserção ( <i>insert</i> ) mostra, da direita para a esquerda, soluções com partículas de TiO <sub>2</sub> comercial e do TiO <sub>2</sub> sintetizado.....	44
Figura 16 –	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de SiO <sub>2</sub> contendo Rh640 . (b) Histograma da distribuição de tamanho das partículas.....	45
Figura 17 –	Espectros de emissão normalizados para pulsos de excitação de 0,11 μJ e 2,65 μJ.....	46
Figura 18 –	Espectro da luz emitida pelo sistema laser aleatório para pulso de excitação de 0,39 μJ numa escala com aumento. A linha verde tracejada corresponde a uma Lorentziana associada aos monômeros. A linha verde sólida corresponde a uma Lorentziana centrada no comprimento de onda correspondente aos dímeros. A linha vermelha pontilhada é a soma das Lorentzianas dos monômeros e dímeros.....	47
Figura 19 –	Espectro de emissão do laser aleatório para pulsos de excitação de 66,4 μJ. Inserção: (a) e (b) Banda de absorção e emissão dos monômeros, respectivamente. (c) e (d) Banda de absorção e emissão dos dímeros [22].....	48

<b>Figura 20 –</b>	<b>(a) FWHM em função da EPE para os monômeros e dímeros. (b) Intensidade máxima do pico em função da energia do pulso de excitação para os dímeros e monômeros..</b>	<b>49</b>
<b>Figura 21 –</b>	<b>Esquema simplificado do processo de CAE. Adaptada de [53].....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 22 –</b>	<b>CAE por absorção sequencial de fótons. Adaptada de [54].....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 23 –</b>	<b>CAE por absorção simultânea de dois fótons. Adaptada de [53].....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 24 –</b>	<b>CAE por transferência de energia. Fonte: Adaptada de [54]..</b>	<b>57</b>
<b>Figura 25 –</b>	<b>CAE por luminescência cooperativa. Adaptada de [54].....</b>	<b>58</b>
<b>Figura 26 –</b>	<b>CAE por transferência de energia cooperativa. Adaptada de [54].....</b>	<b>59</b>
<b>Figura 27 –</b>	<b>Diagrama de energia de alguns íons terras-raras trivalentes num cristal de LaCl<sub>3</sub> [59].....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 28 –</b>	<b>Aparato experimental para as medidas de luminescência.....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 29 –</b>	<b>Micrografia das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>; a inserção mostra uma nanopartícula com formato esférico.....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 30 –</b>	<b>Histograma das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>. O diâmetro médio é de 21,4 nm ± 0,1 nm.....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 31 –</b>	<b>Espectro de EDS das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> .....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 32 –</b>	<b>Difratograma de raios-X das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> .....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 33 –</b>	<b>Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocristais de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: Yb<sup>3+</sup>/ Nd<sup>3+</sup>. A inserção mostra um aglomerado com forma irregular.....</b>	<b>77</b>
<b>Figura 34 –</b>	<b>Histograma dos nanocristais de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> co-dopados com Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>. O diâmetro médio calculado foi de 9,3 ± 0,8 nm....</b>	<b>78</b>
<b>Figura 35 –</b>	<b>Padrão de difração de raios-X das NPs de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: Yb<sup>3+</sup>/ Nd<sup>3+</sup> .....</b>	<b>79</b>

<b>Figura 36 –</b>	<b>Espectro de emissão das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> na temperatura ambiente (27 °C) com <math>\lambda_{ex} = 977,7 \text{ nm}</math> ( <math>10228 \text{ cm}^{-1}</math>).....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 37 –</b>	<b>Espectro de emissão das nanopartículas Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> na temperatura ambiente com <math>\lambda_{ex} = 977,7 \text{ nm}</math>.....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 38 –</b>	<b>(a) Comportamento do log da intensidade de luminescência versus log da potência de excitação para as nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>. Processo de um fóton em todos os comprimentos de onda. Os símbolos correspondem à emissão a 800 nm (círculos, declive: 0,68); emissão a 870 nm (quadrados, declive: 0,67); e emissão a 930 nm (triângulos, declive: 0,7).....</b>	<b>82</b>
<b>Figura 39 –</b>	<b>(a) Comportamento do log da intensidade de luminescência versus log da potência de excitação para as nanopartículas de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>. Processo de um fóton em todos os comprimentos de onda. Os símbolos correspondem à emissão em 800 nm (círculos, declive: 1,12); emissão a 864 nm (quadrados, declive: 1,14); e emissão a 920 nm (triângulos, declive: 0,78).....</b>	<b>82</b>
<b>Figura 40 –</b>	<b>Espectro de absorção por refletância difusa das NPs de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> no NIR.....</b>	<b>83</b>
<b>Figura 41 –</b>	<b>(a) Diagrama dos níveis de energia de Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>. A linha sólida vermelha para cima representa a transição de absorção óptica. As linhas sólidas vermelhas para baixo representam as transições de emissão óptica (luminescência). As linhas tracejadas pontilhadas azuis representam as transições assistidas por fônons. (b) Níveis de energia descritos em termos dos estados de par Yb<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> .....</b>	<b>85</b>
<b>Figura 42 –</b>	<b>Espectro de emissão das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> em diferentes temperaturas.....</b>	<b>86</b>

<b>Figura 43 –</b>	<b>Comportamento do Ln (<math>I_{800}/I_{930}</math>) e Ln (<math>I_{870}/I_{930}</math>) versus <math>1/T</math> para as nanopartículas de <math>\text{NaYF}_4</math> co-dopadas com <math>\text{Nd}^{3+}</math> e <math>\text{Yb}^{3+}</math> .....</b>	<b>87</b>
<b>Figura 44 –</b>	<b>Espectros de emissão das nanopartículas de <math>\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9</math> co-dopadas com <math>\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}</math> em diferentes temperaturas.....</b>	<b>89</b>
<b>Figura 45 –</b>	<b>Círculos pretos – Comportamento do Ln (<math>I_{800}/I_{920}</math>) versus <math>1/T</math> (<math>R^2 = 0,97</math>). Quadrados vermelhos - Comportamento do Ln (<math>I_{864}/I_{920}</math>) versus <math>1 / T</math> (<math>R^2 = 0,96</math>).....</b>	<b>90</b>

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAIS SUBMICROMÉTRICOS PARA APLICAÇÃO EM LASERS ALEATÓRIOS.....</b>	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Dispersão coloidal.....</b>	<b>20</b>
3.1.1	<i>Nucleação, crescimento e estabilização.....</i>	21
<b>3.2</b>	<b>Partículas de Sílica.....</b>	<b>25</b>
3.2.1	<i>Síntese de Stöber.....</i>	25
<b>3.3</b>	<b>Partículas de dióxido de titânio.....</b>	<b>27</b>
<b>3.4</b>	<b>Dispersões de partículas com corantes orgânicos: lasers aleatórios.....</b>	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese das partículas.....</b>	<b>34</b>
4.1.1	<i>Síntese das partículas de TiO<sub>2</sub>.....</i>	34
4.1.2	<i>Síntese das partículas de SiO<sub>2</sub> impregnadas com Rodamina 640.....</i>	35
<b>4.2</b>	<b>Preparação e caracterização das amostras.....</b>	<b>35</b>
4.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....</i>	35
4.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	36
4.2.3	<i>Espectroscopia de Absorção UV-Visível.....</i>	36
4.2.4	<i>Difração de Raio-X (DRX).....</i>	37
<b>4.3</b>	<b>Experimento laser aleatório.....</b>	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>39</b>
<b>5.1</b>	<b>Partículas de dióxido de titânio.....</b>	<b>39</b>
5.1.1	<i>Análise morfológica e cristalográfica das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.....</i>	39
5.1.2	<i>Resultados laser aleatório.....</i>	41
<b>5.2</b>	<b>Partículas de dióxido de silício.....</b>	<b>44</b>
5.2.1	<i>Análise morfológica das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.....</i>	44
5.2.2	<i>Resultados laser aleatório.....</i>	46
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>50</b>

<b>7</b>	<b>MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DOPADOS COM ÍONS LANTANÍDEOS PARA APLICAÇÃO EM TERMOMETRIA.....</b>	<b>51</b>
<b>8</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>53</b>
<b>8.1</b>	<b>Conversão Ascendente de Energia (CAE).....</b>	<b>53</b>
8.1.1	<i>CAE por absorção sequencial de fótons.....</i>	54
8.1.2	<i>CAE por absorção simultânea de dois fótons.....</i>	55
8.1.3	<i>CAE por transferência de energia entre íons.....</i>	56
8.1.4	<i>CAE por luminescência cooperativa.....</i>	57
8.1.5	<i>CAE por transferência de energia cooperativa.....</i>	58
<b>8.2</b>	<b>Íons terras-raras.....</b>	<b>59</b>
<b>8.3</b>	<b>Nanotermometria.....</b>	<b>63</b>
8.3.1	<i>Distribuição de população de Boltzmann: razão de intensidade de fluorescência.....</i>	65
<b>8.4</b>	<b>CAE em nanopartículas dopadas com íons terras-raras: sensores térmicos para aplicação biológica.....</b>	<b>66</b>
8.4.1	<i>Escolha de matrizes hospedeiras e co-dopagem com <math>Yb^{3+}</math> e <math>Nd^{3+}</math>.....</i>	66
<b>9</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>68</b>
<b>9.1</b>	<b>Síntese das nanopartículas de <math>NaYF_4</math> dopadas simultaneamente com 5,5% de <math>Yb^{3+}</math> e 0,5% de <math>Nd^{3+}</math>.....</b>	<b>68</b>
<b>9.2</b>	<b>Síntese dos nanocristais de <math>Al_4B_2O_9</math> dopados com 2% de <math>Nd^{3+}</math> e 1% <math>Yb^{3+}</math>.....</b>	<b>69</b>
<b>9.3</b>	<b>Preparação e caracterização das amostras.....</b>	<b>69</b>
9.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....</i>	69
9.3.2	<i>Difração de Raio-X (DRX).....</i>	70
9.3.3	<i>Potencial Zeta.....</i>	70
9.3.4	<i>Espectroscopia de Absorção UV-Visível por reflectância difusa.....</i>	71
9.3.5	<i>Medidas de luminescência.....</i>	71
<b>10</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>73</b>
<b>10.1</b>	<b>Análise morfológica e estrutural.....</b>	<b>73</b>
10.1.1	<i>Nanopartículas de <math>NaYF_4</math> co-dopadas com <math>Yb^{3+}</math> e <math>Nd^{3+}</math>.....</i>	73
10.1.2	<i>Nanopartículas de <math>Al_4B_2O_9</math> co-dopadas com <math>Yb^{3+}</math> e <math>Nd^{3+}</math>.....</i>	77
<b>10.2</b>	<b>Caracterização ótica das nanopartículas de <math>NaYF_4</math> co-dopadas com <math>Yb^{3+}</math> e <math>Nd^{3+}</math> e das NPs de <math>Al_4B_2O_9</math>: <math>Yb^{3+}/Nd^{3+}</math>.....</b>	<b>79</b>

<b>10.3</b>	<b>Nanotermometria ótica.....</b>	<b>86</b>
10.3.1	<i>Nanotermometria ótica das NPs de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> ..</i>	86
10.3.2	<i>Nanotermometria ótica das NPs de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> ..</i>	89
<b>11</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>92</b>
<b>12</b>	<b>CONCLUSÃO GERAL.....</b>	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE A – CURRICULUM VITAE.....</b>	<b>101</b>
	<b>APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O</b>	
	<b>DOUTORADO.....</b>	<b>113</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Sistemas coloidais vêm sendo utilizados desde os primórdios da humanidade, como, por exemplo, no uso de pigmentos para decorar as paredes das cavernas, assim como na fabricação de utensílios de cerâmica e em géis de produtos naturais como alimento. Materiais nanoestruturados e de dimensões submicrométricas são exemplos de sistemas coloidais. Nanomateriais são sistemas que apresentam propriedades físicas e químicas diferentes dos materiais massivos (*bulk*) como consequência de possuírem ao menos uma de suas dimensões espaciais entre 1 e 100 nm. Nessa faixa de tamanhos, os materiais tendem a apresentar propriedades intermediárias entre as moléculas ou agregados atômicos ( $< 1$  nm) e materiais em *bulk* ( $> 1$   $\mu\text{m}$ ) [1]. Grande parte dos fenômenos observados nesta escala de tamanho envolve os átomos interfaciais em virtude da alta razão superfície/volume inerente a esses sistemas. Já os materiais submicrométricos, como o próprio nome sugere, são estruturas cujas dimensões encontram-se entre as dimensões dos materiais nanométricos e os materiais micrométricos. Estes materiais submicrométricos devido ao seu pequeno tamanho também possuem propriedades interessantes e são amplamente estudados na literatura.

O controle de crescimento, de forma e estabilização dos coloides são fatores importantes em estudos que envolvem aplicações dessas estruturas no contexto científico atual. Devido às propriedades singulares que esses sistemas coloidais apresentam, essas estruturas podem ser utilizadas em diversas áreas do conhecimento. Dentre as várias áreas nas quais esses sistemas podem ser aplicados podemos mencionar a nanotermometria e aplicações em lasers não-convencionais (lasers aleatórios).

Devido o caráter multidisciplinar do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE, este trabalho de doutorado foi desenvolvido em dois projetos com objetivos distintos. Deste modo, esta tese foi dividida em duas partes: Parte 1 e Parte 2.

A Parte 1 é referente à produção de materiais submicrométricos para aplicação ótica em laser aleatório. Nesta parte do trabalho, dois tipos de partículas foram sintetizadas, caracterizadas e estudadas para esse fim.

A Parte 2 é direcionada para aplicação de nanoestruturas para sensoriamento de temperatura. Dois tipos de nanopartículas (NPs) foram utilizadas como nanotermômetros óticos. Uma delas (NPs de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ ) foi sintetizada, caracterizada e aplicada neste trabalho de doutorado. A outra nanoestrutura

- NPs de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  - foi sintetizada por outro grupo de pesquisa e sua aplicação como sensor térmico foi realizada como parte deste trabalho.

## 2 MATERIAIS SUBMICROMÉTRICOS PARA APLICAÇÃO EM LASERS ALEATÓRIOS

Materiais submicrométricos podem ser definidos como sistemas que apresentam dimensões entre 100-1000 nanômetros. Como já mencionado anteriormente, são estruturas com tamanho acima dos nanomateriais e abaixo dos materiais microestruturados. Mesmo possuindo dimensões maiores que os materiais nanométricos, os materiais submicrométricos também apresentam propriedades interessantes e diferentes dos materiais em *bulk*.

A utilização de sistemas particulados engloba diversas vertentes de aplicações. Essas partículas são bastante utilizadas em sistemas biológicos (sistemas de *drug-delivery*, marcação [2, 3]), analíticos (espectroscopias amplificadas em superfícies, por exemplo [4]), em dispositivos fotovoltaicos [5], tecnologia da informação (transmissão e armazenamento de dados [6]), catálise [7], no campo da ótica [8], entre outros.

Uma das aplicações no ramo da ótica onde se utilizam sistemas particulados é a geração de luz por lasers aleatórios (*random laser*). O laser aleatório resulta da interação da luz com meios amplificadores desordenados. Mais especificamente, é uma consequência de múltiplos eventos de dispersão de luz por difusores dielétricos ou metálicos e a formação de trajetos em circuito fechado a partir da luz dispersa [9]. Neste tipo de laser, partículas nanométricas, submicrométricas ou micrométricas constituem esses difusores ou espalhadores de luz, e outro componente participa como meio de ganho responsável pelo comprimento de onda de saída deste laser. Um exemplo desse meio de ganho é uma solução contendo corantes orgânicos.

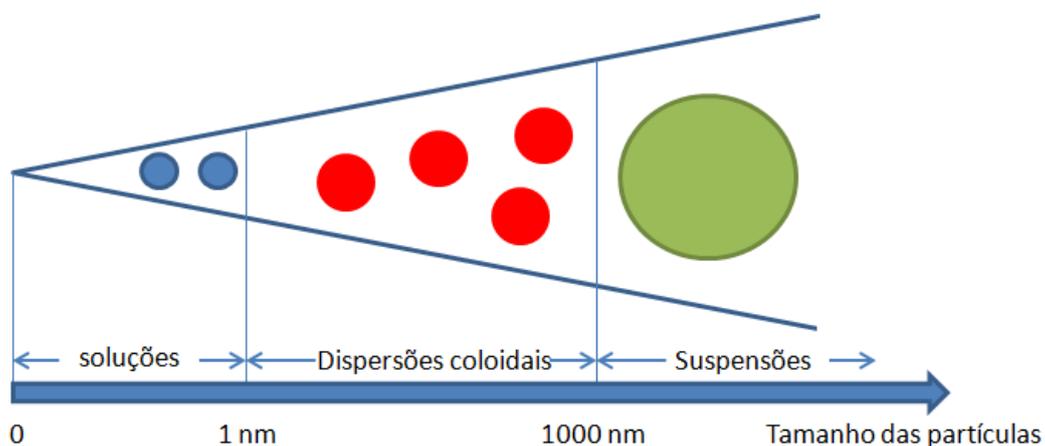
O laser, seja ele convencional ou laser aleatório, na maior parte dos casos caracteriza-se por ter um pico de emissão, com uma largura de linha bem fina para os lasers comuns e um pouco mais larga no caso do random laser, mas em certos sistemas do laser não-convencional pode ocorrer o surgimento de dois ou mais picos de emissão bem definidos: emissão bicromática ou multicromática, respectivamente. Em sistemas random lasers com corantes orgânicos, Vaveliuk e colaboradores [10] encontraram uma explicação para um sistema apresentando simultaneamente emissões laser em duas bandas espectrais. A emissão bicromática seria produzida por monômeros e dímeros. Monômeros são moléculas do corante comportando-se individualmente e os dímeros são agregados de duas moléculas. Esta emissão bicromática pode ocorrer quando grandes concentrações de moléculas são utilizadas [11].

Nesta primeira parte da tese foram sintetizadas partículas submicrométricas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em um meio com rodamina 590 (Rh590) e partículas submicrométricas de sílica impregnadas com rodamina 640 (Rh640). O objetivo desta parte do trabalho foi sintetizar e caracterizar essas estruturas para aplicação em lasers aleatórios. Sintetizar e investigar o comportamento laser aleatório de partículas de  $\text{TiO}_2$  estáveis no solvente com respeito a precipitação foi um dos objetivos específicos desta tese, assim como sintetizar e caracterizar partículas de  $\text{SiO}_2$  impregnada com corante em grande concentração e observar emissão laser aleatório bicromática.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Dispersão coloidal

As dispersões coloidais, também chamadas de coloides, são um tipo de mistura na qual um ou mais componentes do sistema apresentam pelo menos uma das suas dimensões entre 1 e 1000 nanômetros. Neste tipo de mistura as partículas coloidais (fase dispersa) estão hospedadas num meio contínuo (meio de dispersão ou dispersante), que pode ser gasoso, líquido ou sólido. Na Figura 1 está apresentada a classificação das misturas quanto ao tamanho das partículas presentes.



**Figura 1 – Classificação de misturas quanto ao tamanho de partículas dispersas.**

Basicamente, existem dois diferentes métodos de formação de dispersões coloidais. Um deles é a formação de coloides através da quebra de materiais maiores (*bulk*) e o outro é pelo acúmulo de agregados moleculares em um processo de nucleação e crescimento [12]. Na seção seguinte serão abordados os mecanismos de formação de partículas por nucleação e crescimento com ênfase em sistemas coloidais em meio líquido.

### 3.1.1 Nucleação, crescimento e estabilização

A formação de partículas coloidais pelo método de nucleação e crescimento foi inicialmente proposta por Lamer e Dinegar [13]. A nucleação consiste na formação de aglomerados de átomos que servirão como sítios para a etapa posterior de crescimento. Existem dois tipos de nucleação: a homogênea e a heterogênea. A heterogênea ocorre na presença de uma interface sólida (impurezas, superfícies) que funciona como catalisador facilitando o processo de nucleação, enquanto que na nucleação homogênea o processo ocorre sem a ajuda desses agentes nucleantes.

No processo de nucleação homogênea, a solução deve estar supersaturada do precursor formador das partículas. Uma solução supersaturada não é estável em energia, devido à presença de pequenos núcleos formados (*clusters*). Estes pequenos núcleos têm mais átomos em sua superfície que em seu interior, resultando em uma alta energia livre de Gibbs. Para minimizar a energia do sistema, esses *clusters* tendem a se agregar formando núcleos maiores. A energia livre total do sistema será a soma da energia livre devido à formação de um novo volume e à energia livre devido à nova superfície criada. Considerando partículas esféricas, tem-se a seguinte expressão que descreve a energia livre total do sistema:

$$\Delta G = -\frac{4}{V}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma. \quad (1)$$

Na equação 1,  $V$  é o volume atômico,  $r$  o raio dos núcleos,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $S$  a razão de saturação e  $\gamma$  a energia livre superficial por unidade de área. Quando  $S > 1$ , a energia livre total apresenta um máximo valor positivo para um determinado valor de raio crítico ( $r^*$ ). Este valor máximo é a energia necessária para haver nucleação. Na Figura 2 pode-se observar qualitativamente a barreira de ativação para que ocorra a nucleação das partículas.

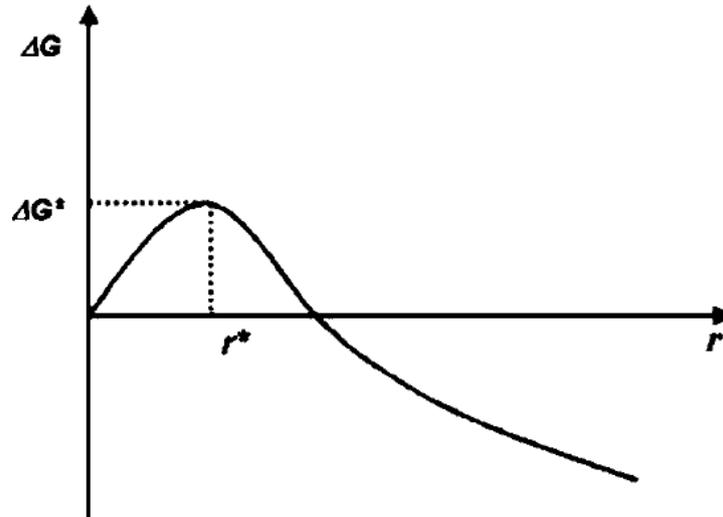


Figura 2 – Energia livre total ( $\Delta G$ ) em função do raio da partícula [14].

Os núcleos formados devem ter um raio mínimo ( $r^*$ ) para se tornarem estáveis, caso contrário se dissolvem e retornam ao volume. Portanto, os núcleos com  $r \geq r^*$  servirão como centros de nucleação para formação de partículas. Este valor de  $r^*$  pode ser calculado considerando-se  $d\Delta G/dr = 0$  na expressão acima, resultando na equação abaixo:

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)} \quad (2)$$

Com a agregação dos *clusters*, a concentração do precursor cai para o limite mínimo de supersaturação cessando a formação de novos núcleos e iniciando o processo de crescimento para formação das partículas. É interessante mencionar que para almejar uma uniformidade da distribuição de tamanho das partículas um curto período de nucleação é necessário. A Figura 3 ilustra o processo de nucleação e crescimento dos coloides através da concentração do precursor em função do tempo.

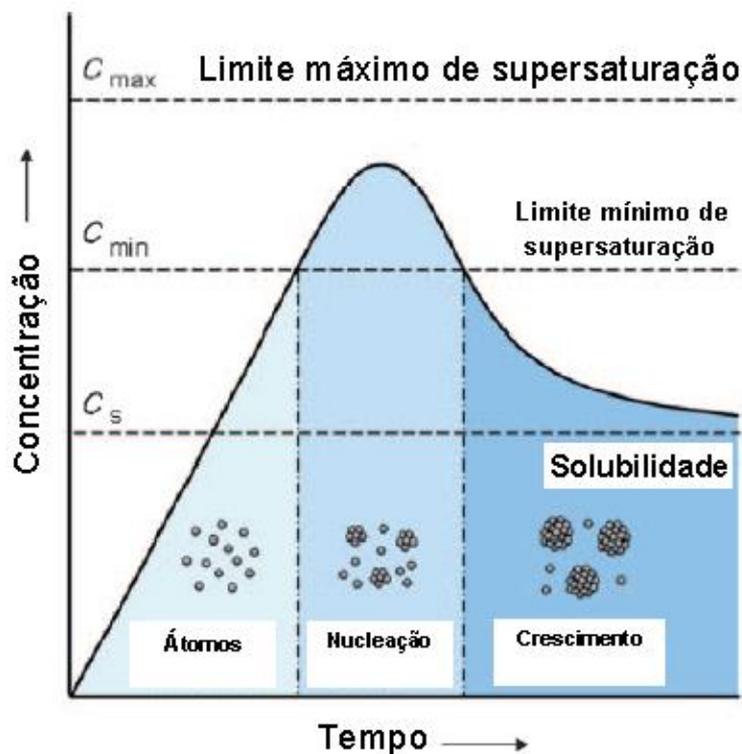


Figura 3 – Ilustração da concentração do precursor em função do tempo, ilustrando a separação dos átomos que constituíam as moléculas, a nucleação e o crescimento do colóide. Modificada de [15].

Após cessar a nucleação o processo de crescimento continua até atingir uma concentração de equilíbrio ( $C_s$ ). O crescimento das partículas pode ocorrer via crescimento secundário ou pelo amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*). Nesta etapa, as partículas menores crescem mais rapidamente que as maiores devido a maior energia livre. Quando a concentração do precursor fica abaixo da supersaturação mínima na etapa de crescimento, ocorre o processo chamado de amadurecimento de Ostwald em que as partículas maiores continuam a crescer à custa das menores. Abaixo do limite mínimo de supersaturação a razão de saturação ( $S$ ) diminui, e, de acordo com a Equação 2, o tamanho de  $r^*$  aumenta. Portanto, todas as partículas menores que este novo tamanho crítico serão dissolvidas e/ou consumidas pelas maiores. Se a reação for rapidamente interrompida nesta fase, as partículas terão uma ampla distribuição de tamanho [16]. No processo de crescimento secundário, partículas crescem por agregação com outras partículas. Este processo ocorre com partículas já estáveis em tamanho, que crescem ainda mais por combinação com núcleos menores instáveis.

O crescimento das partículas, dependendo da sua aplicação, precisa ser evitado para um controle de tamanho, garantindo por consequência a monodispersão do sistema coloidal. Para obter um tamanho desejado das partículas no meio líquido podem-se utilizar técnicas de repulsão eletrostática, efeitos estéricos e solvatação a fim de minimizar a energia superficial das partículas e evitar o processo de aglomeração.

A repulsão eletrostática em sistemas coloidais ocorre comumente devido à repulsão ocasionada pela dupla camada de cargas formada ao redor das partículas no meio líquido. A superfície das partículas possui átomos instáveis que estão disponíveis para ligações químicas. Como resultado, estas superfícies tornam-se carregadas eletricamente. Íons de carga contrária presentes no solvente são adsorvidos às superfícies das partículas formando a primeira camada, conhecida como camada de Stern. Outra camada mais externa de contra-íons, conhecida como camada difusa, se forma depois da camada de Stern. O potencial elétrico na fronteira entre as camadas de Stern e difusa é conhecido como potencial zeta e determina a estabilidade das partículas. Soluções coloidais com potencial zeta maior que +30 mV e menor que -30 mV são consideradas estáveis.

A energia de repulsão da dupla camada, no entanto, não garante a estabilidade de dispersão. As interações atrativas de curto alcance (forças de Van der Waals) induzem agregação à medida que as superfícies das partículas se aproximam. Para garantir esta estabilidade, geralmente compostos iônicos são inseridos no meio reacional no processo de síntese. O composto com carga positiva ou negativa ficará adsorvido sobre as partículas, conferindo-lhes, portanto, potencial eletrostático. Essa carga impede que as partículas aproximem-se o suficiente para que o processo de agregação se inicie. No entanto, dependendo do tipo e concentração utilizada desses eletrólitos, a carga superficial das partículas pode ser neutralizada, favorecendo o processo de agregação [17].

No processo de estabilização estérica, compostos poliméricos, proteínas ou dendrímeros podem ser introduzidos na síntese para criação de uma barreira mecânica na superfície das partículas impedindo a aproximação das mesmas. Estes compostos adsorvem sobre as partículas através da afinidade com sítios superficiais em decorrência de ligações de hidrogênio ou interações de Van der Waals. Quanto maior a afinidade entre as partículas e as moléculas do composto, melhor será a adsorção.

Na solvatação, as moléculas do dispersante envolvem as partículas coloidais por forças de atração. Estas partículas são liofílicas, ou seja, possuem bastante afinidade com o solvente. A interação das moléculas do dispersante com as partículas dispersadas resulta em uma camada fina do solvente fortemente aderida à partícula coloidal (camada de solvatação) que serve como barreira para evitar os processos de agregação. A afinidade dessas partículas pela água e soluções alcoólicas, por exemplo, resulta da presença de certos grupos polares (OH, COOH e NH<sub>2</sub>) em sua superfície através de ligações de hidrogênio com o solvente.

## **3.2 Partículas de Sílica**

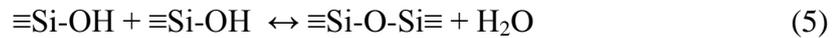
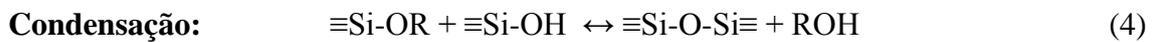
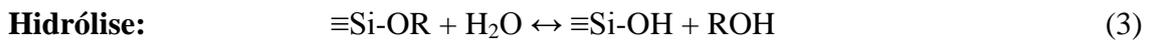
Nano ou submicrométricas partículas monodispersas de SiO<sub>2</sub> são comumente estudadas na literatura devido seu vasto número de aplicações. Estudos em catálise [18], adsorção [19], imagens celulares [20] e lasers aleatórios [21] são algumas das áreas onde essas partículas são frequentemente pesquisadas.

A obtenção de partículas de sílica esféricas monodispersas com tamanhos que cobrem quase todo o intervalo coloidal pode ser realizada por um método de síntese conhecido como o método de Stöber [22]. Neste tipo de síntese, as partículas de sílica são sintetizadas por hidrólise de ortosilicato de tetraetilo (TEOS), em meio etanólico na presença de amônia. Inúmeros são os trabalhos encontrados na literatura envolvendo partículas de SiO<sub>2</sub> cuja forma de obtenção foi a partir do método desenvolvido por Stöber e colaboradores.

### *3.2.1 Síntese de Stöber*

O processo de síntese de partículas de sílica pelo método de Stöber envolve a hidrólise e condensação do TEOS na presença de água utilizando hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) como catalisador (pH 11.0-12.0) em meio alcoólico. Com a otimização das quantidades dos componentes de partida, as propriedades físicas e químicas dessas partículas, tais como tamanho, porosidade, monodispersão e estabilidade coloidal podem ser adaptadas para diferentes aplicações.

As reações que basicamente descrevem a síntese de Stöber são descritas abaixo. Essas reações são características de sínteses via sol-gel, onde se pode preparar materiais nano e submicrométricos utilizando temperaturas relativamente baixas com baixo custo de produção por via úmida a partir de um precursor molecular do elemento desejado (os mais utilizados são os alcóxidos metálicos) [23].



Inicialmente, na etapa da hidrólise (Equação 3) o alcóxido metálico, no caso da síntese de sílica o TEOS ( $\equiv\text{Si-OR}$ , R é um grupamento alquila), é atacado pelas moléculas de água resultando na formação de grupos silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) devido à alta eletronegatividade do grupo alcóxido. Esses grupos silanóis podem reagir entre si ou com grupos do alcóxido não hidrolisado na etapa de condensação (Equações 4 e 5) resultando na formação de ligações de siloxanos ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ). As reações de hidrólise e condensação na síntese de Stöber são catalisadas por uma base ( $\text{pH}>7$ ). Neste tipo de catálise, a etapa de hidrólise é mais rápida que a etapa de condensação devido ao ataque nucleofílico dos ânions  $\text{OH}^-$  da base no alcóxido metálico, resultando na formação de grupos siloxanos que ao se polimerizarem formam *clusters* bastante ramificados. Esses *clusters* ramificados acabam por crescer e originar as partículas de sílica [24]. No processo de catálise ácida a etapa de hidrólise é lenta, resultando na formação de cadeias lineares no processo de polimerização. A representação da polimerização dos grupos siloxanos via catálise ácida e básica pode ser vista na Figura 4.

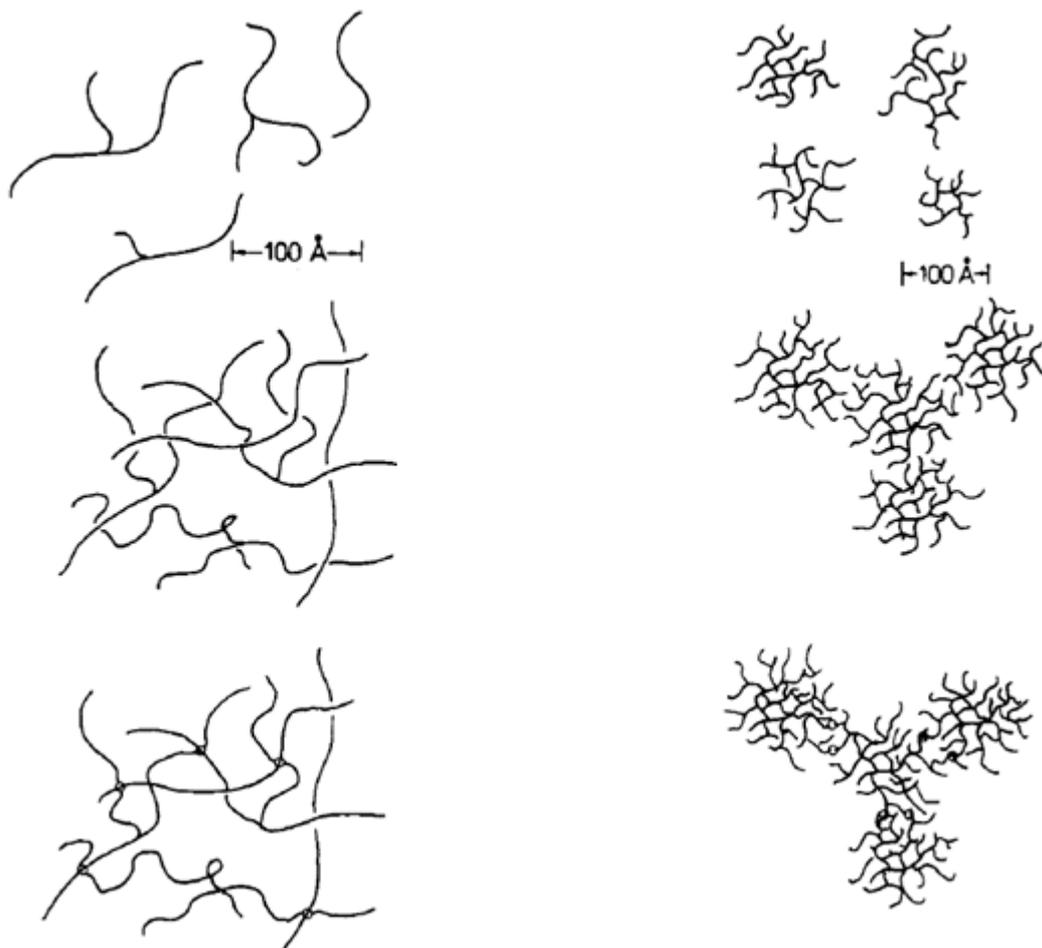


Figura 4 – Polimerização por catálise ácida (a) e básica (b) [25].

### 3.3 Partículas de dióxido de titânio

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos mais populares óxidos semicondutores devido a suas interessantes propriedades como alto poder oxidante, fotoestabilidade, estabilidade química e natureza não-tóxica [26]. É disponível comercialmente e fácil de sintetizar em laboratório [27].

O  $\text{TiO}_2$  existe na natureza tanto na forma amorfa como nas formas polimórficas anatase, rutilo, e brookita. Nas três formas cristalinas, os átomos de titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) são coordenados a seis átomos de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ), formando octaedros ( $\text{TiO}_2^{6-}$ ) [28]. As estruturas cristalinas diferem, portanto, pelos padrões de montagem das cadeias octaédricas [29].

TiO<sub>2</sub> na fase anatase tem uma estrutura cristalina que corresponde ao sistema tetragonal (com hábito dipiramidal) e é usado principalmente como um fotocatalisador sob irradiação UV [30]. TiO<sub>2</sub> na fase rutilo também possui uma estrutura cristalina tetragonal (com hábito prismático). Este tipo de óxido de titânio é bastante usado como pigmento branco em tintas para pintura. Já o TiO<sub>2</sub> na fase brookita tem uma estrutura cristalina ortorrômbica. Esta fase somente é estável em temperaturas muito baixas [31]. O TiO<sub>2</sub> é um material versátil, utilizado em diversos produtos, tais como pigmentos de tintas, cremes protetores solares, eletrodos eletroquímicos, e até mesmo como corante alimentar [32].

Dentre as várias qualidades do dióxido de titânio, a facilidade de sua obtenção em laboratório é bastante relevante. Vários métodos de obtenção têm sido relatados. Métodos solvotérmicos [33], deposição química a vapor (CVD) [34], métodos de microemulsões [35], *sputtering* [36] e processo sol-gel são exemplos.

Materiais nanoestruturados de dióxido de titânio são amplamente estudados e relatados na literatura. Estes materiais são utilizados em diversas áreas como, degradação de poluentes, produção de hidrogênio pela quebra fotocatalítica da água, células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) [37], espalhadores de luz em lasers aleatórios [38], entre outros.

O uso de partículas de dióxido de titânio como centros espalhadores de luz em lasers aleatórios é explicado devido ao seu alto índice de refração (~ 2,6) em relação ao índice de refração da solução (geralmente água (~1,33) ou etanol (~ 1,36)) contendo as moléculas ou materiais responsáveis por determinar o comprimento de onda do laser. Para aplicação nos lasers aleatórios, um alto contraste do índice de refração do centro espalhador em relação a solução determinante do comprimento de onda do laser gerado é uma característica indispensável para o bom funcionamento do laser em questão. O índice de refração do TiO<sub>2</sub> é mais alto que o da sílica (~1,46), o que lhe confere um maior poder dispersante de luz em relação ao SiO<sub>2</sub>.

### 3.4 Dispersões de partículas com corantes orgânicos: lasers aleatórios

Como já mencionado, materiais particulados são bastante estudados em diversas áreas do conhecimento. Dentre elas, pode-se mencionar a Física, em suas diferentes áreas de atuação. A Óptica, por exemplo, é uma das partes da Física onde esses materiais são bastante utilizados. Este ramo da ciência é responsável pelo estudo da geração, propagação e dos mecanismos de interação da luz com a matéria.

O laser é uma ferramenta bastante utilizada em diversas áreas, como na saúde, na indústria e também em nosso cotidiano, por exemplo, para leitura dos códigos de barras dos produtos vendidos em estabelecimentos comerciais. A ação laser ocorre devido à presença de três requisitos básicos: uma fonte de excitação (lâmpada de alta potência, outro laser, etc.), um meio de ganho (rubi, diodo semiconductor, He-Ne, Nd: YAG, corantes, etc.) que será responsável por determinar o comprimento de onda do laser e uma cavidade óptica. Nos lasers convencionais, essa cavidade é composta por dois espelhos. Um desses espelhos reflete totalmente a luz enquanto o outro reflete parcialmente. Porém, existe outra classe de lasers conhecida na literatura que não possui essa cavidade composta por espelhos. Esses lasers são conhecidos como lasers aleatórios.

Nos lasers convencionais, a emissão de luz pelo meio de ganho é amplificada devido à realimentação óptica pelos espelhos da cavidade. A ida e vinda dos fótons emitidos e refletidos pelos espelhos estimulam os átomos excitados do meio de ganho a emitirem luz devido ao processo de emissão estimulada. Ao escapar pelo espelho que reflete parcialmente a luz, a mesma sairá com grande intensidade. Esta luz emitida, também chamada de luz estimulada, monocromática, é completamente ordenada (coerente), diferente da emitida por uma lâmpada comum, cujas ondas eletromagnéticas apresentam diferentes frequências e viajam em diferentes direções.

Os lasers aleatórios foram inicialmente discutidos por Letkohov em 1968 [39]. Ele propôs que seria possível obter ação laser num meio onde não existe cavidade ótica. A Figura 5 ilustra a diferença de um sistema de laser convencional e laser aleatório. Em um laser aleatório, um material particulado - contendo um meio de ganho - pode agir como centro espalhador dispersando a luz em toda a amostra fazendo o papel semelhante a cavidade externa dos lasers convencionais.

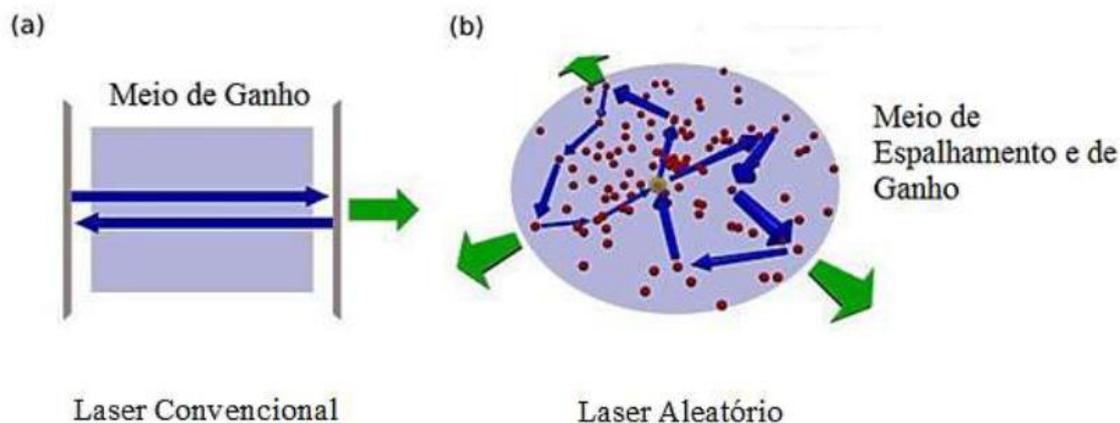


Figura 5 – Ilustração de um sistema laser (a) convencional e (b) aleatório [40].

Diferentemente dos lasers convencionais, a luz emitida nos lasers aleatórios não tem direcionalidade, ou seja, é multidirecional. Entretanto, Matos e colaboradores mostraram um laser aleatório a partir de uma dispersão coloidal de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e rodamina 6G dentro de uma fibra óptica microestruturada cuja luz emitida tinha um alto grau de direcionalidade [41]. Esse tipo de sistema laser capaz de gerar luz estimulada sem a presença de espelhos a partir de dispersões coloidais contendo corantes orgânicos foi inicialmente proposto por Lawandy e colaboradores em 1994 [11]. Como vantagem em relação aos lasers convencionais, o baixo custo de produção é destacado já que não é necessária uma tecnologia mais elaborada para sua fabricação.

É conhecida na literatura a existência de dois tipos de laser aleatório: com realimentação incoerente e com realimentação coerente [42]. Basicamente, em um laser aleatório com realimentação incoerente a luz espalhada sofre uma caminhada aleatória e aberta antes de deixar o meio. Em um laser aleatório com realimentação coerente, o espalhamento forte (densidade de partículas elevada, por exemplo) pode fazer a luz retornar ao centro espalhador no qual foi espalhado antes formando uma trajetória fechada. No ponto de vista experimental, esses dois tipos de lasers podem ser diferenciados a partir de seus espectros de emissão com o aumento da energia dos pulsos de excitação. Em um laser aleatório com realimentação incoerente, o aumento da energia dos pulsos de excitação leva a uma redução da largura a meia altura do espectro de emissão até o limiar (*threshold*) de operação do laser (no *threshold* a emissão deixa

de ser fluorescência e caracteriza-se um regime laser), assim como um aumento na intensidade de pico emitido. No laser aleatório com realimentação coerente, o aumento da energia dos pulsos de excitação leva ao aparecimento de vários picos estreitos (com largura a meia altura muito estreita, em torno de 0,2 nm), assim como o aumento de intensidade. A diferença entre os espectros de laser aleatório com realimentação incoerente e coerente pode ser vista nas Figuras 6 e 7.

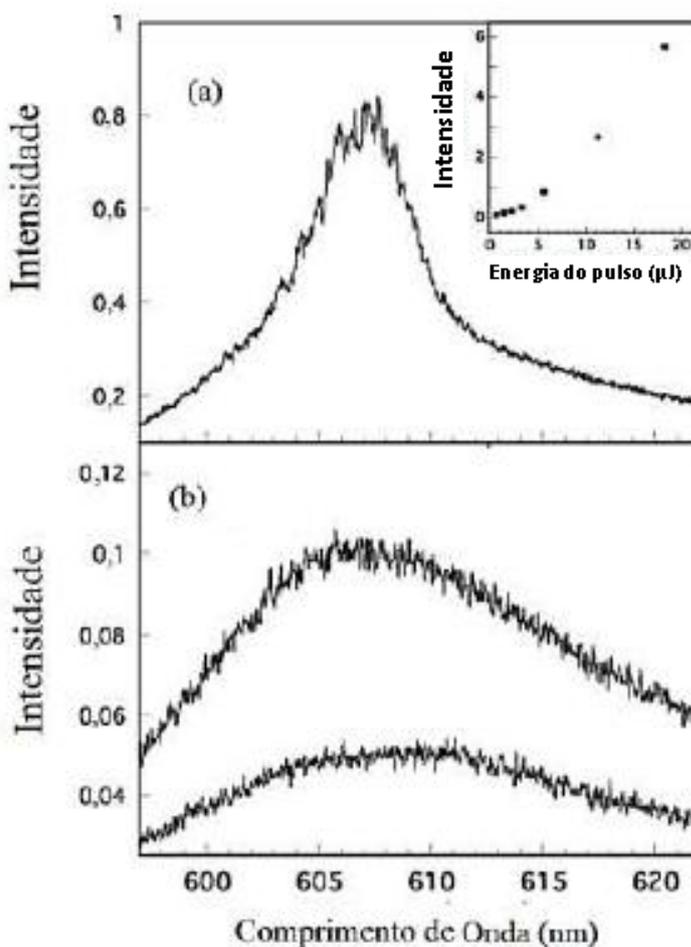


Figura 6 – Espectro de emissão de rodamina 640 quando a energia de bombeamento é (de baixo para cima) 0,68, 1,5 e 5,6  $\mu\text{J}$ . Os centros espalhadores utilizados foram partículas de ZnO com densidade de  $2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . A inserção em (a) mostra a intensidade de emissão do laser aleatório em função da energia do pulso de excitação [42].

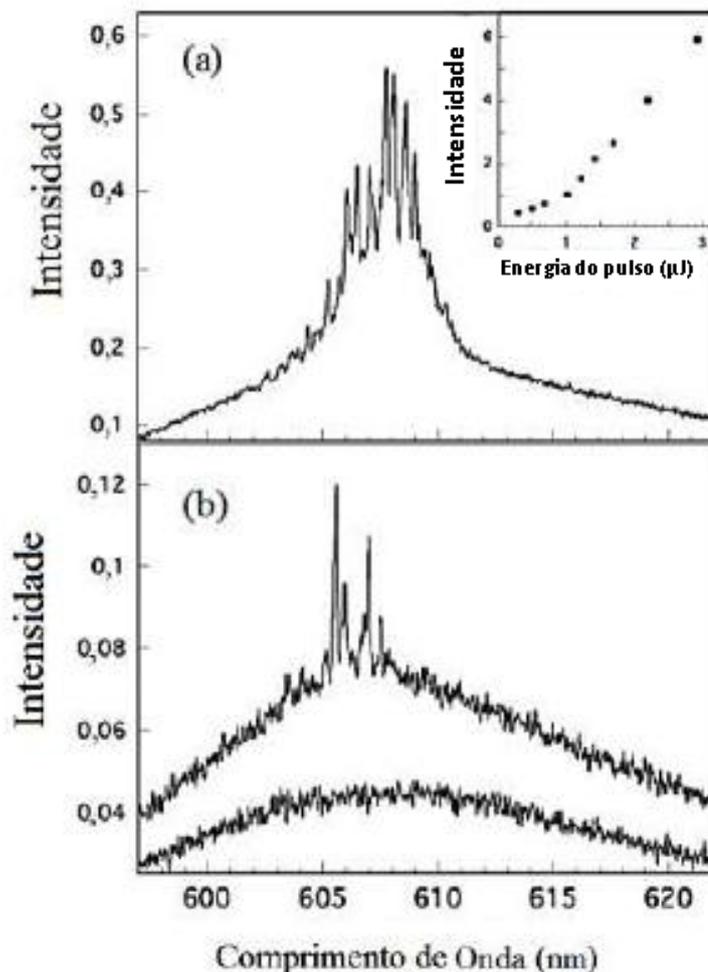
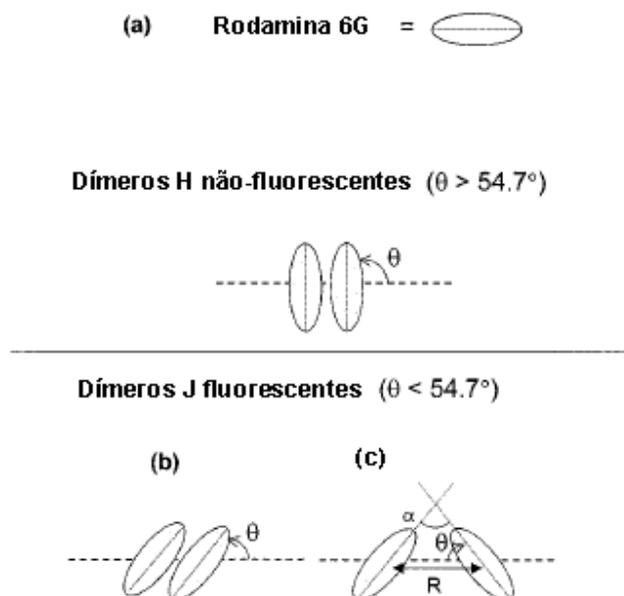


Figura 7 – Espectro de emissão de rodamina 640 quando a energia de bombeamento é (de baixo para cima) 0,68, 1,1 e 2,9  $\mu\text{J}$ . Os centros espalhadores utilizados foram partículas de ZnO com densidade de  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . A inserção em (a) mostra a intensidade de emissão do laser aleatório em função da energia do pulso de excitação [42].

Outra característica interessante observada em determinados lasers aleatórios foi a presença de emissão laser bicromática [11]. O trabalho publicado por Vaveliuk e colaboradores em 2003 [10] sugeriu uma explicação aceita até hoje para o entendimento desse fenômeno. Eles propuseram que a emissão bicromática - a partir de determinadas moléculas de corantes orgânicos - seria gerada devido à presença de monômeros e dímeros dessas moléculas. Esses corantes, a partir de determinadas concentrações, tendem a formar dímeros (agregado de duas moléculas) que dependendo do ângulo formado entre o eixo longitudinal de suas moléculas e a superfície de adsorção podem ser fluorescentes ou não fluorescentes [43]. As espécies não-fluorescentes são conhecidas na literatura como dímeros H e suas moléculas se apresentam em uma

estrutura tipo sanduíche, enquanto as espécies fluorescentes têm geometria oblíqua e são chamadas de dímeros J. Na Figura 8 pode-se observar a possível geometria para os dímeros não-fluorescentes do corante rodamina 6G e as possíveis geometrias para os dímeros fluorescentes.



**Figura 8 – Geometrias dos dímeros de rodamina 6G de caráter (a) não- fluorescente e (b) fluorescentes. Modificado de [43].**

A quantidade de dímeros formados em equilíbrio com os monômeros depende fortemente da concentração de corante e varia com o tipo e temperatura do solvente. As espécies não-fluorescentes parecem prevalecer em solventes polares como a água, enquanto que os dímeros fluorescentes parecem prevalecer em etanol e em outros solventes fracamente polares ou no estado adsorvido [44]. Para corantes da família dos xantenos (rodaminas, fluoresceínas, eosinas, entre outros), é conhecido na literatura que a influência dos dímeros pode ser apreciável em concentrações maiores que  $10^{-4}$  M à temperaturas ambiente [10].

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntese das partículas

#### 4.1.1 Síntese das partículas de $TiO_2$

A síntese das partículas amorfas de  $TiO_2$ , já descrita por Shida e colaboradores [45], foi desenvolvida pela metodologia sol-gel. Inicialmente foi preparada uma mistura de solvente de etanol P.A. (EtOH - 99,5%, Sigma Aldrich) e acetonitrila P.A. (AN - anidra, 99,8%, Sigma Aldrich), em uma razão de volume 1:1, EtOH/AN (1:1), obtendo-se um volume final de 5 mL. Nesta mistura, chamada de solução (A), foi introduzido, sob atmosfera de nitrogênio, 0,1 M de tetrabutóxido de titânio (TBO, 97%, Sigma), correspondente a 170  $\mu$ L. Uma segunda mistura de EtOH/AN (1:1), em um mesmo volume final de 5 mL, foi preparada e a esta mistura, chamada de solução (B), foram adicionados 0,2 M de  $NH_4OH$  P.A. (40  $\mu$ L) e água Milli-Q (90  $\mu$ L).

A reação para formação das partículas de  $TiO_2$  iniciou-se pela adição da solução (B) na solução (A) sob agitação magnética. A solução final foi agitada a 550 rpm por 5 minutos. Após o término da reação, foi adicionado etanol em um volume equivalente ao da solução final (10 mL) a fim de cessar a reação.

Em seguida, foi realizada a limpeza da amostra pela centrifugação do coloide a 10.000 RCF (Força Centrífuga Relativa) por 5 minutos e extração do sobrenadante e resuspensão em etanol por banho de ultrassom. Este processo de limpeza foi realizado 5 vezes. Por fim, após a última lavagem, as partículas de  $TiO_2$  foram resuspensas em 5 mL de etanol P.A. A concentração das partículas foi estimada a partir do valor da massa de uma partícula esférica de  $TiO_2$  e o resultado obtido foi de  $6.7 \times 10^{11}$  partículas/mL.

Desses 5 mL totais de NPs, 3 mL foram utilizados para as medidas de ótica. Nesses 3 mL foi adicionada uma massa de Rodamina 6G (Chloride, Exciton) para obtenção de uma concentração de  $10^{-4}$ M. A massa calculada do corante foi de 0,14 mg.

#### 4.1.2 Síntese das partículas de $\text{SiO}_2$ impregnadas com Rodamina 640

As partículas de sílica impregnadas com rodamina 640 (Rh640) foram sintetizadas a partir do método de Stöber com algumas modificações. Inicialmente, 50 mL de uma solução etanólica de Rh 640 (Exciton), de concentração  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , foram adicionados a 4 mL de TEOS. Em seguida foram adicionados a esta mistura 4 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%, Aldrich). O recipiente contendo a mistura final foi fechado e mantido em um banho de ultrassom por 2 horas.

Após as 2 horas, a mistura foi transferida para uma placa de Petri. Em seguida, 50 mL de etanol foram adicionados a esta placa e a mesma foi deixada na capela por 4 horas a fim de remover o excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Estes procedimentos têm por objetivo finalizar as reações químicas de formação das partículas.

Em seguida, foi realizada a limpeza do coloide resultante por centrifugação (10.000 RCF por 3 minutos) com extração do sobrenadante e resuspensão em etanol por banho de ultrassom. Este processo de limpeza foi realizado 10 vezes. Por fim, o coloide foi aquecido a  $70^\circ\text{C}$  por 12 h para obtenção do pó das partículas submicrométricas de sílica contendo rodamina 640.

## 4.2 Preparação e caracterização das amostras

### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de campo claro das partículas de dióxido de titânio foram feitas em um microscópio FEI Morgagni 268D de 100 kV e em um FEI, Tecnai20 de 200 kV no CETENE.

A preparação para MET foi realizada diluindo 50  $\mu\text{L}$  das partículas em 1 mL de etanol. A amostra foi então exposta a um banho de ultrassom por 5 minutos, em seguida gotejada numa grade de microscopia conhecida como *holey carbon* e por fim, seca a  $60^\circ\text{C}$  por 1 hora. As micrografias geradas foram analisadas no software Image Pro Plus para obtenção de tamanho médio das partículas.

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura das partículas de sílica foram feitas em um microscópio Jeol JSM 5900 no Departamento de Física da UFPE. Na preparação para microscopia eletrônica de varredura, 15 mg do pó contendo as partículas de sílica foram diluídos em 8 mL de etanol. Em seguida, a dispersão coloidal foi gotejada em um *wafer* de silício já anexado a um *stub* através de cola de prata. Após um tempo de secagem, este *stub* foi colocado no porta amostra do microscópio para realização das imagens.

Inicialmente, o *stub* e o *wafer* de silício foram submetidos a um procedimento de limpeza: eles foram imersos em béqueres separados contendo acetona e levados ao banho de ultrassom por 5 minutos. Para finalizar, o *stub* e o pedaço de *wafer* de silício foram secos a temperatura ambiente.

Devido às partículas de sílica não serem condutoras, o *stub* contendo a amostra foi submetido a um *sputtering* para deposição de uma fina camada metálica. O equipamento utilizado foi o BAL-TEC SCD 050 *sputter-coater* localizado no Departamento de Física da UFPE. Os parâmetros utilizados para deposição da camada metálica de ouro (5 nm de espessura) foram 40 mA por 17 s. As imagens geradas por MEV também foram analisadas no *software* Image Pro Plus para obtenção de tamanho médio das partículas.

#### 4.2.3 Espectroscopia de Absorção UV-Visível

Os espectros de absorção para amostra de sílica dopada com rodamina 640 foram obtidos num espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5E UV-Vis-NIR (300 nm - 2000 nm) localizado no Departamento de Física da UFPE.

A fim de obter a concentração de corante infiltrado nas partículas de SiO<sub>2</sub> (através da lei de Beer), 641 mg do pó de SiO<sub>2</sub> foram dissolvidos em etanol e em seguida foram adicionados 20 µL de HF (ácido fluorídrico) a 5%. Este procedimento foi realizado a fim de destruir as partículas de SiO<sub>2</sub> do meio deixando apenas o corante em solução. Passados 5 minutos, a amostra foi colocada em uma cubeta de quartzo e o

espectro de absorção foi medido. A concentração de corante calculada foi de aproximadamente  $10^{-2}$ M.

A fim de observar se o espectro da Rodamina 640 sofre mudanças com a presença do HF, espectros de absorção foram medidos depois de 2, 10 e 20 minutos. Nenhuma mudança foi observada nos espectros de absorção, concluindo que o HF age apenas destruindo as partículas de sílica.

#### 4.2.4 Difração de Raio-X (DRX)

As análises de Difração de Raios- X (DRX) foram realizadas no CETENE onde foi utilizado um difratômetro de raios-x Bruker D8 *Advanced*. As medidas foram obtidas através da radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda=1,5406$  Å) na faixa de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com *step* de  $0,02^\circ$  sendo a velocidade de análise 0,02 passos por segundo.

Para análise de DRX 1 mL da amostra de  $TiO_2$  puro foi seca a  $60^\circ C$  por 12 horas. A medida foi realizada utilizando como substrato um *wafer* de silício monocristalino direção (100).

### 4.3 Experimento laser aleatório

A fonte de excitação utilizada para o experimento de laser aleatório foi o segundo harmônico do laser Q-switched Nd:YAG (7 ns, 532 nm) operando a 5 Hz. As medidas foram realizadas no modo de tiro-único (ou *single-shot*) nas partículas de  $SiO_2$ . O aparato experimental para a excitação do laser aleatório está ilustrado na Figura 9. Para controlar a energia incidente na amostra foram utilizados uma placa  $\lambda/2$  e um polarizador logo após o feixe sair do laser. Para monitorar a energia enviada à amostra foram utilizados um divisor de feixe e um fotodiodo. No experimento com as partículas de  $SiO_2$ , o feixe de laser foi focalizado na amostra por uma lente de 20 cm de distância focal, o que produz um *spot* de aproximadamente  $10^{-5} cm^2$ . Para o experimento com as partículas de  $TiO_2$  o feixe foi focalizado por uma lente de 10 cm de distância focal, produzindo um *spot* de aproximadamente  $0,7 mm^2$ . A amostra de sílica foi prensada na cavidade de um disco plástico (diâmetro 7,4 mm; profundidade 3,0 mm) para realização das medidas. Para a amostra de  $TiO_2$ , o coloide contendo rodamina 6G foi introduzido

em uma cubeta de quartzo de 10 mm. Os espectros foram coletados por um conjunto de lentes de 5 cm de distância focal. Um conjunto de filtros de densidade neutra foi utilizado entre as lentes coletoras para evitar danos ao espectrômetro. A emissão foi analisada usando um espectrômetro Ocean Optics (resolução da ordem de 0,1 nm) equipado com um Charge-Coupled Device (CCD).

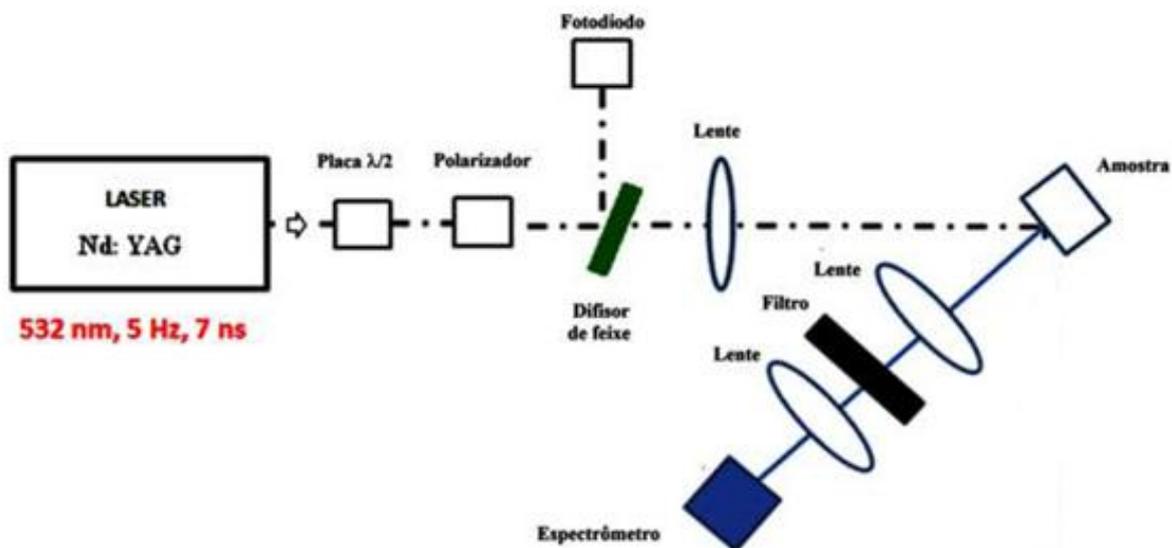


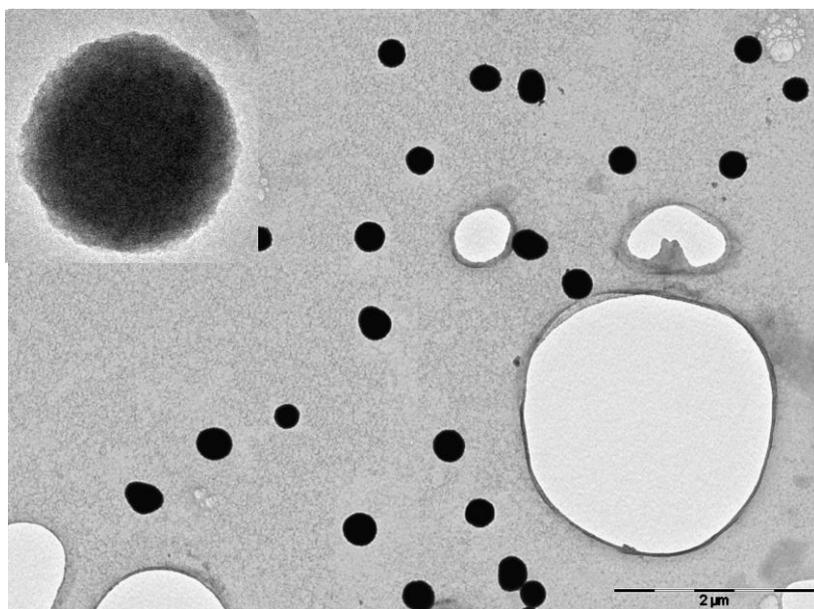
Figura 9 – Aparato experimental para as medidas de laser aleatório.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Partículas de dióxido de titânio

#### 5.1.1 Análise morfológica e cristalográfica das nanopartículas de $TiO_2$

A Figura 10 mostra a morfologia esférica das partículas de dióxido de titânio preparadas pela metodologia sol-gel. A imagem foi adquirida utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão.



**Figura 10** – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das partículas de dióxido de titânio. Em detalhe, partícula com maior aumento.

Observando a imagem acima, nota-se que as partículas em sua maioria apresentam a forma esférica e mesmo não havendo estabilizante no processo de síntese, não é relevante a agregação/coalescência. Medidas de potencial zeta determinaram que a carga de superfície deste  $TiO_2$  é praticamente neutra (-7,55 mV). Por consequência, devido à deficiência de carga, a agregação deveria ser favorecida pela ausência de forças de repulsão entre as partículas. O processo de agregação pode ter sido evitado

devido à presença de grupos OH na superfície das partículas (provenientes da etapa de hidrólise da metodologia sol-gel). O dispersante do meio (etanol) pode estar solvatando as partículas por meio de ligações de hidrogênio com os grupos OH e desta forma evitando-se o processo de agregação. Em destaque na Figura 10, pode-se ver uma imagem de apenas uma partícula em um grande aumento. Observam-se algumas irregularidades na superfície da partícula o que sugere área superficial elevada e/ou presença de poros. Uma área superficial elevada e presença de poros favorece uma maior dispersão da luz entre as partículas favorecendo a ação laser na presença de um meio de ganho. A partir da contagem de mil partículas foi calculado o diâmetro médio das mesmas, como pode ser visto na Figura 11. O valor médio observado foi de  $168 \pm 28$  nm.

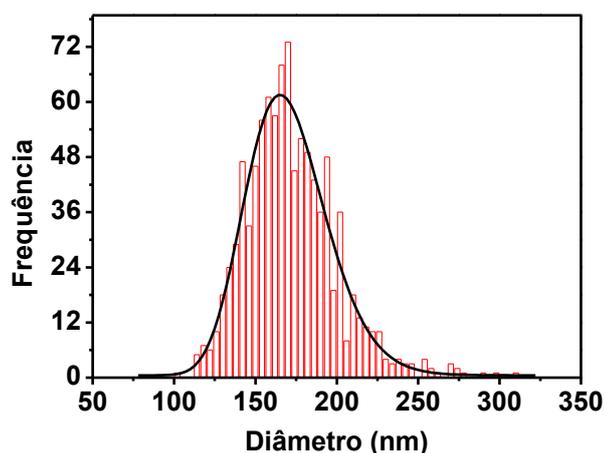


Figura 11 – Histograma da distribuição de tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$ .

Na Figura 12 é mostrado o difratograma obtido para a amostra de  $\text{TiO}_2$ . Este difratograma apresenta halos largos, característicos de materiais amorfos.

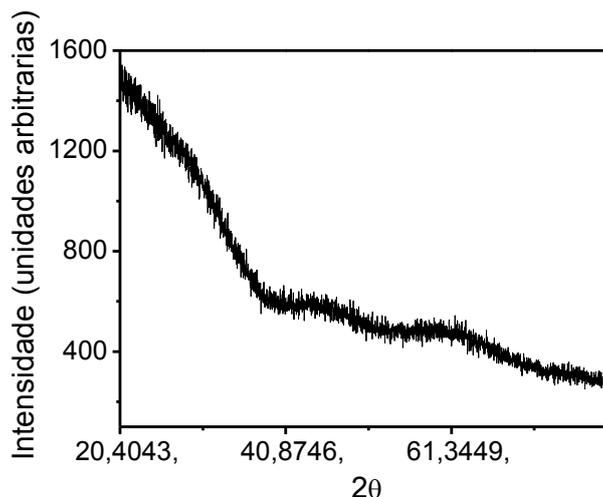


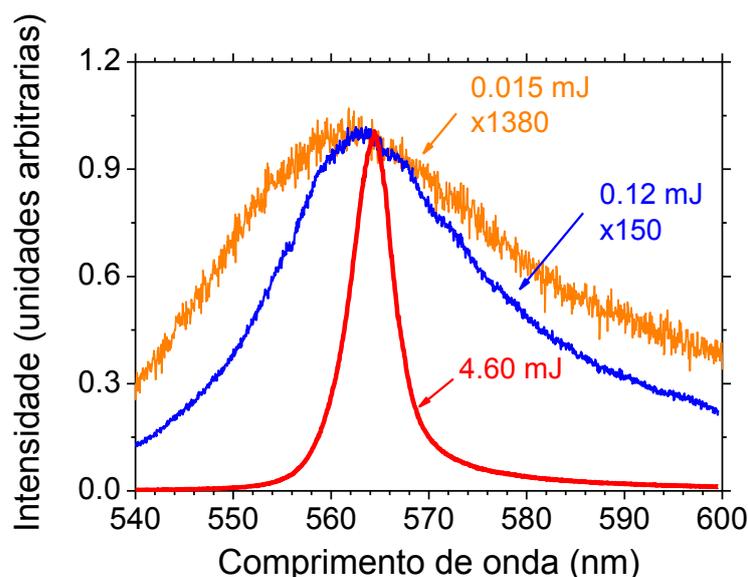
Figura 12 – Difratoograma de raios-X das partículas de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.1.2 Resultados laser aleatório

Com o interesse de observar o comportamento das partículas de  $\text{TiO}_2$  com respeito a precipitação, o coloide foi primeiramente excitado durante um tempo equivalente a centenas de milhares de pulsos do laser. Foi observado que essas partículas não sofreram precipitação durante todo esse tempo. A não precipitação das partículas ocorre porque elas possuem grupos hidroxilas em sua superfície (proveniente da metodologia de síntese sol-gel) que fazem ligações de hidrogênio com as moléculas de etanol, deixando o coloide mais tempo disperso no solvente. Um tempo maior do coloide disperso no solvente torna esse material interessante para laser aleatório já que a predominância das configurações de desordem do sistema favorecem observações de longo prazo das propriedades deste laser.

A Figura 13 mostra o espectro normalizado emitido pelo corante na presença das partículas de  $\text{TiO}_2$  quando excitadas por diferentes intensidades. Observou-se um estreitamento da largura de banda e um leve desvio para o vermelho com o aumento da intensidade de excitação do laser convencional. Para pulsos do laser de 0,015 mJ, no qual o sistema está abaixo do limiar de operação do laser aleatório, pode-se observar uma largura a meia altura (FWHM) de aproximadamente 44 nm. A energia limiar de operação do laser não-convencional foi determinada e mostrada na Figura 14. Para pulsos de excitação de 0,12 mJ, situação em que o sistema está próximo ao limiar de

operação do laser aleatório, o espectro obtido possui uma FWHM de aproximadamente 25 nm. Pode-se observar que o comprimento de onda central (560 nm) se deslocou em direção ao vermelho por aproximadamente 2 nm. Por fim, foi medido um espectro de emissão com pulsos do laser acima do limiar de operação do laser, em 4,60 mJ. Pode-se observar ainda mais o estreitamento da largura de banda (FWHM de 5 nm) e o desvio para o vermelho (2 nm).

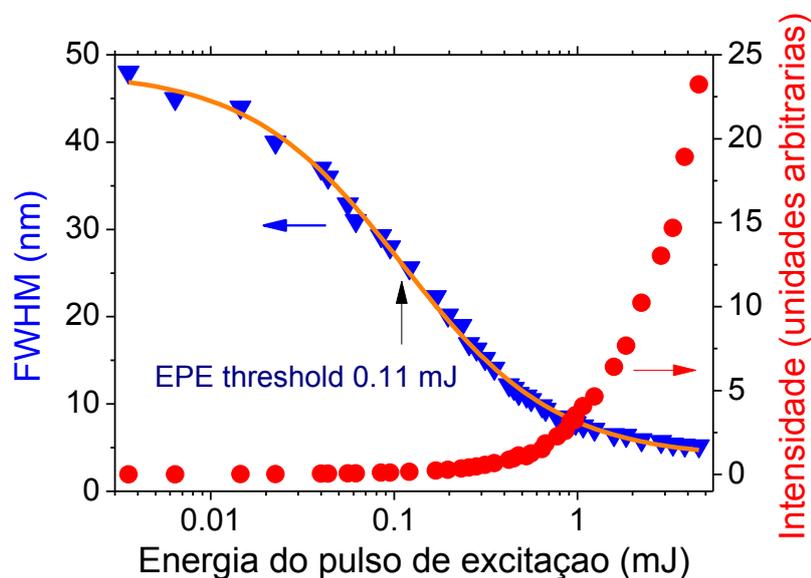


**Figura 13** – Caracterização do laser aleatório com partículas amorfas de  $\text{TiO}_2$  e Rh6G. Espectros emitidos para energia de excitação de 0,015, 0,12 e 4,60 mJ, caracterizando energia, respectivamente, menor, próxima e maior que o limiar de operação do laser não-convencional de 0,11 mJ.

A Figura 14 apresenta o estreitamento da largura de banda dos espectros de emissão, caracterizado pela FWHM (sigla em inglês para largura de linha à meia altura), e a intensidade do pico em função da energia de excitação do pulso (EPE). A partir do gráfico FWHM em função da EPE é possível conhecer a energia correspondente ao limiar de operação do laser não-convencional. O valor do limiar encontrado para este sistema foi de 0,11 mJ. Foi verificado também que intensidade do pico cresce com o aumento da energia de excitação do pulso, como ocorre com todos os lasers.

Como já mencionado na seção 2, o limiar de operação do laser separa o regime fluorescente do laser aleatório. O comportamento laser observado neste material estudado é similar a outros estudos relatados para sistemas coloidais baseados em

corante, mesmo em diferentes hospedeiros [46, 47]. O espectro laser aleatório sem picos e o estreitamento espectral são típicos de laser não-convencionais baseados em corantes, e foi claramente demonstrado que não é devido à emissão espontânea amplificada [11].



**Figura 14** – FWHM e intensidade de pico dos espectros emitidos em função do EPE. A linha sólida é um ajuste sigmoidal para os dados da FWHM.

A análise de fotodegradação do corante Rh6G na presença do coloide também foi estudada. Para isto foi medida a intensidade do pico do laser aleatório, com energia de excitação do pulso acima do limiar de operação (4,00 mJ), em função do número de disparos do laser. Como pode ser visto na Figura 15, a dispersão contendo o corante não apresenta qualquer indicação relevante de fotodegradação por aproximadamente  $10^5$  disparos (5,6 horas), diferente da solução de corante com  $\text{TiO}_2$  comercial contendo a mesma concentração de Rh6G, que apresenta decaimento considerável da intensidade já nos primeiros 100 disparos. Portanto, a dispersão de Rh6G com  $\text{TiO}_2$  sintetizado via metodologia sol-gel mostra ser bastante útil para estudos de laser aleatório e aplicações que requerem longa exposição aos pulsos ópticos incidentes.

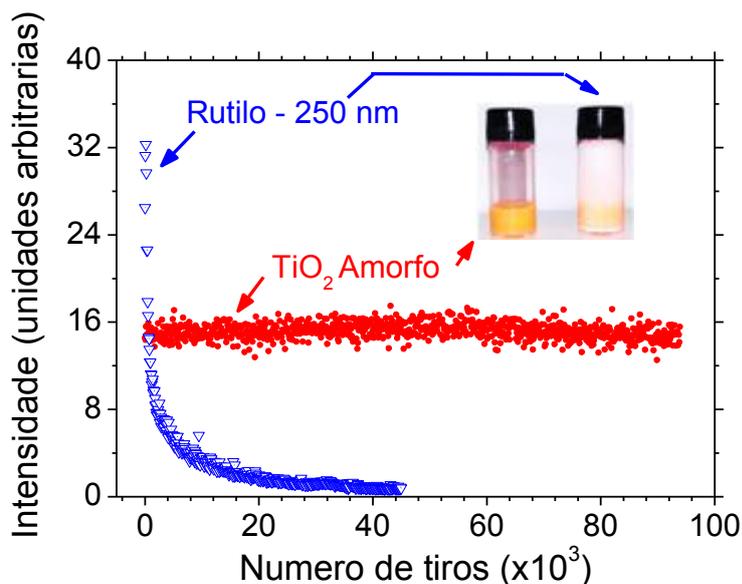


Figura 15 – Avaliação da fotodegradação da Rh6G na amostra sintetizada de  $\text{TiO}_2$  amorfo e do  $\text{TiO}_2$  comercial. Intensidade do pico em função do número de disparos, com medições realizadas com EPE 4,00 mJ (acima do limiar). A inserção (*insert*) mostra, da direita para a esquerda, soluções com partículas de  $\text{TiO}_2$  comercial e do  $\text{TiO}_2$  sintetizado.

## 5.2 Partículas de dióxido de silício

### 5.2.1 Análise morfológica das nanopartículas de $\text{SiO}_2$

A Figura 16 (a) mostra a morfologia das partículas de dióxido de silício. A imagem foi adquirida utilizando-se microscopia eletrônica de varredura. Pode-se observar que algumas partículas têm o formato esférico e que outras sofreram agregação/coalescência. O processo de agregação/coalescência provavelmente foi favorecido devido à presença do corante no processo de síntese. A presença dos íons da Rodamina 640 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_2^+$  e  $\text{ClO}_4^-$ ) desestabiliza a camada de solvatação formada entre a superfície das partículas (contendo grupos OH provenientes do processo de síntese) e o solvente (etanol), neutralizando as cargas superficiais e resultando na união das mesmas. O diâmetro médio das partículas esféricas foi calculado a partir da contagem de mil partículas e o valor médio observado foi de  $430 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$ , como mostrado na Figura 16 (b).

(a)

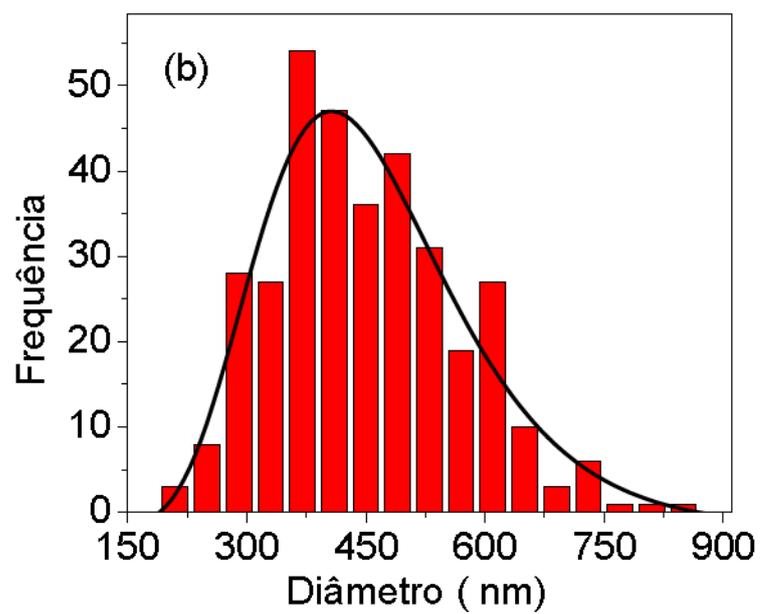
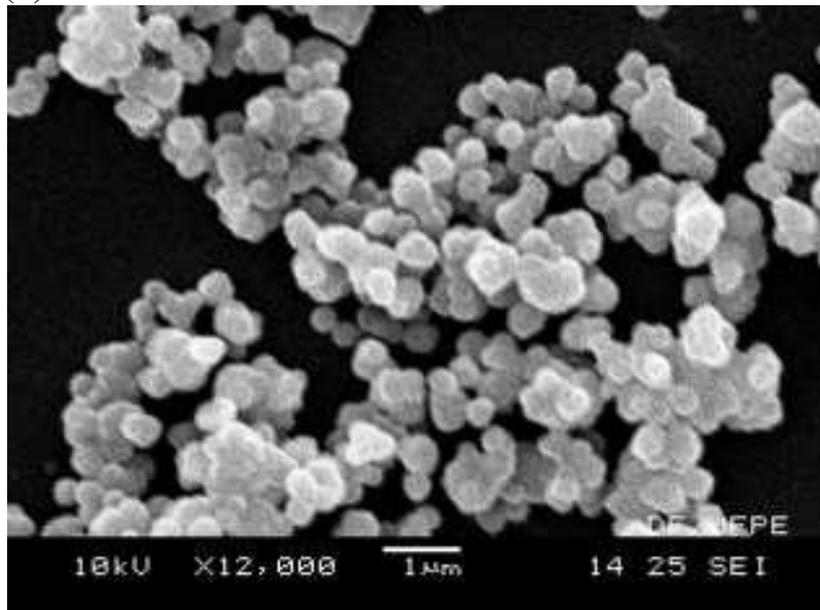


Figura 16 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de  $\text{SiO}_2$  contendo Rh640 . (b) Histograma da distribuição de tamanho das partículas.

### 5.2.2 Resultados laser aleatório

A Figura 17 mostra o espectro normalizado da luz emitida pelo corante dentro das partículas de SiO<sub>2</sub> quando excitadas por diferentes intensidades. Observou-se, assim como nas partículas de TiO<sub>2</sub> com Rh6G, um estreitamento da largura de banda e um leve desvio para o vermelho com o aumento da intensidade de excitação do laser convencional. Para pulsos do laser de 0,11  $\mu\text{J}$ , no qual o sistema está abaixo do limiar de operação do laser aleatório, pode-se observar uma FWHM de aproximadamente 48 nm. Para pulsos de excitação de 2,65  $\mu\text{J}$ , o espectro obtido possui uma FWHM de aproximadamente 8,6 nm. Pode-se observar que o comprimento de onda central (615 nm) se deslocou em direção ao vermelho por aproximadamente 9 nm.

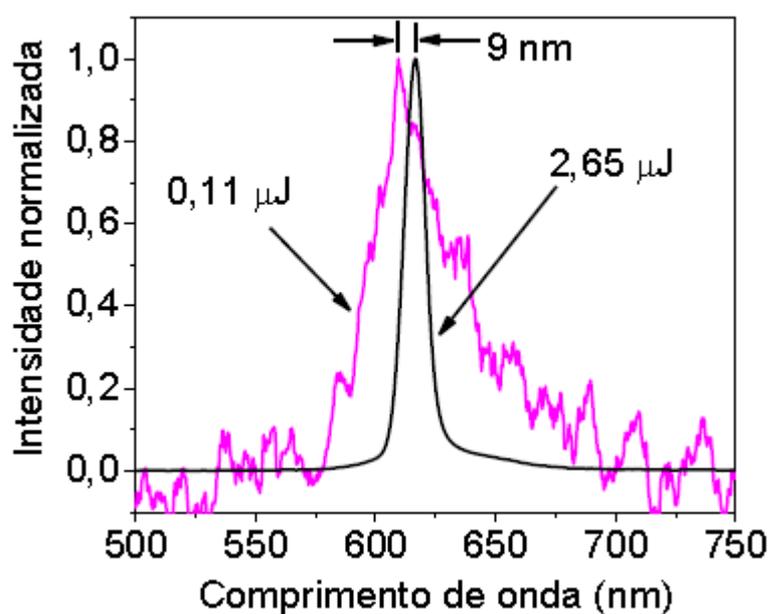


Figura 17 – Espectros de emissão normalizados para pulsos de excitação de 0,11  $\mu\text{J}$  e 2,65  $\mu\text{J}$ .

A Figura 18 mostra o espectro de emissão em uma escala vertical maior obtido a partir de pulsos de excitação de 0,39  $\mu\text{J}$  para mostrar a presença dos dímeros. A fluorescência dos monômeros e dímeros pode ser observada na curva em vermelho sobreposta ao espectro experimental, respectivamente, pelo pico centrado em 615 nm e

pelo ombro à direita do espectro. A curva Lorentziana em verde tracejado é associada com os monômeros e a curva verde sólida é uma curva Lorentziana mostrando a presença de uma segunda fluorescência (centrada em 650 nm) associada aos dímeros.

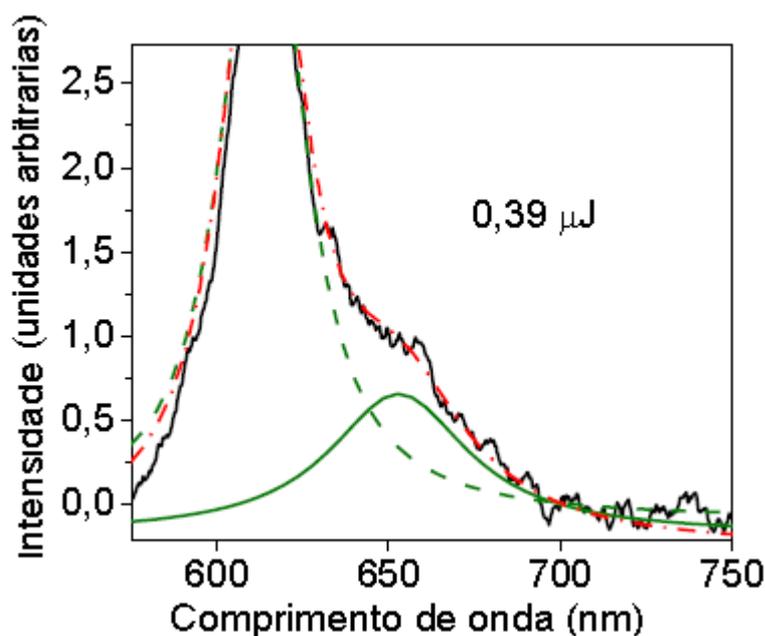


Figura 18 – Espectro da luz emitida pelo sistema laser aleatório para pulso de excitação de 0,39  $\mu\text{J}$  numa escala com aumento. A linha verde tracejada corresponde a uma Lorentziana associada aos monômeros. A linha verde sólida corresponde a uma Lorentziana centrada no comprimento de onda correspondente aos dímeros. A linha vermelha pontilhada é a soma das Lorentzianas dos monômeros e dímeros.

A Figura 19 mostra o espectro de emissão normalizado correspondente a pulsos de excitação de 66,4  $\mu\text{J}$  apresentando um máximo centrado em aproximadamente 650 nm com largura a meia altura de 6,5 nm e uma emissão de menor intensidade em aproximadamente 620 nm. Pode-se observar que com o aumento da intensidade de excitação a emissão da amostra fica mais atenuada para dímeros.

Esse fenômeno do aumento da intensidade dos pulsos de excitação levar à diminuição da intensidade de emissão do pico referente ao monômero e a um aumento do pico de emissão referente ao dímero já foi observado na literatura [10] e depende da sobreposição entre a banda de emissão do doador e a banda de absorção do aceitador. O processo de transferência de energia dos monômeros para os dímeros é favorecido pois existe uma região de absorção do dímero da Rh640 que se sobrepõe a uma região de emissão do monômero, favorecendo o aumento da emissão dos dímeros (inserção na

Figura 19). Vale ressaltar também que a probabilidade de transferência de energia entre doadores e aceptores depende da distância relativa entre os mesmos. Portanto, a proximidade entre moléculas aprisionadas nas partículas de SiO<sub>2</sub> favorece um forte acoplamento entre monômeros e dímeros.

Outro fato importante observado por Vaveliuk *et al* [10] e observado também na inserção da Figura 19 é que praticamente não há sobreposição entre a banda de emissão dos dímeros com a banda de absorção dos monômeros. Isto significa que a transferência de energia dos dímeros para os monômeros é irrelevante.

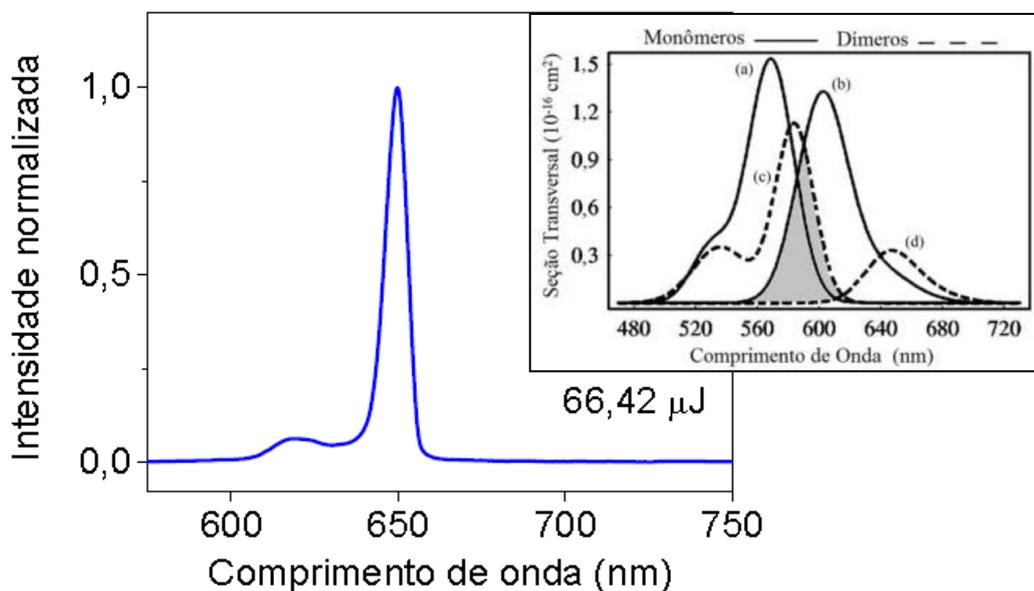


Figura 19 – Espectro de emissão do laser aleatório para pulsos de excitação de 66,4  $\mu\text{J}$ . Inserção: (a) e (b) Banda de absorção e emissão dos monômeros, respectivamente. (c) e (d) Banda de absorção e emissão dos dímeros [22].

A Figura 20(a) ilustra o comportamento da FWHM em função da EPE para determinação dos limiares da emissão laser aleatório dos monômeros e dímeros. Esta foi a primeira vez que o segundo limiar é claramente determinado para o laser aleatório bicromático. Os quadrados vermelhos estão relacionados à emissão dos monômeros ( $\sim 615$  nm) e os triângulos azuis à emissão dos dímeros ( $\sim 650$  nm). Pode-se observar a existência de dois limiares laser:  $\sim 0,23$   $\mu\text{J}$  ( $\sim 5,8$   $\text{MW}/\text{cm}^2$ ) para monômeros e  $\sim 10$   $\mu\text{J}$  ( $\sim 253$   $\text{MW}/\text{cm}^2$ ) para os dímeros. A Figura 20 (b) apresenta o comportamento da

intensidade de emissão do laser aleatório em função da EPE para os monômeros e dímeros. Pode-se perceber que para pulsos de excitação com energias maiores que  $30 \mu\text{J}$  a emissão associada com os dímeros é mais intensa do que com o máximo da intensidade dos monômeros.

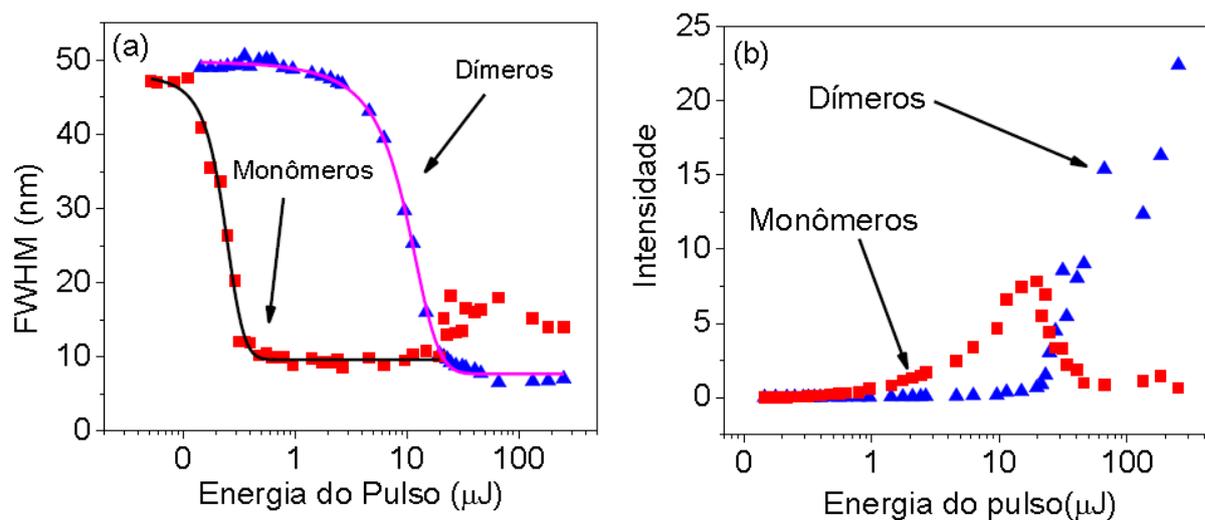


Figura 20 – (a) FWHM em função da EPE para os monômeros e dímeros. (b) Intensidade máxima do pico em função da energia do pulso de excitação para os dímeros e monômeros.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta parte da tese, partículas submicrométricas de  $\text{TiO}_2$  amorfas foram sintetizadas, caracterizadas e aplicadas como dispersores de luz em laser aleatório. Devido aos grupos hidroxila na superfície do  $\text{TiO}_2$ , estas partículas não precipitam facilmente em solução de etanol, fornecendo um sistema laser aleatório eficiente. A conservação da desordem do sistema com as partículas estáveis no solvente é de extrema importância para o alcance das propriedades do laser não-convencional. O fato da Rh6G não ter degradado durante a longa exposição dos pulsos incidentes do laser também garante as propriedades do laser aleatório a longo prazo, já que o meio de ganho do sistema é mantido. A realização de experimentos de lasers aleatórios com diferentes corantes são as perspectivas almejadas para ser trabalhadas com essas partículas de  $\text{TiO}_2$ .

Partículas submicrométricas de  $\text{SiO}_2$  impregnadas de corante (Rh640) também foram sintetizadas, caracterizadas e utilizadas em experimentos de laser aleatório. A síntese usada para fabricar essas partículas é simples e não requer reações complexas ou métodos elaborados. Pela caracterização ótica foi possível observar uma emissão laser bicromática referente aos monômeros e dímeros da rodamina 640 contidos nas partículas hospedeiras de sílica. A transferência de energia entre monômeros e dímeros foi o mecanismo usado para explicar a dependência da intensidade com o comprimento de onda laser. A realização do experimento de laser aleatório dessas partículas em dispersão é almejada como perspectiva, já que a realização do experimento em pó requer mais cuidados no manejo da amostra.

## **7 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DOPADOS COM ÍONS LANTANÍDEOS PARA APLICAÇÃO EM TERMOMETRIA**

É crescente o interesse no desenvolvimento de novos materiais cuja aplicação seja voltada para sensoriamento de temperatura. O conhecimento da temperatura local em sistemas biológicos, por exemplo, é imprescindível para compreensão do comportamento dinâmico dos mesmos [48]. Como as células têm um tamanho da ordem de uma dezena de micrômetros, os sensores térmicos para biosistemas são limitados. Para o caso de incorporação celular, sensores térmicos de tamanho nanométrico asseguram uma inserção eficiente através da membrana celular. O conhecimento da temperatura local em sistemas biológicos pode ser bastante útil, por exemplo, para o entendimento de reações químicas intracelulares como também no tratamento e diagnóstico de células cancerígenas. A dinâmica das células é fortemente dependente da temperatura. Em temperaturas anormais (diferente de 37 °C) efeitos danosos podem aparecer, tais como desnaturação de componentes celulares, modificação da taxa de divisão celular e ativação/desativação térmica de reações intracelulares [49].

Dentre os vários nanotermômetros existentes na literatura, encontram-se os nanomateriais os quais alteram suas propriedades ópticas, como por exemplo, a luminescência, de acordo com a temperatura. Alguns desses nanotermômetros são constituídos por nanopartículas luminescentes cujo perfil espectral é fortemente influenciado por pequenas variações em sua temperatura local. Na análise da temperatura intracelular, por exemplo, esses nanotermômetros, através de suas propriedades luminescentes, fornecem uma medida direta da temperatura da célula analisada. Para nanotermômetros cuja intensidade do espectro de emissão é sensível à mudança de temperatura, a sensibilidade térmica pode ser observada a partir da redistribuição de população de Boltzmann, através da razão das intensidades da fluorescência de dois níveis energéticos termicamente acoplados [50].

Nanopartículas dopadas com íons de terras-raras (lantanídeos) são exemplos de nanotermômetros luminescentes capazes de emitir luz na faixa do visível ao infravermelho próximo quando excitadas com radiação NIR [51]. Para aplicação em tecidos biológicos, o uso de radiação NIR dentro da janela de transmissão ótica (700 - 1000 nm) além de evitar danos ao material analisado devido à baixa energia dos fótons,

umenta o contraste ótico uma vez que leva a grandes profundidades de penetração de luz, reduz a luz espalhada, assim como minimiza a autofluorescência desses tecidos [52].

A escolha do tipo de nanopartícula, (matriz hospedeira), assim como dos íons dopantes é de extrema importância para um bom desempenho desses sensores térmicos. Matrizes com baixa energia de fônons, com alta solubilidade dos íons lantanídeos e dopantes que emitem luz dentro da janela de transmissão biológica são interessantes para este tipo de aplicação. A concentração dos dopantes dentro da matriz também tem grande influência na eficácia desses sensores já que tanto a matriz hospedeira quanto a concentração dos íons de terras-raras têm relação direta com a eficiência de luminescência do sistema.

Nesta segunda parte da tese foram estudadas duas matrizes dopadas com íons lantanídeos para aplicação em termometria: nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com os íons lantanídeos itérbio (5,5%  $\text{Yb}^{3+}$ ) e neodímio (0,5%  $\text{Nd}^{3+}$ ) e nanocristais de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  co-dopados com 1%  $\text{Yb}^{3+}$  e 2%  $\text{Nd}^{3+}$ . Com as nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com os terras-raras acima os objetivos do trabalho foram sintetizar, caracterizar (morfológicamente e estruturalmente) e analisar o comportamento dessas nanoestruturas como sensores térmicos na região do infravermelho próximo. Com a amostra de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  o interesse foi analisar o sensoriamento térmico também na região do infravermelho próximo. Os nanocristais de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  foram sintetizados e caracterizados inicialmente pelo grupo do professor Lauro Maia do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. O estudo do sensoriamento térmico dessas amostras na região do NIR tem como interesse futuro aplicar essas amostras na área biológica.

## 8 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 8.1 Conversão Ascendente de Energia (CAE)

Em geral, os materiais luminescentes como corantes orgânicos, semicondutores e *quantum dots* emitem fótons de baixa energia sob excitação com fótons de alta energia. Este processo é conhecido como emissão Stokes. Entretanto, alguns materiais têm sido identificados possuindo a capacidade de gerar fotoluminescência anti-Stokes. Nestes casos, os fótons emitidos têm energia mais elevada do que as utilizadas para a excitação.

A luminescência por Conversão Ascendente de Energia (CAE) - *Energy Upconversion* - é um processo anti-Stokes. Como princípio geral deste processo um centro luminescente no estado fundamental - normalmente íons do bloco d e bloco f - pode absorver energia a partir de um fóton da fonte de excitação ou por meio de um processo de transferência de energia (ET) para alcançar um estado excitado de energia  $E_1$ . Em sequência, outro fóton da fonte de excitação ou um outro processo de ET correspondente irá promover o centro luminescente para um estado excitado de mais alta energia  $E_3$ . O mecanismo para excitação desses íons pode envolver fônons da rede cristalina na qual o centro luminescente está inserido. Uma transição dos estados excitados mais energéticos para estados de menor energia pode resultar na emissão de fótons (processo radiativo) de alta energia, emissão de fônons (processo não-radiativo), ou um processo de ET para um íon vizinho. Na Figura 21 pode-se observar um esquema simples de CAE.

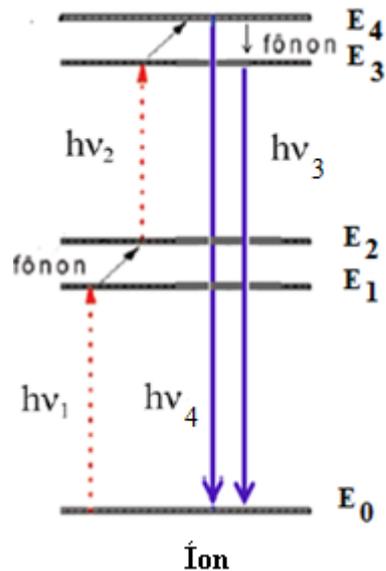


Figura 21 – Esquema simplificado do processo de CAE. Adaptada de [53].

O processo de CAE difere dos processos convencionais de luminescência, pois se baseia no acúmulo de energia no meio devido à excitação de estados metaestáveis [54]. Estes estados possuem tempo de vida longo (aproximadamente de 0,1 a 10 ms) necessário para popular os níveis emissores eficientemente.

A CAE pode ser gerada a partir de vários processos. Os mais comuns são: absorção sequencial de fótons; absorção simultânea de dois fótons; transferência de energia; luminescência cooperativa; sensibilização cooperativa.

### 8.1.1 CAE por absorção sequencial de fótons

Neste processo, apenas um tipo de íon é envolvido. Nele, um fóton absorvido ressonante com a transição do nível fundamental para o nível metaestável  $E_1$ , é responsável por popular este nível. Sucessivamente, o íon absorve outro fóton com energia ressonante com a transição do estado metaestável  $E_1$  a um estado excitado emissor  $E_2$ . Este processo é mencionado como absorção sequencial de dois fótons. Posteriormente, ocorre a emissão de um fóton com energia correspondente à diferença de energia entre os níveis  $E_2$  e  $E_0$ . Na Figura 22, pode-se observar um esquema de CAE por absorção sequencial de fótons.

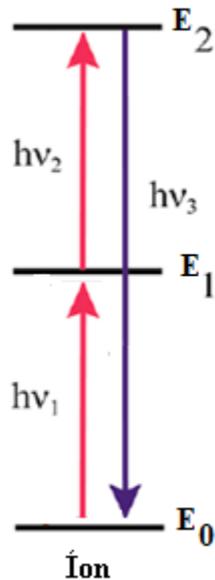


Figura 22 – CAE por absorção sequencial de fótons. Adaptada de [54].

### 8.1.2 CAE por absorção simultânea de dois fótons

Neste processo o íon, ao absorver simultaneamente dois (ou mais) fótons da fonte de excitação, é promovido do estado fundamental para o estado excitado emissor  $E_1$ . Ao decair radiativamente para seu estado fundamental  $E_0$ , o íon emite um fóton cuja energia é igual à soma das energias dos fótons absorvidos. Neste processo, a ligação entre o estado fundamental e o estado excitado não envolve níveis intermediários metaestáveis. A excitação para os níveis emissores envolve estados virtuais e, portanto, a fonte de excitação deve ter alta potência. A Figura 23 ilustra o processo de CAE por absorção simultânea de dois fótons.

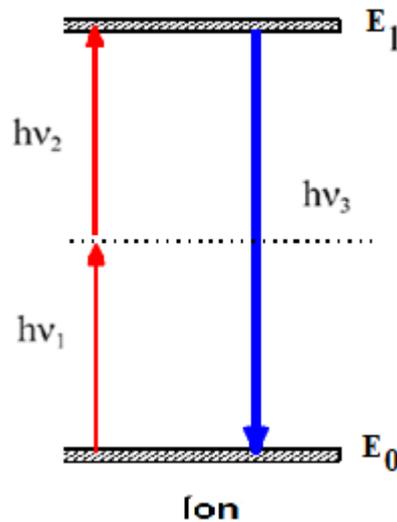


Figura 23 – CAE por absorção simultânea de dois fótons. Adaptada de [53].

### 8.1.3 CAE por transferência de energia entre íons

Neste processo, ocorre a participação de dois ou mais íons, que podem ser idênticos ou diferentes. Como princípio geral, um íon sensibilizador, ao absorver um fóton da fonte de excitação, é transferido do seu estado fundamental para um nível excitado metaestável de energia  $E_{1,s}$ . Em seguida, o íon sensibilizador transfere sua energia para outro íon chamado de ativador, promovendo-o para um nível excitado metaestável de energia  $E_{1,a}$ . Por absorção de outro fóton, este íon já no estado excitado absorve esta energia e é transferido para um estado excitado de maior energia  $E_{2,a}$ . Por fim, ao decair radiativamente do primeiro estado excitado ou do segundo, um fóton de maior energia é emitido.

Este tipo de CAE por transferência de energia pode ser assistido por fônons. Isto pode acontecer quando a energia liberada pelo íon sensibilizador for menor ou maior que a energia absorvida pelo íon ativador. Diz-se, neste caso, que a transferência de energia não é ressonante. Fônons da rede hospedeira desses íons luminescentes deverão ser absorvidos ou emitidos para que ocorra a transferência de energia. Na Figura 24, pode-se observar o processo de CAE por transferência de energia.

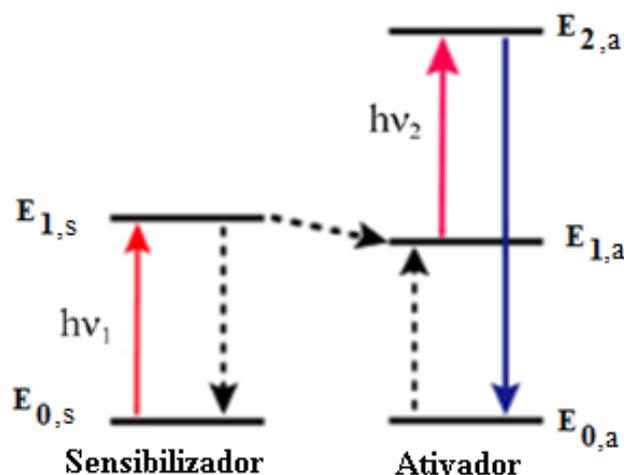


Figura 24 – CAE por transferência de energia. Fonte: Adaptada de [54].

#### 8.1.4 CAE por luminescência cooperativa

Este tipo de CAE foi observado inicialmente por Nakazawa e Shionoya em 1970 [55]. Aqui, mais de um centro luminescente participa do processo de emissão de luz. Basicamente, cada um dos íons absorve um fóton necessário para promovê-los a seus estados excitados. Ao retornarem não radiativamente para o estado fundamental, emitem um único fóton cuja energia é igual à energia inicialmente absorvida pelo par de íons. Não há necessariamente um nível de energia a partir do qual a emissão se origina. Por consequência, a eficiência de geração de CAE neste caso é razoavelmente baixa. A Figura 25 mostra um esquema da CAE por luminescência cooperativa.

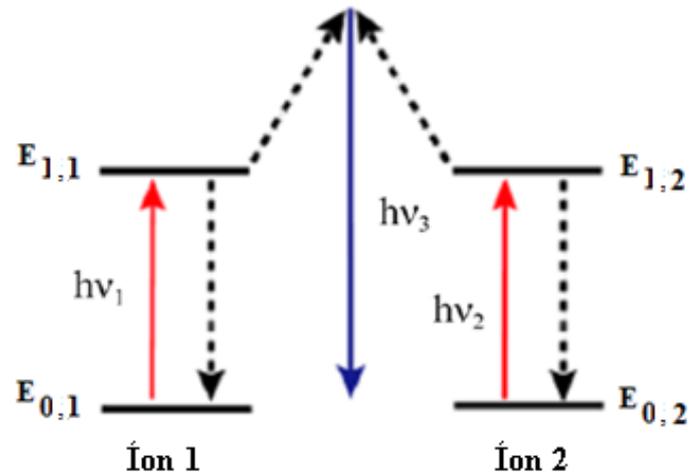


Figura 25 – CAE por luminescência cooperativa. Adaptada de [54].

### 8.1.5 CAE por transferência de energia cooperativa

Neste processo, tem-se a participação de três íons ou mais. Quando o processo envolve dois íons, o primeiro e segundo íon absorve energia e são excitados para um nível metaestável. A energia desses dois íons, ao ser transferida para um terceiro íon, resulta na excitação do mesmo para um nível mais energético de energia  $E_{1,3}$ . Ao decair radiativamente para um nível de menor energia, a luminescência é observada. Na Figura 26, pode ser observado o processo de CAE por transferência de energia cooperativa envolvendo três íons.

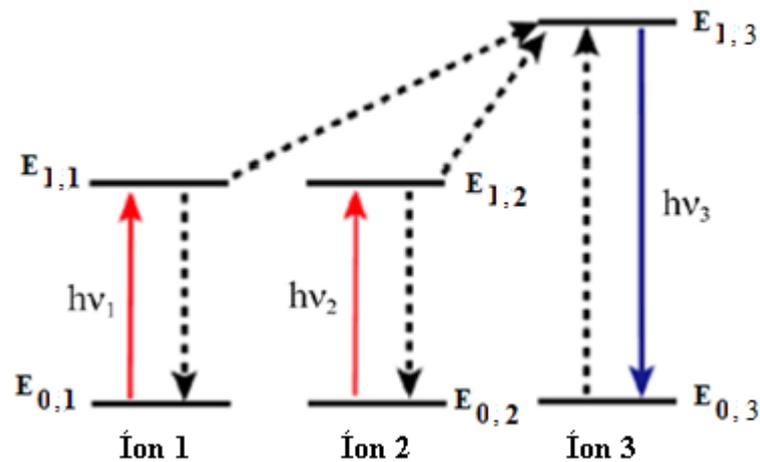


Figura 26 – CAE por transferência de energia cooperativa. Adaptada de [54].

As propriedades luminescentes de CAE são determinadas pela matriz hospedeira e pela concentração de dopantes [51, 56]. Uma concentração baixa de íons ativos nos materiais hospedeiros é necessária a fim de evitar perdas de transferência de energia. Uma dessas perdas, por exemplo, pode acontecer por relaxação cruzada entre os centros luminescentes [57]. Neste processo de relaxação cruzada, um íon, ao absorver energia da fonte de excitação, pode decair não radiativamente para estados de menor energia transferindo a energia liberada para um íon vizinho, deixando-o em um estado excitado de baixa energia. Ambos podem decair para seus respectivos estados fundamentais não liberando energia na forma de fótons. Uma alta luminescência por CAE pode ser observada através da seleção de uma determinada matriz com dopagem adequada.

## 8.2 Íons terras-raras

Os elementos terras-raras são compostos pelos átomos da família dos lantanídeos (pertencente ao bloco f) e dois membros do grupo IIIB (escândio e ítrio) da tabela periódica. Foram chamados de “raros” devido à dificuldade de extrair os óxidos dos minerais quando foram descobertos.

Todos os terras-raras, com exceção do escândio e ítrio, possuem a configuração eletrônica do xenônio (Xe:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ), seguida da camada 4f, com exceção do lantânio, e das camadas mais externas 5d e 6s (Tabela 1). Preferencialmente são encontrados com valência +3 (cátions trivalentes), mas alguns deles podem ser encontrados com valência +2 e +4.

**Tabela 1 – Configurações eletrônicas dos terras-raras.**

Elemento	Número atômico	Configuração
Escândio (Sc)	21	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Ítrio (Y)	39	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>
Lantânio (La)	57	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Cério (Ce)	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Praseodímio (Pr)	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Neodímio (Nd)	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Promécio (Pm)	61	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Samário (Sm)	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Európio (Eu)	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Gadolínio (Gd)	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Térbio (Tb)	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
Disprósio (Dy)	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Hólmio (Ho)	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
Érbio (Er)	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Túlio (Tm)	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
Itérbio (Yb)	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
Lutécio (Lu)	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>

As transições eletrônicas ópticamente ativas desses íons trivalentes são correspondentes às transições f-f da subcamada 4f. Sabe-se que as transições eletrônicas dentro de um mesmo subnível energético são proibidas devido à regra de seleção da paridade. Nesta regra, as transições permitidas em um íon ou molécula centrossimétrica são aquelas em que ocorre troca de paridade, ou seja, as transições permitidas são aquelas entre os subníveis p ou f (ímpares) com os subníveis s ou d (pares). Nos íons terras-raras, às transições f-f podem ficar parcialmente permitidas quando os íons são inseridos dentro de uma matriz, devido a influência do ambiente externo [58].

A configuração eletrônica desses íons trivalentes é bastante peculiar, pois os mesmos possuem a camada 4f semipreenchida, parcialmente protegida do ambiente externo pelos elétrons das camadas 5s e 5p. Esta blindagem pelas camadas mais externas resulta em uma pequena interação entre os íons e o campo externo. Como consequência, o íon age como um íon isolado possuindo níveis de energia bem definidos, com linhas bem estreitas de emissão e absorção de luz que não são significativamente alteradas quando inseridos em diferentes materiais hospedeiros. Na Figura 27, podem-se observar os níveis de energia de alguns íons terras-raras trivalentes.

Para designar os níveis de energia dos íons terras-raras é usada a notação de Russel-Saunders:  $^{2S+1}L_J$ . Nela, o S se refere ao número quântico de spin, o L ao número quântico de momento angular orbital e o J ao número quântico referente ao momento angular total dos íons.

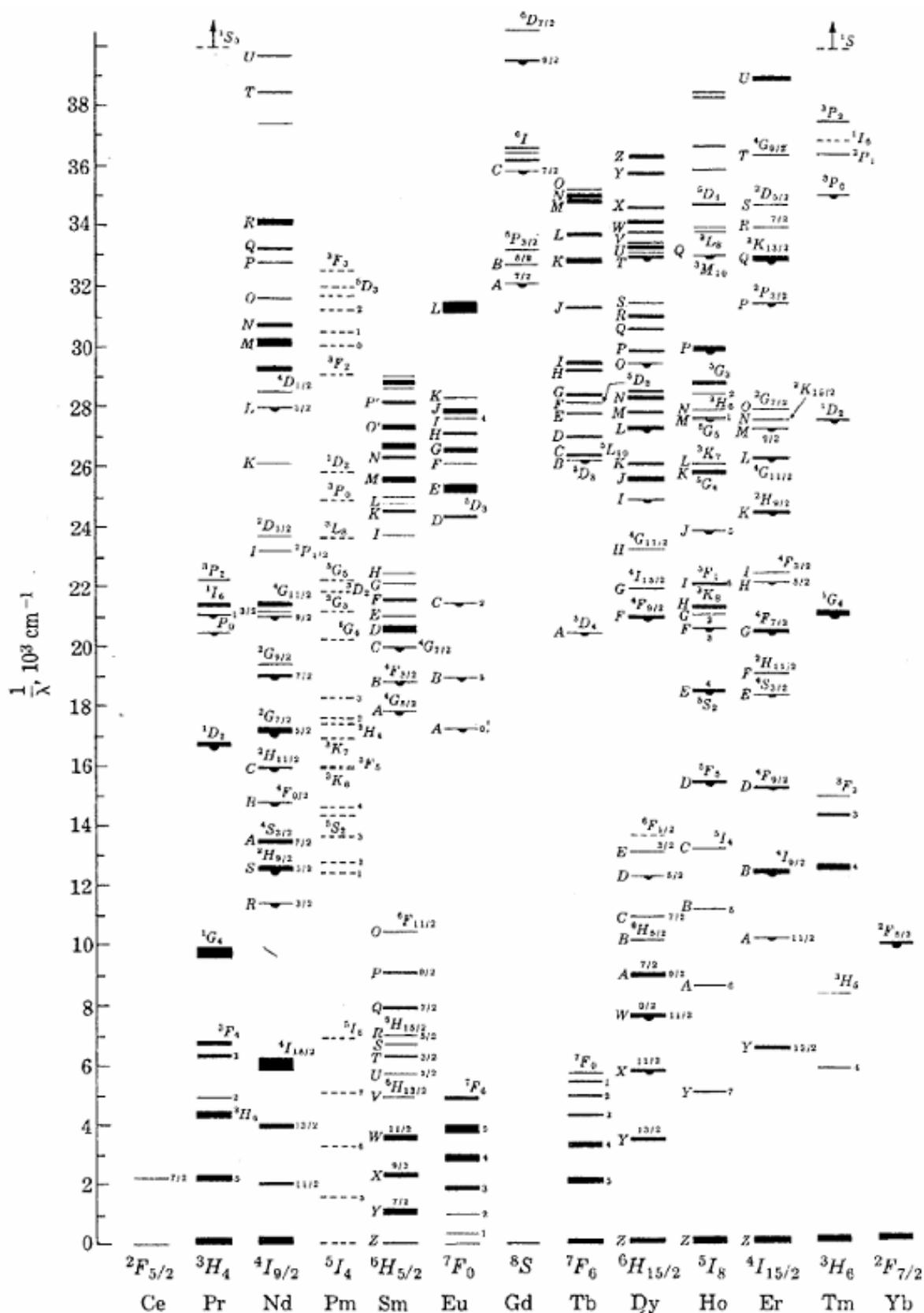


Figura 27 – Diagrama de energia de alguns íons terras-raras trivalentes num cristal de  $\text{LaCl}_3$  [59].

### 8.3 Nanotermometria

A nanotermometria busca a percepção da temperatura em escala nano e sub-micrométrica. Os nanotermômetros podem ser classificados de acordo com o seu princípio de funcionamento. São comumente divididos em três grupos: elétrico, mecânico e ótico.

Nos nanotermômetros elétricos, a leitura da temperatura é realizada através da variação da resistência, tensão, ou condutividade de uma determinada ponta condutora [58]. Nos nanotermômetros mecânicos a temperatura é analisada por um *cantilever*. O *cantilever*, ao varrer a área estudada, sofre deflexão com a variação de temperatura. No entanto, os nanotermômetros elétricos e mecânicos precisam de um contato físico com a área a ser analisada. Este fato pode interferir na análise de temperatura real devido à transferência de calor entre o nanotermômetro e a área estudada.

Já nos nanotermômetros óticos, a leitura da temperatura é baseada nas alterações das propriedades óticas do material estudado. Neste tipo de nanotermômetro, a resposta óptica, conseqüentemente a temperatura, não é necessariamente obtida através do atrito entre ele e a área de interesse.

Dentre os nanotermômetros óticos bastante estudados na literatura encontram-se os nanotermômetros luminescentes [60-65]. A sensibilidade térmica destes nanotermômetros relaciona-se com as propriedades de luminescência, já que as características luminescentes são fortemente influenciadas por pequenas mudanças na temperatura local [66]. Exemplos de nanotermômetros luminescentes são baseados em *quantum dots* de materiais semicondutores [67], corantes orgânicos [68], nanopartículas dopadas com íons terras-raras [69] e polímeros luminescentes [70], entre outros.

Os nanotermômetros luminescentes podem fornecer a leitura térmica utilizando várias possibilidades a partir da análise do espectro de emissão observado. Os parâmetros de luminescência que vêm sendo empregados para medida de temperatura são:

- Intensidade de emissão;
- Forma de banda do espectro;
- Mudança do tempo de vida de luminescência;
- Deslocamento espectral;
- Mudança de polarização e
- Largura de banda.

Para sistemas dopados com íons terras-raras, existe um grande número de mecanismos que relacionam a intensidade de luminescência desses íons com a temperatura. Dentre eles, a leitura térmica pode ser obtida a partir da redistribuição de população de Boltzmann, através da razão de intensidade de fluorescência de dois níveis energéticos termicamente acoplados. No entanto, estes níveis não necessariamente devem estar termicamente acoplados. Recentemente, Savchuk e colaboradores estudaram a dependência térmica com a razão de intensidade de fluorescência em nanopartículas de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  tri-dopadas com  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , a partir da emissão da região do verde referente ao  $\text{Ho}^{3+}$  e o vermelho referente ao  $\text{Tm}^{3+}$  e observaram uma sensibilidade térmica semelhante a sistemas comumente estudados na literatura [71].

Segundo Benayas e colaboradores [69], entre outros autores, a sensibilidade térmica pode ser determinada como mostra a Equação 6:

$$S = \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT} \quad (6)$$

onde  $R$  é a razão de intensidade de fluorescência,  $R_0$  é a razão de intensidade de fluorescência a temperatura ambiente e a derivada de  $R$  em função de  $T$  pode ser obtida pelo coeficiente angular a partir do ajuste (*fitting*) linear do gráfico da razão de intensidade de fluorescência de dois níveis em função da temperatura. Esta sensibilidade é chamada de sensibilidade média ( $S_m$ ).

Outra forma utilizada por alguns autores para medir a sensibilidade térmica do termômetro é utilizando a Equação 7. O  $\Delta E/k_B$  é o coeficiente angular obtido a partir do *fitting* linear do gráfico do logaritmo neperiano da razão de intensidade de fluorescência de dois níveis em função do inverso da temperatura.

$$S = \Delta E / k_B T^2 \quad (7)$$

### 8.3.1 Distribuição de população de Boltzmann: razão de intensidade de fluorescência

Quando dois níveis de energia são bastante próximos, separados por algumas centenas de número de onda, eles são termicamente acoplados pois a diferença de energia corresponde às energias de fônons da matriz hospedeira. A emissão de dois níveis energéticos termicamente acoplados pode fornecer informação sobre a temperatura da matriz hospedeira. Estando a matriz em equilíbrio térmico, a população desses níveis segue a distribuição de Boltzmann, expressa na Equação 8:

$$\frac{N_2}{N_1} = C \exp(-\Delta E / kT). \quad (8)$$

onde,  $N_2$  e  $N_1$  são as populações dos íons nos níveis energéticos 2 e 1, respectivamente,  $C$  é uma constante que depende de propriedades intrínsecas dos níveis emissores,  $\Delta E$  representa a diferença de energia que separa os dois estados excitados,  $k$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura absoluta.

Como a intensidade de fluorescência a partir de um determinado nível energético é proporcional ao número de íons neste nível, a expressão acima pode ser expressa em termos da razão entre as intensidades da fluorescência, onde  $I_2$  e  $I_1$  são as intensidades emitidas a partir de dois níveis energéticos acoplados termicamente. Como a intensidade é proporcional à área integrada do espectro de luminescência, estas intensidades podem ser expressas como intensidades integradas das transições termicamente acopladas como pode ser observada na Equação 9.

$$\frac{I_2}{I_1} = C' \exp(-\Delta E / kT). \quad (9)$$

## 8.4 CAE em nanopartículas dopadas com íons terras-raras: sensores térmicos para aplicação biológica

Em geral, a CAE em nanopartículas dopadas com íons terras-raras está sendo bastante estudada para aplicação na área biológica. Devido às suas propriedades óticas e químicas diferenciadas, estas nanopartículas estão sendo bastante aplicadas em rastreamento de células, imagens de animais de pequeno porte, entrega de drogas, terapia fotodinâmica e fototérmica [72], assim como em sensores térmicos de temperatura. Yang e colaboradores, em 2012, demonstraram um alto contraste de imagem por CAE em coelhos, utilizando nanopartículas de  $\text{NaLuF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , cujo comprimento de onda de excitação e emissão foram na região do NIR [73]. Em 2010, Qian e colaboradores estudaram nanopartículas decoradas com ouro de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  revestidas com uma camada de  $\text{NaYF}_4$  e outra de sílica, e observaram que a luz verde emitida pelo  $\text{Er}^{3+}$  ao ser acoplada com o plasmon de superfície do ouro resultou em uma rápida conversão de calor, levando à destruição de células cancerosas [74]. As vantagens dessas nanopartículas dopadas com terras-raras para aplicação na área de saúde são devido a sua alta foto estabilidade, baixa toxicidade, alta luminescência, entre outras.

Como princípio básico, essas nanopartículas ao serem excitadas por uma fonte de radiação na região do infravermelho próximo (por exemplo, 980 nm), podem emitir fótons de alta energia na região que varia desde a faixa do ultravioleta (UV) até o NIR. Para aplicações na área biológica, estas nanopartículas são bastante interessantes quando seu comprimento de onda de excitação e emissão se encontram na região do infravermelho próximo, pois esta região do espectro eletromagnético está dentro da janela de transmissão biológica (700-1000 nm). Este intervalo de comprimentos de onda, além de ser capaz de penetrar no tecido vivo, não irá induzir a fluorescência de qualquer fluoróforo próximo a ele. Em adição, devido à baixa energia dos fótons, não há danos na amostra biológica analisada [60].

### 8.4.1 Escolha de matrizes hospedeiras e co-dopagem com $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+}$

A escolha da rede hospedeira dos íons de terras-raras é determinada por alguns critérios. Para termometria na área biológica, por exemplo, a rede hospedeira deve ser capaz de acomodar os íons dopantes e de preferência possuir baixas energias de fônons,

garantindo assim uma boa distribuição dos dopantes, minimizando o estresse da rede e as perdas de energia não radiativas. Reticulados à base de fluoreto ( $\text{LaF}_4$ ,  $\text{YF}_4$ , e  $\text{NaYF}_4$   $\text{BaYF}_4$ ) têm sido estudados na literatura como materiais hospedeiros devido à sua relativa baixa energia dos fônons de “*cut off*” ( $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ ) e alta estabilidade química [72].

Matrizes de borato dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$ , apesar de possuírem alta energia de fônon ( $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ ), já se mostraram interessantes como sensores de temperatura [75]. A alta solubilidade dos íons lantanídeos e sua larga transparência na região do infravermelho próximo conferem a este tipo de matriz características interessantes como sensores de temperatura na área de interesse biológico [76-78].

A escolha dos íons terras-raras para aplicação em termometria também tem que ser criteriosa. O íon  $\text{Nd}^{3+}$ , por exemplo, é bastante interessante para aplicação em termometria ótica em sistemas biológicos, pois ele possui níveis de energia termicamente acoplados com emissão no infravermelho próximo [79]. Para evitar processos de relaxação cruzada entre estes íons e conseqüentemente aumentar a eficiência de luminescência do  $\text{Nd}^{3+}$ , íons de  $\text{Yb}^{3+}$  que absorvem fótons na região do infravermelho ( $\sim 980 \text{ nm}$ ) podem ser inseridos como íons sensibilizadores nas matrizes nanométricas, já que o íon  $\text{Nd}^{3+}$  tem um nível de energia bem próximo ao nível eletrônico excitado do  $\text{Yb}^{3+}$ , que o torna capaz de absorver a energia transferida por este íon sensibilizador com ajuda da energia dos fônons da rede na qual está inserido [80].

Na literatura, vários sistemas dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  foram estudados para aplicação em nanotermometria na região de interesse biológico [69, 81, 82]. Recentemente, Benayas e colaboradores [69], mediram a capacidade de detecção térmica, entre 10-70°C, de nanopartículas de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$ . No entanto, além do problema de relaxação cruzada citado acima, trabalhar apenas com o  $\text{Nd}^{3+}$  pode gerar outro conflito. Os lasers geralmente utilizados para excitar os íons  $\text{Nd}^{3+}$  trabalham em torno de 800 nm. Ao absorver fótons neste comprimento de onda pode ocorrer a sobreposição da banda do laser de excitação com a banda de emissão desses íons na região espectral de interesse para termometria na área de saúde. Devido a esses motivos, trabalhar com sistemas onde o neodímio esteja presente com outro dopante que absorva fótons de uma fonte de excitação mais simples e conseqüentemente mais barata e que as emissões do  $\text{Nd}^{3+}$  na região do NIR sejam preservadas é de grande relevância.

## 9 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 9.1 Síntese das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> dopadas simultaneamente com 5,5% de Yb<sup>3+</sup> e 0,5% de Nd<sup>3+</sup>

A síntese das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> foi realizada via processo solvotermal, cuja metodologia é baseada na referência [60] com algumas alterações. Na síntese, 27 mL de etilenoglicol (99%, Sigma Aldrich) foram misturados a 0,45 g de polietililamina (PEI- Mw ~ 25000, Sigma Aldrich). Logo após, 0,2104 g de NaCl (99,99%, Sigma Aldrich), 0,4368 g de YCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (99,99%, Sigma Aldrich), 0,0026g de NdCl<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O (99,995%, Sigma Aldrich), e 0,0314 g de YbCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (99,998%, Sigma Aldrich) foram introduzidos na solução. A mistura resultante ficou sob agitação durante 60 min.

Outra solução foi preparada a partir da dissolução de 0,2667 g de NH<sub>4</sub>F (99,99%, Sigma Aldrich) em 17 mL de etilenoglicol e adicionada à solução inicial. A mistura final foi deixada sob agitação por 30 min. Em seguida, a mistura foi colocada em uma autoclave revestida de teflon (Parr Instrumenty Company) e deixada sob agitação (550 rpm) a 185°C por 24 h. Após esse tempo, a solução resultante foi colocada em um béquer onde foram introduzidos 600 mL de acetona para desestabilizar o sistema e induzir a coagulação e precipitação das nanopartículas. A solução ficou em acetona por 24 h e a seguir as nanopartículas foram submetidas a um processo de purificação via centrifugação para retirada dos resíduos da síntese, como os precursores e contraíons restantes.

As lavagens foram realizadas com acetona a uma rotação de 10000 rcf por 10 min e reproduzidas duas vezes. Após a terceira lavagem, o material sólido coagulado foi suspenso em 6 mL de acetona e seco em estufa a 40° C por 12 h. Por fim, a amostra foi pulverizada com a ajuda de um almofariz de ágata.

## 9.2 Síntese dos nanocristais de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopados com 2% de $\text{Nd}^{3+}$ e 1% $\text{Yb}^{3+}$

Na síntese dos nanocristais de borato de alumínio dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ , ácido cítrico anidro (99,5% Sigma-Aldrich) e *d*-sorbitol (98% Sigma-Aldrich) foram usados como agente complexante e agente polimerizante, respectivamente. A síntese da resina foi realizada pela dissolução de nitratos de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Vetec 98%), neodímio ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 99.9%) e itérbio ( $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 99.9%) em solução aquosa de ácido cítrico, à temperatura ambiente, durante 60 minutos, formando citratos metálicos. Esta solução foi adicionada a outra solução de *d*-sorbitol e ácido bórico (99.5%, Ecibra) dissolvidos previamente em água durante 30 minutos para produzir complexos de boro. Esta nova solução manteve-se a 80 °C durante 30 minutos sob agitação magnética (~ 600 rpm) para formar uma resina úmida. A razão molar de ácido cítrico para os elementos (metais + boro) foi de 3: 1. A razão em massa de ácido cítrico / *d*-sorbitol foi ajustada para 3: 2.

Adicionou-se água suficiente para dissolver, sob agitação, todos os precursores (aproximadamente 300 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  para 5 g de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  /  $\text{Yb}^{3+}$ ). A resina foi seca a 150 °C durante 5 horas e calcinadas a 400 °C por 24 horas, respectivamente. Finalmente, o pó foi tratado termicamente a 900 °C durante 1 hora sob ar atmosférico.

## 9.3 Preparação e caracterização das amostras

### 9.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de campo claro das nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  foram feitas em um microscópio FEI, Tecnai20 de 200 kV no CETENE. Análise de composição elementar por espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X também foi realizada utilizando este microscópio eletrônico.

Na preparação da amostra para MET, 10 mg das nanopartículas foram dissolvidos em 1 mL de água destilada. A amostra foi então exposta a um banho de ultrassom por 5 minutos, em seguida gotejada em uma grade de microscopia conhecida como *holey carbon* e por fim, seca a 45 °C por 1 hora.

As imagens de MET também foram utilizadas para estimar o tamanho das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>. Foi realizada uma contagem de 200 partículas utilizando o software ImageJ.

As nanopartículas de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> foram caracterizadas pelo grupo do professor Lauro Maia do Instituto de Física da Universidade de Goiás usando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM) JEOL JEM 2010 operando a 200 kV. As amostras foram preparadas dissolvendo-se 50 µg do pó em 1 mL de água deionizada, seguido de 5 minutos em banho ultrassônico. Em seguida, a amostra foi gotejada sobre uma grelha de carbono e finalmente seca a 45 °C durante 1 hora.

### 9.3.2 Difração de Raio-X (DRX)

A análise de Difração de Raios- X (DRX) das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb/Nd foi realizada no Departamento de Física da UFPE onde foi utilizado um difratômetro de raios-x Shimadzu modelo XRD7000. A medida foi realizada utilizando a emissão K $\alpha$  do cobre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) na faixa de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  com intervalos de  $0,02^\circ$ , sendo a velocidade de análise igual a 0,02 passos por segundo. Para esta análise foram utilizados 58 mg das amostras de NaYF<sub>4</sub> dopadas com os lantanídeos. Um refinamento Rietveld foi realizado usando-se o software PANalytical X'Pert HighScore Plus para obtenção dos parâmetros de rede da célula cristalina. O tamanho de cristalito também foi investigado a partir dos dados de DRX utilizando a equação de Scherrer.

Para a análise de DRX das nanopartículas de borato de alumínio co-dopadas com Yb/Nd foi utilizado um difratômetro Bruker D8 Discover equipado com um tubo de cobre operando a 40 kV e 40 mA. O difratograma foi obtido na faixa de  $15^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  com varreduras de  $0,005^\circ$  com 1 segundo em cada etapa.

### 9.3.3 Potencial Zeta

A medida de potencial zeta das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> foi realizada no Departamento de Física da UFPE utilizando um equipamento

Zetasizer Nano da Malvern. Para esta análise, 58 mg das nanopartículas foram dissolvidos em 3 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada em uma célula capilar fechada (DTS 1060) e a medida foi feita em triplicata.

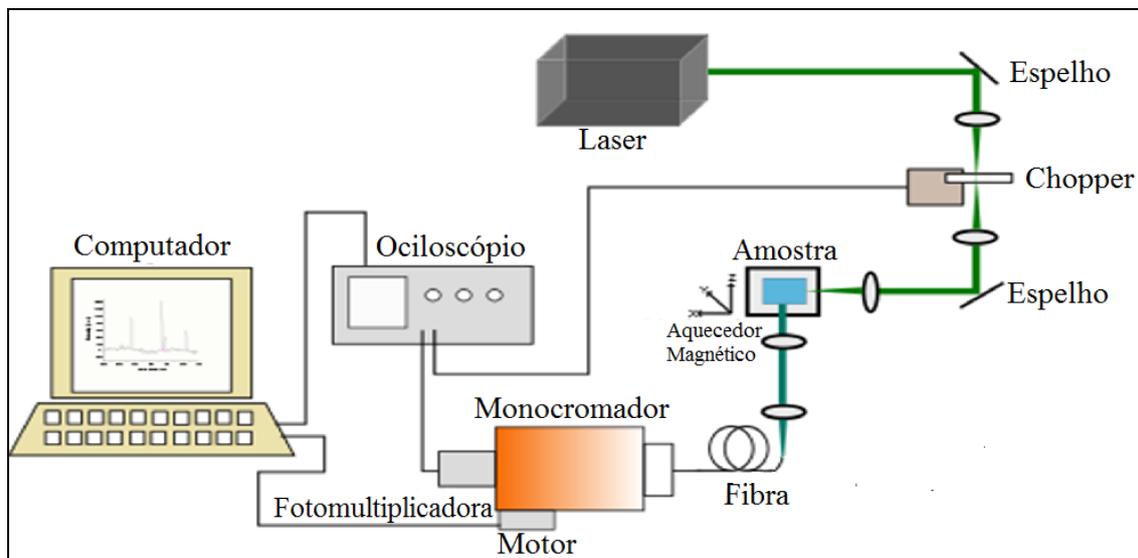
#### *9.3.4 Espectroscopia de Absorção UV-Visível por reflectância difusa*

Medidas de absorção por reflectância difusa foram realizadas na amostra de borato de alumínio co-dopadas com Yb/Nd à temperatura ambiente. As medidas foram feitas usando um espectrofotômetro UV / VIS / NIR (PerkinElmer WB1050) de 700 a 1050 nm. O pó BaSO<sub>4</sub> foi usado como referência.

#### *9.3.5 Medidas de luminescência*

As amostras foram introduzidas em um suporte metálico e colocadas sob um aquecedor/agitador magnético. Para análise de luminescência variando a temperatura as mesmas foram controladas com o auxílio de um termopar. Foram estudadas dez temperaturas no intervalo entre 26-60 °C.

Nas medidas de luminescência, utilizou-se um laser contínuo excitando no comprimento de onda de  $\lambda = 977,7$  nm com potência de excitação de 218 mW. Neste experimento, o feixe de luz é desviado por um espelho e coletado por uma lente de 10 cm de foco. Outra lente com a mesma distância focal da primeira é colocada a 20 cm da lente anterior. Em seguida, o feixe colimado pela última lente incide em outro espelho e é focalizado na amostra por uma lente de 10 cm de foco. O espectro da luminescência foi obtido através de um sistema composto por um monocromador Spex Minimate com uma foto-multiplicadora Hamamatsu acoplada após a fenda de saída. O aparato experimental para as medidas de luminescência pode ser visto na Figura 28.



**Figura 28 – Aparato experimental para as medidas de luminescência.**

Para analisar o número de fótons participando no processo de luminescência nas duas amostras na região do infravermelho próximo, a intensidade de luminescência foi analisada em função da potência de excitação do laser. Para essas medidas, filtros foram introduzidos no trajeto do feixe do laser a fim de controlar a intensidade incidente nas amostras.

## 10 RESULTADOS

### 10.1 Análise morfológica e estrutural

#### 10.1.1 Nanopartículas de $\text{NaYF}_4$ co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+}$

As partículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  revestidas com PEI, preparadas por síntese solvotermal, têm morfologia predominantemente esférica, como pode ser visto na Figura 29. Na Figura 30 é mostrado o histograma de distribuição de tamanho de partícula obtido a partir das imagens de MET. Observa-se que o tamanho médio estimado das partículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  é de 21,4 nm, que caracteriza as mesmas como partículas nanométricas.

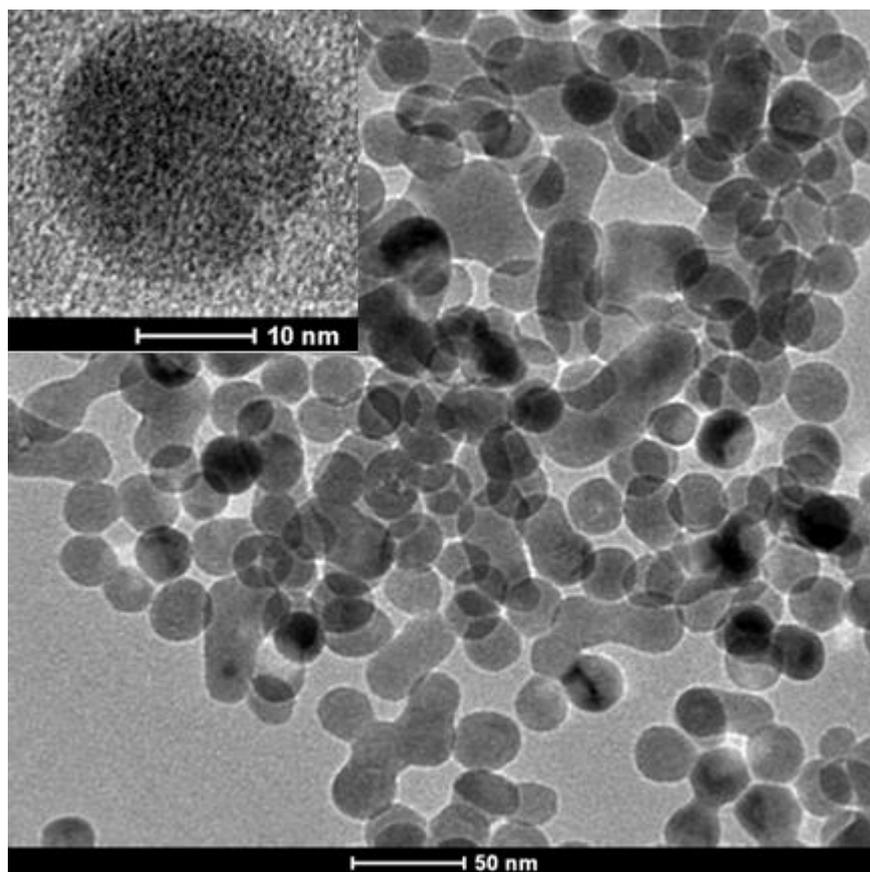
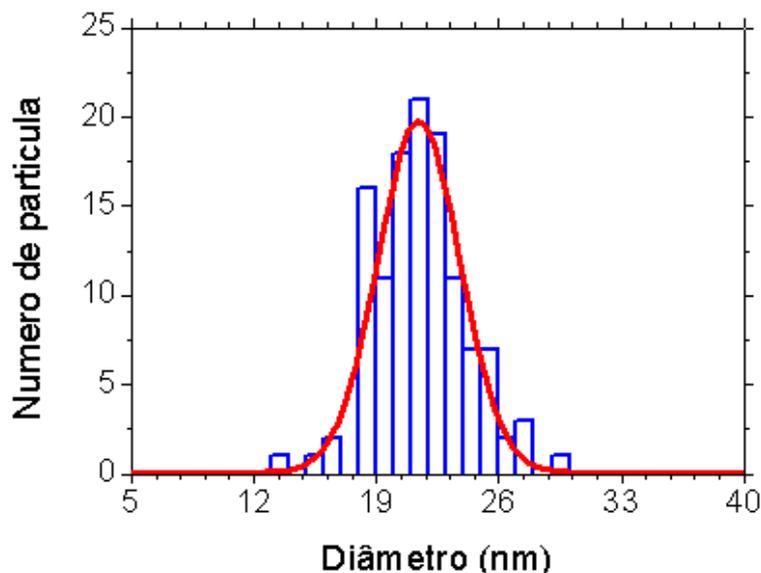


Figura 29 – Micrografia das nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ ; a inserção mostra uma nanopartícula com formato esférico.



**Figura 30** – Histograma das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>. O diâmetro médio é de 21,4 nm ± 0,1 nm.

O polímero PEI, que reveste as nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>, possui grupos amino terciários em sua estrutura química. Por este motivo, estas nanopartículas são redispersáveis em água [83]. Isto torna o revestimento das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> com PEI bastante interessante para nanotermometria em aplicação biológica.

Medidas de potencial zeta (pH = 6) determinaram que a carga de superfície das nanopartículas é positiva ( $\xi = +32$  mV). Portanto, estas partículas são estáveis quando dispersas em água e isto foi observado na preparação da amostra para medida de potencial zeta e MET. As partículas estáveis favorecem as medidas em meio aquoso, já que não tendem a se aglomerar resultando na formação de estruturas maiores que tendem a precipitar.

Pela análise do espectro de EDS apresentado na Figura 31, pode-se observar a composição elementar das nanopartículas sintetizadas. Podem-se observar picos referentes ao sódio, flúor, ítrio, itérbio, cobre e neodímio. O pico do neodímio é pouco intenso e isto é esperado devido à baixa concentração utilizada na preparação da amostra. O pico do cobre é referente à grade utilizada para TEM, já que a mesma é composta por esse elemento químico.

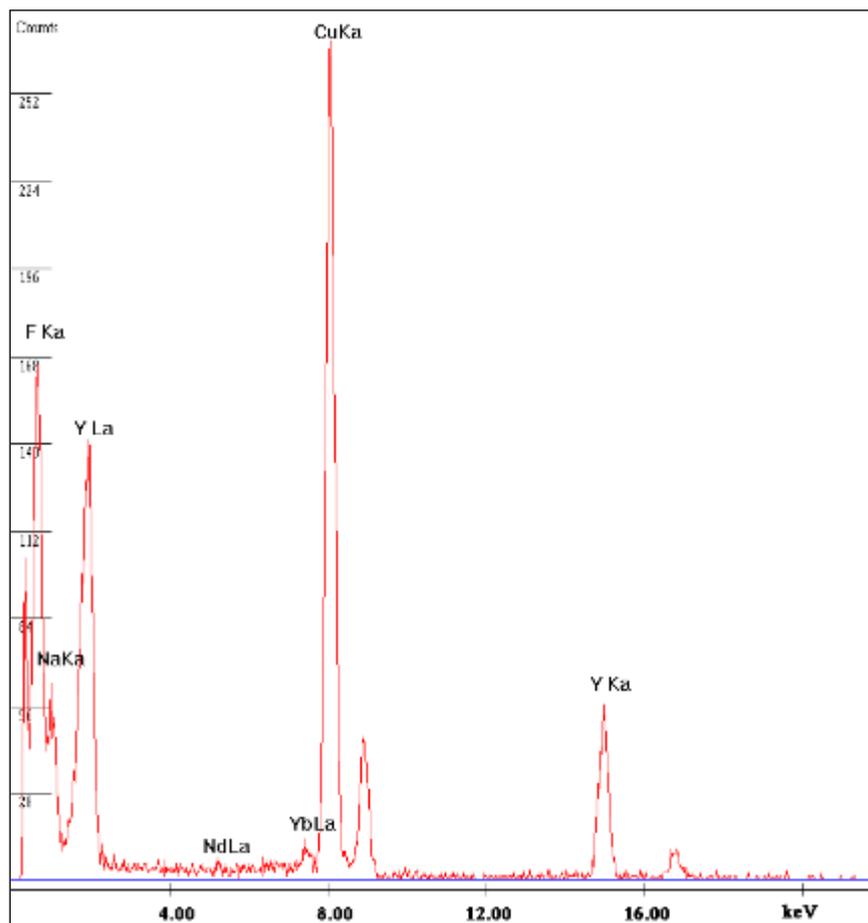


Figura 31 – Espectro de EDS das nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ .

Na Figura 32 é mostrado o difratograma de raios-X das partículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . O difratograma evidencia que as mesmas são cristalinas e os picos de difração referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) são característicos da fase cúbica do  $\text{NaYF}_4$  (JCPDS card No. 6-342). A partir dos dados obtidos pelo refinamento Rietveld, foi possível conhecer os parâmetros de rede da célula cristalina dos cristais de  $\text{NaYF}_4$  ( $a = 5,504 \text{ \AA}$ ). A célula unitária desses cristais é semelhante a da fluorita ( $\text{CaF}_2$ ).

Uma estimativa de concentração dessas nanopartículas também foi realizada a partir da quantidade de moléculas de  $\text{NaYF}_4$  por célula unitária. Foi observada uma

concentração de aproximadamente  $10^{16}$  partículas por síntese, que equivale a uma concentração de aproximadamente  $10^{14}$  partículas/mL.

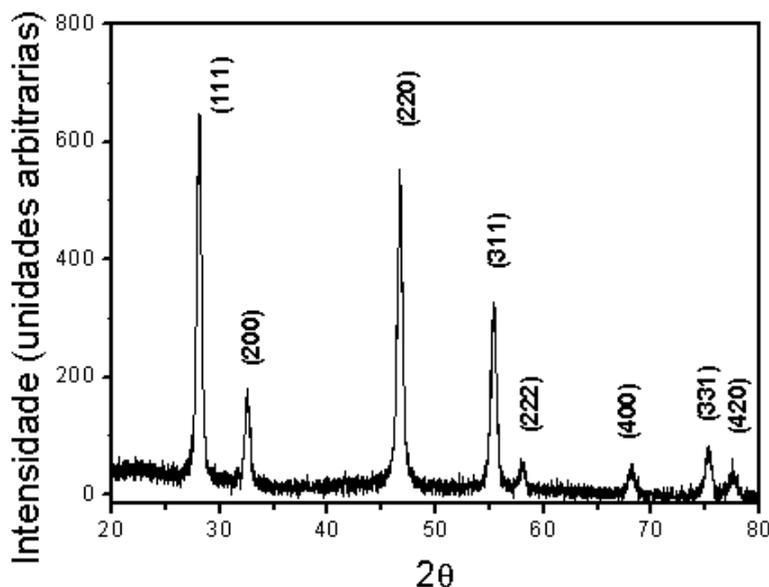


Figura 32 – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ .

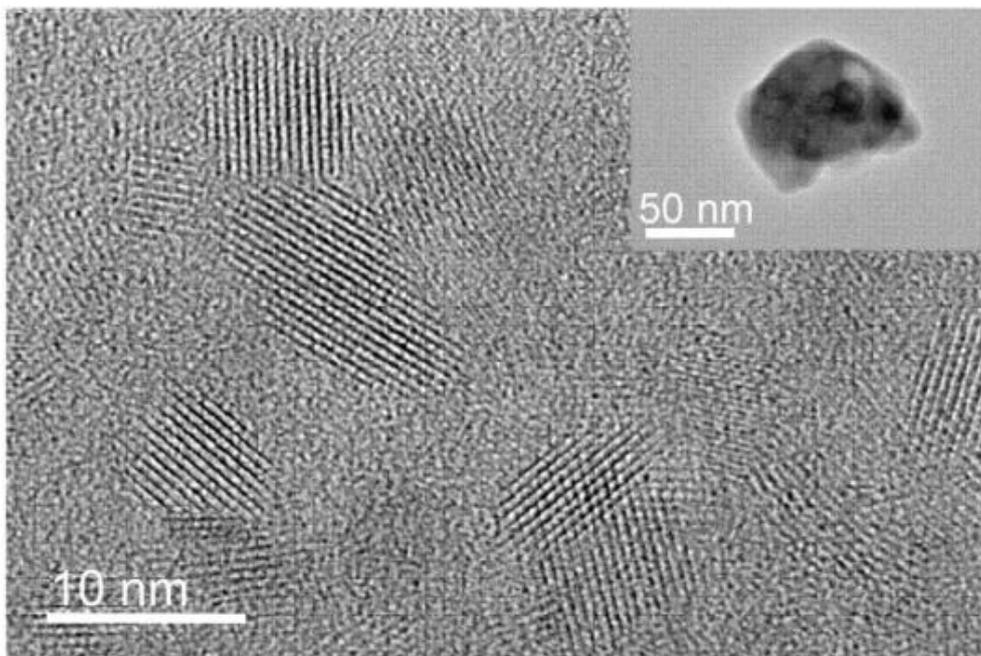
O tamanho das nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  também foi estimado utilizando a equação de Scherrer, utilizando o pico de maior intensidade (111) do difratograma de raios-X. A equação de Scherrer para este sistema está descrita na Equação 2 e fornece informação de tamanho de cristalito (D). A constante K para partículas esféricas corresponde a 0,94,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $\theta$  o ângulo de difração e  $\beta$  a largura a meia altura do pico de difração.

O valor obtido a partir da Equação 10 foi de  $D \sim 16$  nm, que é condizente com o resultado obtido pela contagem de partículas a partir da microscopia eletrônica de transmissão.

$$D_{111} = K/\beta \cos(\theta) \rightarrow 0,94 \cdot 0,154 / 0,0096 \cdot \cos(14^\circ) = 15,5 \text{ nm} \quad (10)$$

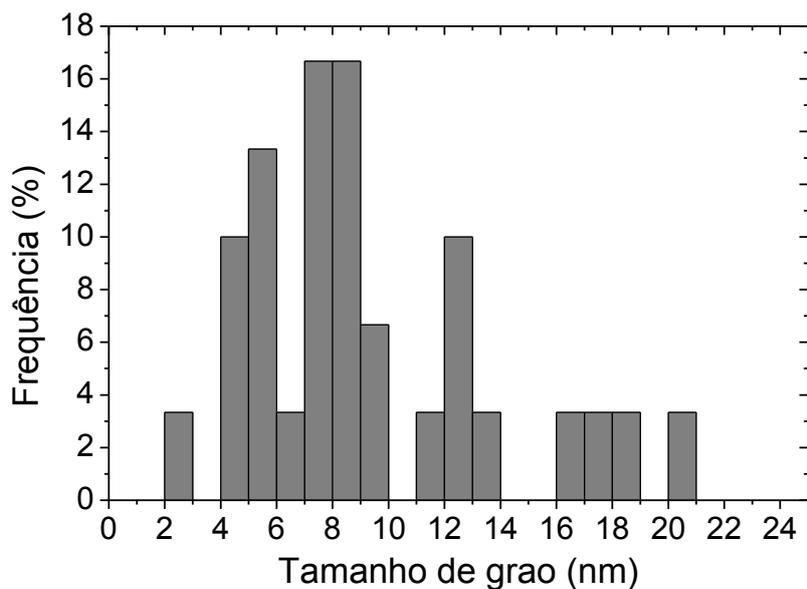
### 10.1.2 Nanopartículas de $Al_4B_2O_9$ co-dopadas com $Yb^{3+}$ e $Nd^{3+}$

As partículas de  $Al_4B_2O_9$  co-dopadas com  $Yb^{3+}/Nd^{3+}$  consistem em agregados de aproximadamente 80 nm formados por vários nanocristais, como pode ser visto na microscopia eletrônica de alta resolução mostrada na Figura 33. A inserção da Figura 33 mostra a imagem de uma partícula para ilustrar a presença dos agregados.



**Figura 33 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocristais de  $Al_4B_2O_9: Yb^{3+}/Nd^{3+}$ . A inserção mostra um aglomerado com forma irregular.**

A Figura 34 mostra um histograma da distribuição de tamanho dos nanocristais obtida a partir dos agregados. Uma dimensão média de  $9,3 \pm 0,8$  nm foi determinada medindo cerca de 70 nanocristais por agregado.



**Figura 34 – Histograma dos nanocristais de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . O diâmetro médio calculado foi de  $9,3 \pm 0,8$  nm.**

A Figura 35 exibe o difratograma de raios-X das nanopartículas de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . O padrão de DRX mostra a estrutura ortorrômbica desse material de acordo com o cartão JCPDS # 29-0010 [84]. Com base nas posições dos picos mostradas na Figura 35, foram identificados os índices de Miller (hkl) dos planos difratados. Os parâmetros celulares da estrutura cristalina foram calculados pelo grupo do professor Lauro Maia da Universidade Federal de Goiás sendo  $a = 14,8 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,3 \text{ \AA}$  e  $c = 5,6 \text{ \AA}$ , obtidos usando o software da Rede93 desenvolvido por Santos e colaboradores [85].

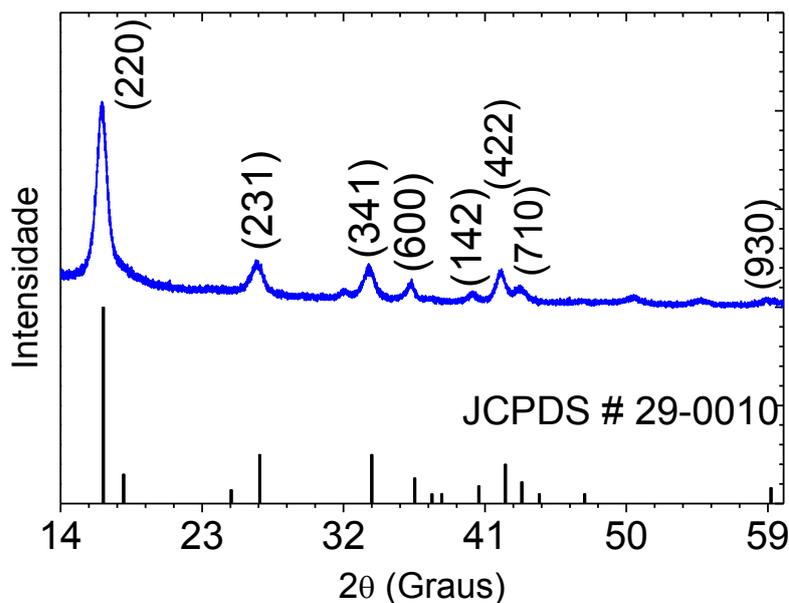


Figura 35 – Padrão de difração de raios-X das NPs de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ :  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ .

## 10.2 Caracterização ótica das nanopartículas de $\text{NaYF}_4$ co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+}$ e das NPs de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ .

A Figura 36 mostra o espectro de fluorescência das nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  na temperatura ambiente. Podem-se observar três bandas de emissão centradas em 800 nm ( $\approx 12500 \text{ cm}^{-1}$ ); 870 nm ( $\approx 11494 \text{ cm}^{-1}$ ) e 930 nm ( $\approx 10753 \text{ cm}^{-1}$ ), que foram atribuídas, respectivamente, as transições  ${}^4\text{F}_{5/2}/{}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  e a transição  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  dos íons  $\text{Yb}^{3+}$ .

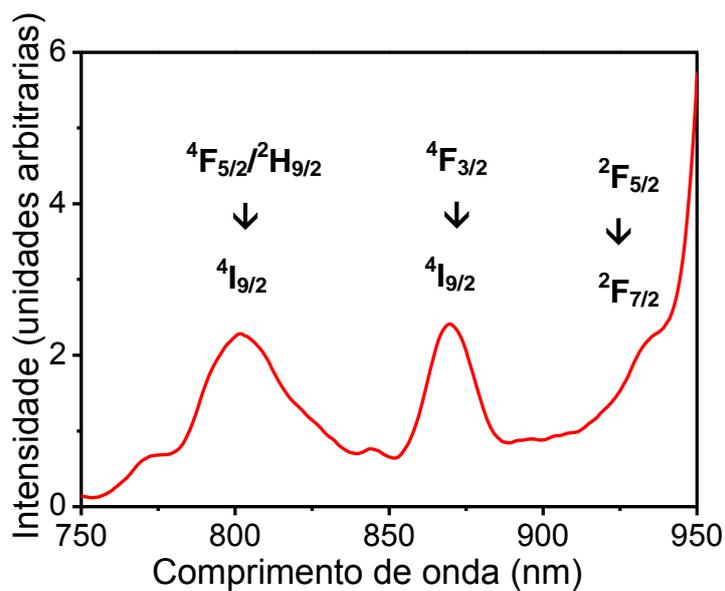
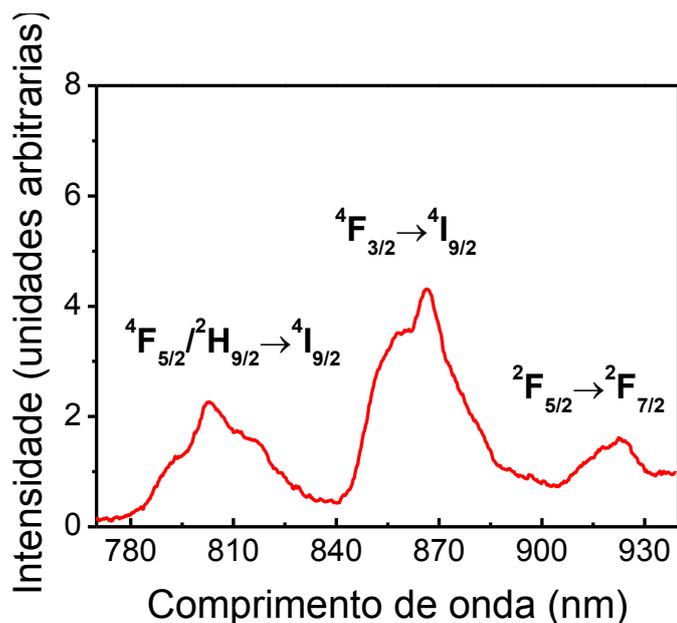


Figura 36 – Espectro de emissão das nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> na temperatura ambiente (27 °C) com  $\lambda_{ex} = 977,7 \text{ nm}$  ( $10228 \text{ cm}^{-1}$ ).

A Figura 37 mostra o espectro de fluorescência das nanopartículas de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> na temperatura ambiente. Podem-se observar três bandas de emissão centradas em 800 nm ( $\approx 12500 \text{ cm}^{-1}$ ); 864 nm ( $\approx 11574 \text{ cm}^{-1}$ ) e 920 nm ( $\approx 10827 \text{ cm}^{-1}$ ), que foram atribuídas, respectivamente, as transições  ${}^4F_{5/2}/{}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  dos íons Nd<sup>3+</sup> e a transição  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  dos íons Yb<sup>3+</sup> assim como nas NPs de NaYF<sub>4</sub> co-dopada com esses mesmos íons.



**Figura 37** – Espectro de emissão das nanopartículas  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  na temperatura ambiente com  $\lambda_{\text{ex}} = 977,7 \text{ nm}$ .

As Figuras 38 e 39 mostram, respectivamente, a dependência da intensidade de luminescência com a potência de excitação do laser para as nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  e as nanopartículas  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  co-dopadas com esses mesmos íons. A partir da inclinação da reta,  $m$ , das Figuras 38 e 39 pode-se observar que para cada comprimento de onda analisado de cada uma das amostras apenas um fóton participa do processo de luminescência, pois  $0.67 \leq m \leq 0.7$  para as NPs luminescentes de  $\text{NaYF}_4$  e  $0.78 \leq m \leq 1.14$  para as NPs luminescentes de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ . A incompatibilidade de energia entre o laser e as energias dos fótons luminescentes é compensada pela absorção de fônons da rede.

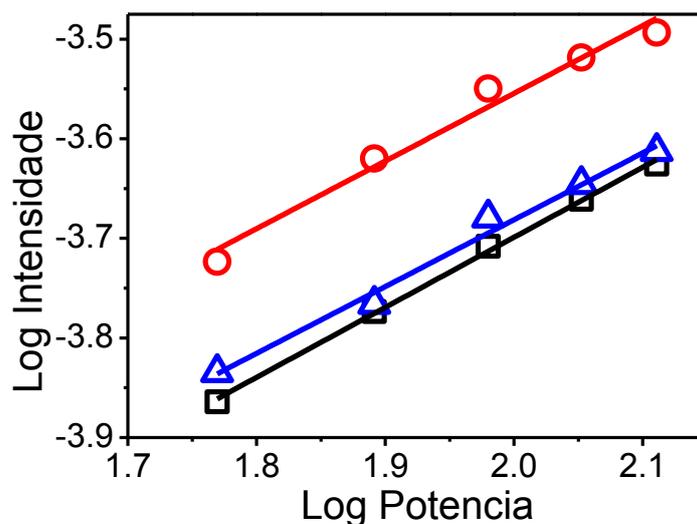


Figura 38 – (a) Comportamento do log da intensidade de luminescência versus log da potência de excitação para as nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . Processo de um fóton em todos os comprimentos de onda. Os símbolos correspondem à emissão a 800 nm (círculos, declive: 0,68); emissão a 870 nm (quadrados, declive: 0,67); e emissão a 930 nm (triângulos, declive: 0,7).

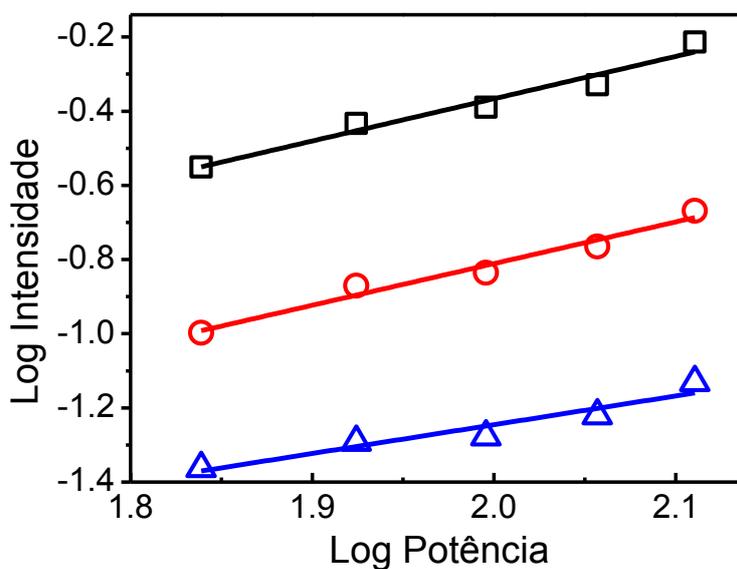
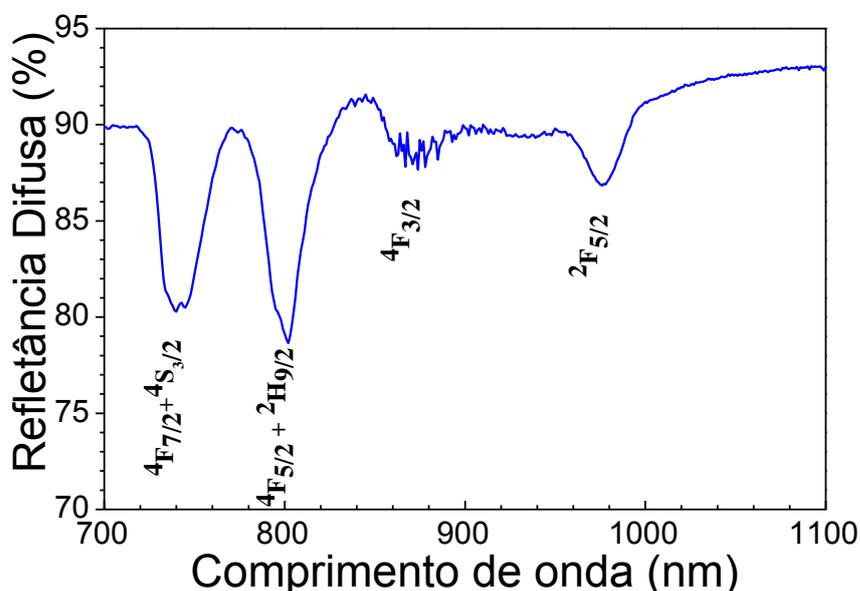


Figura 39 – (a) Comportamento do log da intensidade de luminescência versus log da potência de excitação para as nanopartículas de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . Processo de um fóton em todos os comprimentos de onda. Os símbolos correspondem à emissão em 800 nm (círculos, declive: 1,12); emissão a 864 nm (quadrados, declive: 1,14); e emissão a 920 nm (triângulos, declive: 0,78).

A luminescência das duas amostras dopadas com os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  nos três comprimentos de onda já citados acima pode ser identificada considerando os diagramas de níveis de energia parciais de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  indicados na Figura 41. O pequeno deslocamento observado no comprimento de onda de emissão na região do NIR das duas amostras é devido as diferentes matrizes onde esses íons estão inseridos. O diagrama de energia apresentado nesta tese foi desenhado a partir do espectro de absorção por refletância difusa das NPs de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  mostrado na Figura 40. Por consequência, os comprimentos de onda de emissão mostrado na Figura 41 são os mesmos observados na amostra  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . As bandas de absorção centradas em 740 nm ( $\approx 13514 \text{ cm}^{-1}$ ), 800 nm ( $\approx 12500 \text{ cm}^{-1}$ ) e 875 nm ( $\approx 11429 \text{ cm}^{-1}$ ) são devidas às transições do  $\text{Nd}^{3+}$   $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow (^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2})$ ,  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow (^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2})$  e  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ , respectivamente. A banda larga observada entre  $\approx 920$  nm e  $\approx 960$  nm ( $10827 \text{ cm}^{-1}$  a  $10417 \text{ cm}^{-1}$ ) e a banda centrada em  $\approx 976$  nm ( $\approx 10246 \text{ cm}^{-1}$ ), estão relacionadas a transições associadas aos níveis Stark do  $\text{Yb}^{3+}$ .



**Figura 40** – Espectro de absorção por refletância difusa das NPs de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  no NIR.

A frequência de excitação do laser está em ressonância com a transição do  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ ) e está fora de ressonância com transições do  $\text{Nd}^{3+}$ , por isso concluímos que as emissões do  $\text{Nd}^{3+}$  ( $^4\text{F}_{3/2}$  e  $(^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2})$ ) são devidos à transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Nd}^{3+}$ . A luminescência em 920 nm foi atribuída a uma transição do  $\text{Yb}^{3+}$  para o estado fundamental a partir dos níveis Stark dos níveis  $^2\text{F}_{7/2}$  e  $^2\text{F}_{5/2}$  [86]. No processo de transferência de energia (ET), os íons  $\text{Yb}^{3+}$  que absorvem fótons da fonte de excitação de  $\lambda = 977,7$  nm, transferem sua energia para os íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . Como o nível  $^4\text{F}_{3/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  não é ressonante com o nível  $^2\text{F}_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$ , para popular o primeiro nível excitado do  $\text{Nd}^{3+}$  o processo de transferência de energia é assistido por fônons (processo PAET). Como o nível  $^4\text{F}_{5/2}/^2\text{H}_{9/2}$  é relativamente próximo, este estado mais energético pode ser excitado termicamente (TP) (por fônons com ou sem aquecimento) a partir do nível de menor energia.

Além disso, é claro que a transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Nd}^{3+}$  é possível se houver uma interação eficiente do par  $\text{Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ . Como consequência, uma descrição do processo em termos de estados de pares é possível. De fato, um par, formado por um doador e um íon aceitador, é a menor unidade em um processo de transferência de energia. Assim, considerando os estados de par escritos, em uma primeira aproximação, como produto direto de estados associados aos íons individuais, consideramos o esquema de níveis de energia da Figura 41 (b). O diagrama de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  é representado por duas barras espessas para enfatizar a existência dos níveis Stark dos níveis  $^2\text{F}_{5/2}$  e  $^2\text{F}_{7/2}$ . A seta para cima representa o laser incidente a 977,7 nm enquanto as setas para baixo representam as transições luminescentes do  $\text{Nd}^{3+}$  (800 nm e 864 nm) e do  $\text{Yb}^{3+}$  (920 nm).

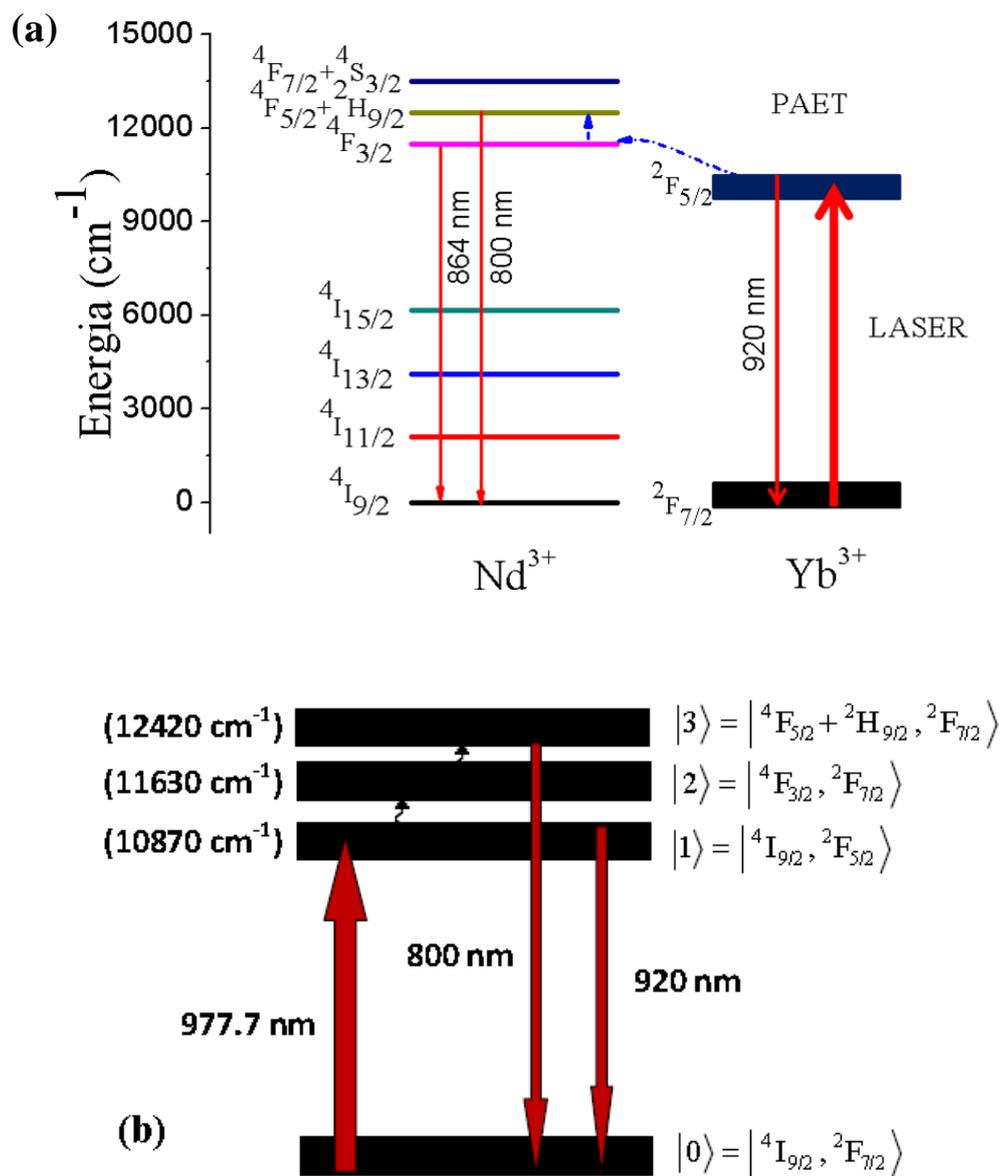


Figura 41 – (a) Diagrama dos níveis de energia de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . A linha sólida vermelha para cima representa a transição de absorção óptica. As linhas sólidas vermelhas para baixo representam as transições de emissão óptica (luminescência). As linhas tracejadas pontilhadas azuis representam as transições assistidas por fônons. (b) Níveis de energia descritos em termos dos estados de par  $\text{Yb}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ .

### 10.3 Nanotermometria ótica

#### 10.3.1 Nanotermometria ótica das NPs de $\text{NaYF}_4$ co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+}$

Na Figura 42, pode-se observar que com o aumento da temperatura a intensidade da emissão em 800 e 870 aumenta. O aumento da intensidade de emissão em 800 nm e 870 nm indica que mais íons  $\text{Nd}^{3+}$  ficam excitados ao aquecer a amostra. Isto pode ser explicado pois com o aumento da temperatura mais fônons são excitados permitindo a transferência de energia dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  para os íons  $\text{Nd}^{3+}$  e a transição de íons  $\text{Nd}^{3+}$  para níveis mais excitados. No entanto, o crescimento da banda centrada em  $\sim 930$  nm praticamente não ocorre. Isto sugere que a transição em 930 nm não é originária do  $\text{Nd}^{3+}$ . De fato, considerando a existência dos níveis dos níveis Stark do  $\text{Yb}^{3+}$ [86], atribuímos a luminescência em 930 nm ao decaimento dos íons  $\text{Yb}^{3+}$ .

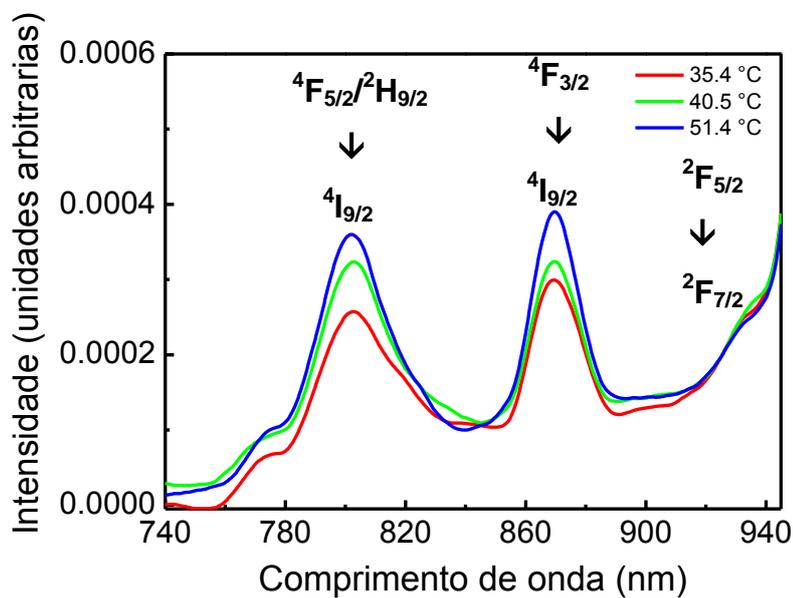
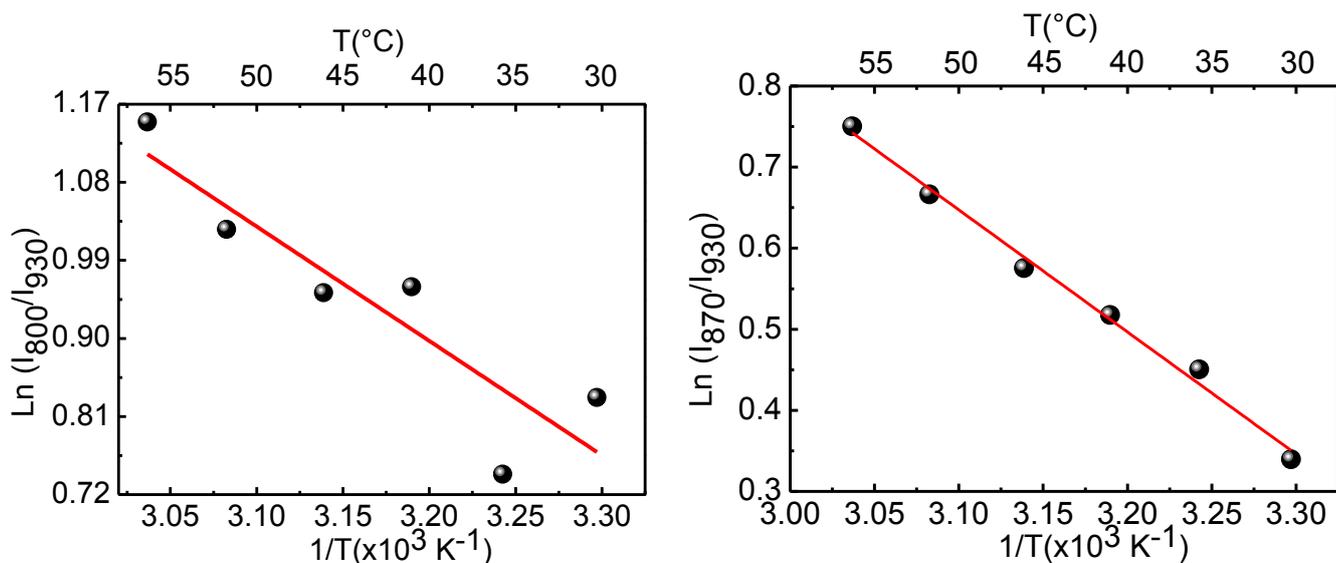


Figura 42 – Espectro de emissão das nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  em diferentes temperaturas.

A Figura 43 mostra a dependência das relações de intensidades de luminescência  $I_{800}/I_{930}$  e  $I_{870}/I_{930}$  versus o inverso da temperatura ( $1/T$ ). Um comportamento linear é observado na faixa de temperatura de 30 a 60 °C ( $R^2 = 0.77$  para  $I_{800}/I_{930}$  e  $R^2 = 0.99$  para  $I_{870}/I_{930}$ ). Como observado anteriormente, a energia dos estados  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  indicados na Figura 41 (b) estão próximos o suficiente para favorecer o PAET envolvendo pares  $\text{Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ . Além disso, o *gap* de energia entre os estados  $|2\rangle$  e  $|3\rangle$ , correspondendo, respectivamente, aos níveis  ${}^4\text{F}_{3/2}$  e  $({}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2})$  dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ , e o *gap* entre os estados  $|2\rangle$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ), e  $|1\rangle$ ,  ${}^2\text{F}_{5/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ), são pequenos o suficiente para atingir um equilíbrio quase térmico e, portanto, as relações entre as intensidades emitidas satisfazem a distribuição de população de Boltzmann. Como observado na Figura 43, fica evidente que este material pode ser usado como sensor de temperatura na região do infravermelho próximo no intervalo térmico de interesse biológico.



**Figura 43 – Comportamento do  $\text{Ln}(I_{800}/I_{930})$  e  $\text{Ln}(I_{870}/I_{930})$  versus  $1/T$  para as nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .**

A sensibilidade térmica dessas nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  foi calculada a partir das expressões já mostradas na Equação 1 e 2. Os valores de sensibilidade térmica e sensibilidade térmica média calculados para a razão das intensidades  $I_{800}/I_{930}$  foi, respectivamente,  $S = 1319/T^2 \text{ K}^{-1}$  e  $S_m = 0,015 \text{ K}^{-1}$ . Para a razão

de intensidade  $I_{870}/I_{930}$  os valores calculados foram de  $S = 1506/T^2 \text{ K}^{-1}$  e  $S_m = 0,017 \text{ K}^{-1}$ . Neste mesmo intervalo de temperatura, nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  apresentaram sensibilidade térmica similar ao sistema estudado ( $S = 0,012 \text{ K}^{-1}$ ) [60]. No entanto, a razão de intensidade de fluorescência para análise de sensoriamento térmico dessas NPs foi feita com níveis acoplados termicamente na região do visível. A radiação na região do visível pode ser absorvida por componentes dos tecidos vivos, interferindo assim, na resposta ótica obtida.

Em outro trabalho publicado recentemente com nanopartículas da fase beta de  $\text{NaYF}_4$  com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  para aplicação em termometria, os autores doparam essas NPs com  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  e observaram uma sensibilidade térmica de  $0,003 \text{ K}^{-1}$  no intervalo de  $30\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$ , inferior a sensibilidade térmica das nanopartículas fase alfa sintetizadas nesta tese [87]. As transições observadas foram na região do visível. Vale destacar que é comumente descrito na literatura que a fase alfa dessas nanoestruturas é menos eficiente no processo de conversão ascendente de energia que as NPs de fase beta devido a distribuição aleatória de  $\text{Na}^+$  e cátions de lantanídeos na rede [88]. Pode-se observar que mesmo com uma ineficiência de CAE as nanopartículas fase alfa sintetizadas nesta tese tem grande potencial para termometria no intervalo de temperatura entre  $30\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Partículas de  $\beta\text{-NaYF}_4$  co-dopadas apenas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  para aplicação em termometria na região do NIR já foram estudadas na literatura [89]. Neste trabalho a sensibilidade térmica foi calculada a partir da razão de intensidade de fluorescência dos níveis acoplados termicamente do neodímio. Neste estudo foram utilizadas as transições do  $\text{Nd}^{3+}$  em  $800$  e  $870\text{nm}$ , assim como uma luminescência em  $750\text{nm}$ . A sensibilidade térmica calculada foi bastante satisfatória ( $0,023 \text{ K}^{-1}$ ). O que torna as partículas de  $\text{NaYF}_4$  sintetizadas no nosso trabalho interessantes em relação às partículas  $\beta\text{-NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  é o sensoriamento térmico discutido e analisado com relação aos estados do par  $\text{Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ . Vale a ressalva que a sensibilidade térmica obtida em nosso trabalho é maior que as sensibilidades medidas em outros sistemas na fase alfa das NPs de  $\text{NaYF}_4$  encontrados na literatura [90, 91]. Com relação a outros sistemas dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ , analisados em região similar de temperatura das nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$ , nanocristais de  $\text{LaF}_3$  dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  foram estudados e apresentaram sensibilidade térmica de  $S = 0,001 \text{ K}^{-1}$  [82], bastante inferior as nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  preparadas no presente estudo.

### 10.3.2 Nanotermometria ótica das NPs de $Al_4B_2O_9$ co-dopadas com $Yb^{3+}/Nd^{3+}$

Na Figura 44, pode-se observar que com o aumento da temperatura a intensidade da emissão aumenta em 800 nm, 864 nm e 920 nm. Como já comentado na sessão anterior para as NPs de  $NaYF_4$ , o aumento da intensidade de emissão em 800 nm e 864 nm indica que mais íons  $Nd^{3+}$  ficam excitados ao aquecer a amostra. O crescimento da banda centrada em  $\sim 920$  nm foi pequeno, o que corrobora com a ideia que a transição em 920 nm não é originária do  $Nd^{3+}$ .

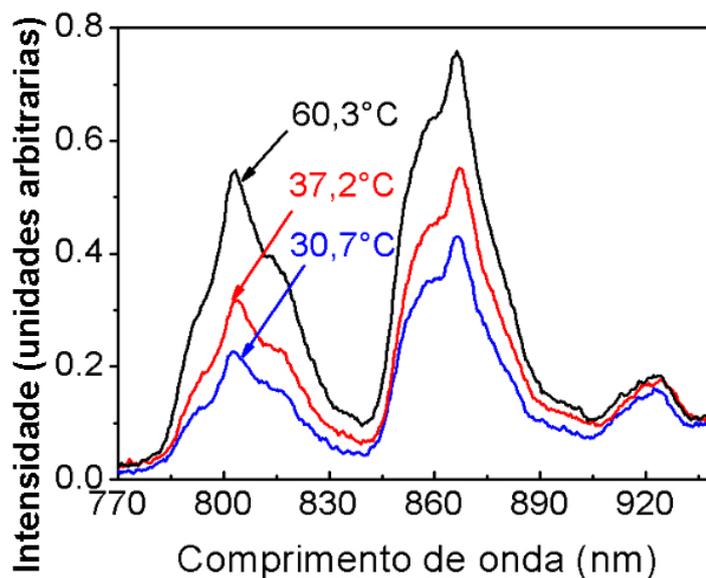


Figura 44 – Espectros de emissão das nanopartículas de  $Al_4B_2O_9$  co-dopadas com  $Yb^{3+}/Nd^{3+}$  em diferentes temperaturas.

Para confirmação de que a banda em 920 nm é originada a partir dos íons  $Yb^{3+}$ , as NPs de  $Al_4B_2O_9$  co-dopadas com  $Yb^{3+}/Nd^{3+}$  foram excitadas com um laser operando a 532 nm (pulsos de 7 ns) e foram medidos os tempos de decaimento em 977,7 nm, 920 nm, 864 nm e 800 nm. Os valores obtidos foram, respectivamente, 29,6  $\mu s$ , 24,7  $\mu s$ , 7,3  $\mu s$  e 9,1  $\mu s$ . As medidas foram feitas com resolução temporal de 10 ns. A partir destas medições, torna-se claro que o sinal a 920 nm é mais lento do que o decaimento das transições  $Nd^{3+}$  e, conseqüentemente, está confirmado que esta transição origina-se dos

níveis Stark do topo do nível  ${}^2F_{5/2}$  para o estado fundamental  ${}^2F_{7/2}$  dos íons  $\text{Yb}^{3+}$ . Por outro lado, a emissão a 977,7 nm é mais lenta que a luminescência em 920 nm porque começa a partir dos níveis Stark mais baixos do nível  ${}^2F_{5/2}$  para o estado fundamental do  $\text{Yb}^{3+}$ .

A Figura 45 mostra a dependência das relações de intensidades de luminescência  $I_{800}/I_{920}$  e  $I_{864}/I_{920}$  versus o inverso da temperatura ( $1/T$ ) das NPs de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . Um comportamento linear é observado na faixa de temperatura de 30 a 60 °C ( $R^2 = 0.97$  para  $I_{800}/I_{920}$  e  $R^2 = 0.96$  para  $I_{864}/I_{920}$ ).

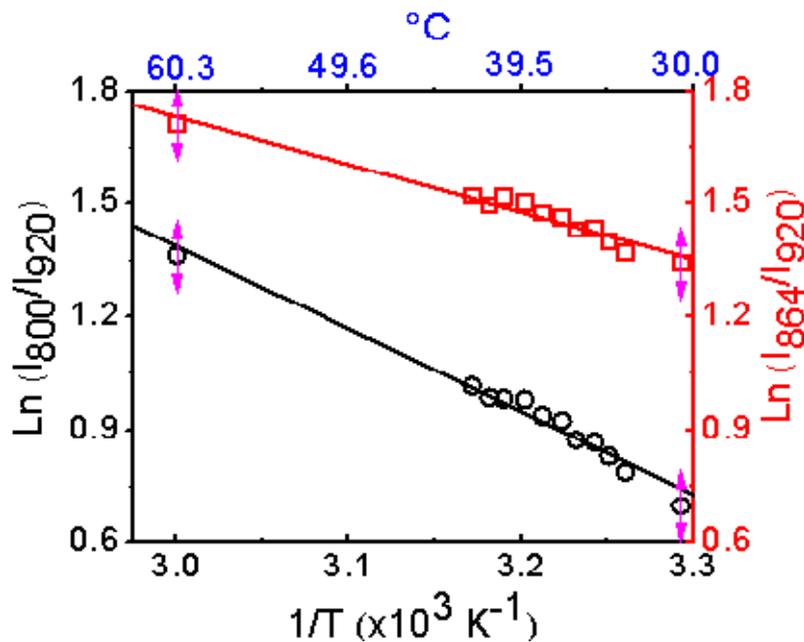


Figura 45 – Círculos pretos – Comportamento do  $\text{Ln}(I_{800}/I_{920})$  versus  $1/T$  ( $R^2 = 0,97$ ). Quadrados vermelhos - Comportamento do  $\text{Ln}(I_{864}/I_{920})$  versus  $1/T$  ( $R^2 = 0,96$ ).

A sensibilidade térmica das nanopartículas de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  foi calculada a partir das expressões já mostradas na Equação 1 e 2. Os valores de sensibilidade térmica e sensibilidade térmica média calculados para a razão das intensidades  $I_{800}/I_{920}$  foram, respectivamente,  $S = 2310/T^2 \text{ K}^{-1}$  e  $S_m = 0,026 \text{ K}^{-1}$ . Para a razão de intensidade  $I_{864}/I_{920}$  os valores calculados de sensibilidade foram de  $S = 1234/T^2 \text{ K}^{-1}$  e  $S_m = 0,014 \text{ K}^{-1}$ .

A sensibilidade térmica calculada a partir da razão das intensidades  $I_{800}/I_{920}$  foi bastante significativa. Fica evidente que as nanopartículas de  $Al_4B_2O_9$  co-dopadas com  $Yb^{3+}/Nd^{3+}$  podem ser usadas como sensores de temperatura na região do infravermelho próximo no intervalo térmico de interesse biológico. Vale a observação que para o sensoriamento térmico utilizando a razão das intensidades  $I_{864}/I_{920}$ , as nanopartículas de  $NaYF_4$  co-dopadas com  $Yb^{3+}/Nd^{3+}$  se mostraram mais interessantes ( $S= 1506/T^2 \text{ K}^{-1}$ ). A tabela abaixo mostra um comparativo das sensibilidades térmicas das nanopartículas estudadas nesta tese com outros materiais encontrados na literatura.

**Tabela 2 – Nanotermômetros baseados em NPs dopadas com íons lantanídeos.**

Amostras	$S_m$ [ $\times 10^{-2} \text{K}^{-1}$ ]	$S$ [ $\text{K}^{-1}$ ]	Comprimento de onda (nm)	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Referência
$Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$	0.2	$144/T^2$	930-950	10-70	[69]
$Nd^{3+}:LaF_3$	0.1	$88.8/T^2$	850-930	10-60	[82]
$Nd^{3+}:NaYF_4$	0.1	$125/T^2$	840-940	20-60	[81]
$\beta\text{-}Yb^{3+}/Nd^{3+}:$ $NaYF_4$	2.3	$2076/T^2$	720-950	20-50	[89]
$Er^{3+}/Yb^{3+}:$ $NaYF_4$	1.2	$1028/T^2$	510-580	20-60	[60] [87]
$Yb^{3+}Er^{3+}Gd^{3+}/$ $Nd^{3+}:NaYF_4$	0.3	$266/T^2$	510-560	30-50	[92]
$Yb^{3+}/Tm^{3+}:$ $NaNbO_3$	0.2	$94/T^2$	475-490	20-60	[92]
$Yb^{3+}/Nd^{3+}:$ $Al_4B_2O_9$	2.6	$2310/T^2$	760-930	26-60	tese tese
$\alpha\text{-}Yb^{3+}/Nd^{3+}:$ $NaYF_4$	1.7	$1506/T^2$	760-930	26-60	

## 11 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta segunda parte da tese, partículas nanométricas de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> foram sintetizadas, caracterizadas e aplicadas como sensores térmicos na região do infravermelho próximo no intervalo de temperatura de interesse biológico (25-60 °C). A sensibilidade térmica medida para estas nanoestruturas na NIR se mostrou maior que em outros sistemas já descritos na literatura ( $1.7 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ ), o que evidencia seu grande potencial para aplicação em nanotermometria. Nanoestruturas de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> co-dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> também foram estudadas como sensores de temperatura na região do NIR na faixa de intervalo de temperatura de interesse biológico. A sensibilidade térmica observada para este sistema foi bastante satisfatória ( $2.6 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) e maior que vários sistemas já estudados. Estes nanotermômetros foram caracterizados a partir da razão de intensidade de fluorescência de dois níveis energéticos acoplados termicamente dos íons lantanídeos. O sistema de par Yb<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> foi usado para explicar a luminescência observada entre 750 nm e 940 nm.

Como perspectivas para essas duas nanoestruturas, pretendemos realizar experimentos com as nanopartículas dispersas em água e posteriormente introduzi-las em tecidos para aplicação de termometria na área biológica.

## 12 CONCLUSÃO GERAL

Nesta tese, materiais submicrométricos e nanométricos foram sintetizados, caracterizados e aplicados, respectivamente, em laser aleatório e termometria. Na primeira parte do trabalho, partículas submicrométricas de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizadas e sua grande estabilidade em relação a precipitação se mostrou bastante interessante para aplicação em laser aleatório. A não degradação do corante Rh6G durante a longa exposição dos pulsos incidentes do laser também evidencia o potencial dessas partículas para o uso em lasers não-convencionais.

Partículas submicrométricas de  $\text{SiO}_2$  infiltradas com rodamina também foram sintetizadas, caracterizadas e aplicadas em laser aleatório. Foi observado o comportamento laser aleatório bicromático devido aos monômeros e dímeros presentes. Dois limiares bem definidos foram identificados associados às duas espécies moleculares.

Na segunda parte da tese nanopartículas esféricas de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  foram sintetizadas, caracterizadas e aplicadas em nanotermometria na região do NIR no intervalo de temperatura de interesse biológico para uma posterior aplicação nesta área. A sensibilidade térmica relativamente alta dessas nanoestruturas mostra que essas NPs são interessantes para aplicação como nanotermômetro. Nanocristais de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  também foram analisados como sensores térmicos e seu comportamento como nanotermômetro na região do NIR no intervalo de temperatura de interesse biológico foi bastante bom evidenciando seu grande potencial na nanotermometria. Um novo esquema de termômetro óptico baseado nos estados dos pares  $\text{Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$  foi apresentado para caracterizar termicamente as duas nanoestruturas.

## REFERÊNCIAS

- [1] P.C.d.S. Filho, O.A. Serra, Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras, *Química Nova*, (2015).
- [2] O. Obonyo, E. Fisher, M. Edwards, D. Douroumis, Quantum dots synthesis and biological applications as imaging and drug delivery systems, *Critical reviews in biotechnology*, 30 (2010) 283-301.
- [3] M. Colombo, S. Carregal-Romero, M.F. Casula, L. Gutierrez, M.P. Morales, I.B. Bohm, J.T. Heverhagen, D. Prospero, W.J. Parak, Biological applications of magnetic nanoparticles, *Chemical Society reviews*, 41 (2012) 4306-4334.
- [4] Y. Wang, S. Schlücker, Rational design and synthesis of SERS labels, *Analyst.*, 138 (2013) 2224-2238.
- [5] I. Sevonkaev, V. Privman, D. Goia, Synthesis of Dispersed Metal Particles for Applications in Photovoltaics, Catalysis, and Electronics, *J. Solid State Electrochem.*, 17 (2013) 279-297.
- [6] T. W. Ebbesen, C. Genet, S.I. Bozhevolnyi, Surface-plasmon circuitry, *Physics Today* 61 (2008) 44.
- [7] V. Polshettiwar, R.S. Varma, Green chemistry by nano-catalysis, *Green chemistry*, (2010).
- [8] A. Nadort, J. Zhaob, E.M. Goldys, Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties, *Nanoscale*, 8 (2016) 13099–13130.
- [9] O. Popov, A. Zilbershtein, D. Davidov, Random lasing from dye-gold nanoparticles in polymer films: Enhanced gain at the surface-plasmon-resonance wavelength, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 191116-191118.
- [10] P. Vaveliuk, A. de Brito Silva, P.d. Oliveira, Model for bichromatic laser emission from a laser dye with nanoparticle scatterers, *Phys. Rev. A*, 68 (2003) 013805.
- [11] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, E. Sauvain, Laser action in strongly scattering media, *Nature*, 368 (1994) 436–438.
- [12] D.H. Everett, *Basic principles of colloid science*, 1988.
- [13] V.K. LaMer, R. H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4847–4854.
- [14] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 1025–1102.

- [15] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2008) 60-103.
- [16] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 1025–1102.
- [17] Y. Shih, C. Zhuang, Y. Peng, C. Lin, Y. Tseng, The effect of inorganic ions on the aggregation kinetics of lab-made TiO<sub>2</sub> nanoparticles in water, *Science of the Total Environment*, (2012) 446–452.
- [18] W. Janssens, E. V. Makshina, P. Vanelderen, F. De Clippel, K. Houthoofd, S. Kerkhofs, J. A. Martens, P. A. Jacobs, B.F. Sels, Ternary Ag/MgO-SiO<sub>2</sub> Catalysts for the Conversion of Ethanol into Butadiene, *ChemSusChem*, 8 (2015) 994-1008.
- [19] M. Wisniewska, P. Nowicki, V.M. Bogatyrov, A. Nosal-Wiercinska, R. Pietrzak, Comparison of adsorption properties of Mg<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-SiO<sub>2</sub> and Zn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-SiO<sub>2</sub> in the mixed oxide-poly(vinyl alcohol) system, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 492 (2016) 12-18.
- [20] B. Korzeniowska, R. Nooney, D. Wencel, C. McDonagh, Silica nanoparticles for cell imaging and intracellular sensing, 24 (2013) 442002-442022.
- [21] A. M. Brito-Silva, A. Galembeck, A. S. L. Gomes, A. J. Jesus-Silva, C.B.de Araújo, Random laser action in dye solutions containing Stöber silica nanoparticles, 108 (2010) 033508.
- [22] W. Stober, A. Fink, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *Journal of colloid and interface science*, 26 (1968) 62-69.
- [23] A. M. Buckley, M. Greenblatt, The Sol-Gel Preparation of Silica Gels, *Journal of chemical education* 71 (1994) 599.
- [24] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel science*, New York: Academic Press, (1990).
- [25] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Non-Cryst. Solids*, 70 (1985) 301-322.
- [26] J. M. Stipkala, e. al., Light-Induced Charge Separation at Sensitized Sol-Gel Processed Semiconductors, *Chem. Mater.*, 4756 (1997) 2341-2353.
- [27] B. Ohtani, Y.Ogawa, S. Nishimoto, Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium (IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3746-3752.
- [28] D. Nicholls, *Complexes and First-Row Transition Elements*, MacMillan Education, (1974).
- [29] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.

- [30] P. Periyat, e. al., High temperature stable mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst achieved by silica addition, *Applied Catalysis A: General*, 349 (2008) 13-19.
- [31] K. M. Reddy, S. V. Manorama, A. R. Reddy, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 78 (2002) 239-245.
- [32] G. Meacock, K. D. A. Taylor, M. J. Knowles, The Improved Whitening of Minced Cod Flesh Using Dispersed Titanium Dioxide, *Journal of the science of food and agriculture*, 73 (1997) 221-225.
- [33] Y. Shu, e. al., Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. *Journal of Materials Processing Tech.*, 137 (2003) 45-48.
- [34] A. C. Jones, P. R. Chalker, Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36 (2003) 80-95.
- [35] V. Pillai, e. al., Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors, *Advances in Colloid and Interface Science*, 55 (1995) 241-269.
- [36] A. Vale, e. al., Sputtered rutile stoichiometric TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films, *J Mater Sci: Mater Electron*, 17 (2006) 851-855.
- [37] Q. Zhang, G. Cao, Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Today*, 6 (2011) 91-109.
- [38] B. T. Chiad, K. H. Latif, F. J. Kadhim, M.A. Hameed, Random Laser of Rh6G Dye and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Doped in PMMA Polymer, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 1 (2011) 20-25.
- [39] S. Letokhov, Generation of light by a scattering medium with negative resonance, *Sov. Phys. JETP*, 26 (1968) 835-840.
- [40] Random thoughts, *Nat Phot.*, 7 (2013) 164-165.
- [41] C. J. S. De Matos, L. De S. Menezes, A. M. Brito-Silva, M. A. Martinez Gámez, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, Random fiber laser, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007).
- [42] H. Cao, J. Y. Xu, Y. Ling, A. L. Burin, E. W. Seeling, X. Liu, R. P. H. Chang, Random lasers with coherent feedback, *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 9 (2003) 111-119.
- [43] F. del Monte, J. D. Mackenzie, D. Levy, Rhodamine Fluorescent Dimers Adsorbed on the Porous Surface of Silica Gels, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 16 (2000) 7377-7382.
- [44] K. Kemnitz, K. Yoshibara, Entropy-Driven Dimerization of Xanthene Dyes in Nonpolar Solution and Temperature-Dependent Fluorescence Decay of Dimers, *The Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991).

- [45] K. Shida, T. Kawai, K. Kon-no, Formation Mechanism of Amorphous TiO<sub>2</sub> Spheres in Organic Solvents. 1. Roles of Ammonia, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 18760–18771.
- [46] M. V. dos Santos, C. T. Dominguez, J. V. Schiavon, H. S. Barud, L. S. A. de Melo, S. J. L. Ribeiro, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, Random laser action from flexible biocellulose-based device, *Journal of Applied Physics*, 115 (2014) 083108.
- [47] L. Yang, G. Feng, J. Yi, K. Yao, G. Deng, S. Zhou, Effective random laser action in Rhodamine 6G solution with Al nanoparticles, *Appl Opt.*, 50 (2011) 1816-1821.
- [48] M. Suzuki, V. Tseeb, K. Oyama, S. Ishiwata, Microscopic detection of thermogenesis in a single HeLa cell, *Biophysical journal*, 92 (2007) L46-48.
- [49] A. F. Pereira, K. U. Kumar, W. F. Silva, W. Q. Santos, D. Jaque, C. Jacinto, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> co-doped NaNbO<sub>3</sub> nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers, *Sensor Actuat B-Chem*, 213 (2015) 65-71.
- [50] S. S. Zhou, S. Jiang, X. T. Wei, Y. H. Chen, C. K. Duan, M. Yin, Optical thermometry based on upconversion luminescence in Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> co-doped NaLuF<sub>4</sub>, *J Alloy Compd.*, 588 (2014) 654-657.
- [51] F. Auzel, Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids, *Chem Rev*, 104 (2004) 139-173.
- [52] F. Vetrone, R. Naccache, A. J. de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, A. Blazquez-Castro, E. M. Rodriguez, D. Jaque, J. G. Sole, J. A. Capobianco, Intracellular imaging of HeLa cells by non-functionalized NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sub>3+</sub> upconverting nanoparticles, *Nanoscale*, 2 (2010) 495-498.
- [53] W. Q. Santos, Viabilidade de sistemas dopados e co-dopados com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> para aplicações fotônicas: Lasers e termometria óptica, in Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Alagoas, (2015).
- [54] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Y. Li, Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications, *Chem Rev*, 115 (2015) 395-465.
- [55] E. Nakazawa, S. Shionoya, Cooperative Luminescence in YbPO<sub>4</sub>, *Physical review letters*, 25 (1970) 1710.
- [56] H. X. Mai, Y. W. Zhang, L. D. Sun, C. H. Yan, Highly efficient multicolor up-conversion emissions and their mechanisms of monodisperse NaYF<sub>4</sub>: Yb,Er core and core/shell-structured nanocrystals, *J Phys Chem C*, 111 (2007) 13721-13729.
- [57] A. X. Yin, Y. W. Zhang, L. D. Sun, C. H. Yan, Colloidal synthesis and blue based multicolor upconversion emissions of size and composition controlled monodisperse hexagonal NaYF<sub>4</sub>: Yb,Tm nanocrystals, *Nanoscale*, 2 (2010) 953-959.
- [58] D. Jaque, F. Vetrone, Luminescence nanothermometry, *Nanoscale*, 4 (2012) 4301-4326.

- [59] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths, *Appl Optics*, 2 (1963) 675-686.
- [60] F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarron, A. J. de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, L. M. Maestro, E. M. Rodriguez, D. Jaque, J. G. Sole, J. A. Capobianco, Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers, *Acs Nano* 4(2010) 3254-3258.
- [61] K. Okabe, N. Inada, C. Gota, Y. Harada, T. Funatsu, S. Uchiyama, Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy, *Nat. Commun.* 3(2012).
- [62] J. S. Donner, S. A. Thompson, M. P. Kreuzer, G. Baffou, R. Quidant, Mapping Intracellular Temperature Using Green Fluorescent Protein, *Nano Lett* 12 (2012) 2107-2111.
- [63] L. Shang, F. Stockmar, N. Azadfar, G. U. Nienhaus, Intracellular Thermometry by Using Fluorescent Gold Nanoclusters, *Angew Chem Int Edit*, 52 (2013) 11154-11157.
- [64] M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, A. Patra, Er<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor, *Appl Phys Lett*. 84 (2004) 4753-4755.
- [65] W. Xu, H. Zhao, Y. X. Li, L. J. Zheng, Z. G. Zhang, W. W. Cao, Optical temperature sensing through the upconversion luminescence from Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped CaWO<sub>4</sub>, *Sensor Actuat B-Chem.*, 188 (2013) 1096-1100.
- [66] D. Jaque, L. M. Maestro, E. Escudero, E. M. Rodriguez, J. A. Capobianco, F. Vetrone, A. J. de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, M. C. Iglesias-de la Cruz, C. Jacinto, U. Rocha, J. G. Sole, Fluorescent nano-particles for multi-photon thermal sensing, *Journal of Luminescence* 133 (2013) 249-253.
- [67] G. W. Walker, V. C. Sundar, C. M. Rudzinski, A. W. Wun, M. G. Bawendi, D. G. Nocera, Quantum-dot optical temperature probes, *Appl Phys Lett* 83 (2003) 3555-3557.
- [68] R. K. P. Benninger, Y. Koc, O. Hofmann, J. Requejo-Isidro, M. A. A. Neil, P. M. W. French, A. J. de Mello, Quantitative 3D mapping of fluidic temperatures within microchannel networks using fluorescence lifetime imaging, *Anal Chem*, 78 (2006) 2272-2278.
- [69] A. Benayas, B. del Rosal, A. Perez-Delgado, K. Santacruz-Gomez, D. Jaque, G. A. Hirata, F. Vetrone, Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers, *Adv Opt Mater*, 3 (2015) 687-694.
- [70] E. M. Graham, K. Iwai, S. Uchiyama, A. P. de Silva, S. W. Magennis, A. C. Jones, Quantitative mapping of aqueous microfluidic temperature with sub-degree resolution using fluorescence lifetime imaging microscopy, *Lab on a chip*, 10 (2010) 1267-1273.
- [71] O.A. Savchuk, J.J. Carvajal, M.C. Pujol, J. Massons, P. Haro-González, O. Martínez, J. Jiménez, M. Aguiló, F. Díaz, New strategies involving upconverting

nanoparticles for determining moderate temperatures by luminescence thermometry, *Journal of Luminescence*, 169 (2016) 711-716.

[72] J. Shen, L. Zhao, G. Han, Lanthanide-doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging-guided drug delivery and therapy, *Adv Drug Deliver Rev* 65 (2013) 744-755.

[73] T. S. Yang, Y. Sun, Q. Liu, W. Feng, P. Y. Yang, F. Y. Li, Cubic sub-20 nm NaLuF<sub>4</sub>-based upconversion nanophosphors for high-contrast bioimaging in different animal species, *Biomaterials*, 33 (2012) 3733-3742.

[74] L. P. Qian, L. H. Zhou, H.-P. Too, G.-M. Chow, *J. Nanopart. Res.*, 13 (2010) 499-510.

[75] A.L. Moura, P.I.R. Pincheira, L.J.Q. Maia, A.S. L.Gomes, C.B.d. Araújo, Two-color random laser based on a Nd<sup>3+</sup> doped crystalline powder, *Journal of Luminescence*, 181 (2017) 44-48.

[76] M. Yamane, Y. Asahara, *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press, (2000).

[77] M. Bengisu, Borate glasses for scientific and industrial application: A review., *J. Mater. Sci.* , 51 (2016) 2199–2242.

[78] J. Pisarska, W. A. Pisarski, *Lanthanide-Doped Lead Borate Glasses for Optical Applications* Nova Science Publishers, (2010).

[79] L. S. Menezes, C. B. de Araújo, Optically Detected Thermal Effects in Rare-Earth Doped Materials for Host Characterization, Thermometric Devices, Nanothermometry and Biothermometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 00 (2015) 1-14.

[80] G. F. Wang, W. P. Qin, L. L. Wang, G. D. Wei, P. F. Zhu, D. S. Zhang, F. H. Ding, Synthesis and upconversion luminescence properties of NaY<sub>F4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> microspheres, *J Rare Earth* 27 (2009) 394-397.

[81] D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Nyk, W. Streck, M. Samoc, Neodymium(III) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors, *Nanoscale*, 4 (2012) 6959–6961.

[82] U. Rocha, C. Jacinto, W. F. Silva, I. Guedes, A. Benayas, L. M. Maestro, M. A. Elias, E. Bovero, F. C. J. M. van Veggel, J. A. G. Sole, D. Jaque, Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles, *ACS Nano* 7(2013) 1188-1199.

[83] D. K. Chatterjee, A. J. Rufaihah, Y. Zhang, Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals, *Biomaterials*, 29 (2008) 937–943.

- [84] Joint Committee for Powder Diffraction Standards, JCPDS Powder Diffraction File, File Card # 29-0010, (1998).
- [85] C. O. P. Santos, D. Garcia, Y.P. Mascarenhas, J. A. Eiras, *Ceramica*, 35 (1989) 153.
- [86] M. Rathaiah, A. Diego Lozano-Gorrin, P. Babu, C. K. Jayasankar, V. Lav'imb, V. Venkatramu, Efficient  $\text{Nd}^{3+}$  sensitized  $\text{Yb}^{3+}$  emission and infrared-to-visible energy conversion in gallium nano-garnets, *RSC Adv.*, 6 (2016) 78669-78677.
- [87] D.T. Klier, M.U. Kumke, Upconversion  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$  nanoparticles co-doped with  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  for thermometry on the nanoscale, *RSC Adv.*, 5 (2015) 67149.
- [88] L. Wang , X. Li , Z. Li , W. Chu , R. Li , K. Lin , H. Qian , Y. Wang , C. Wu , J. Li , D. Tu , Q. Zhang , L. Song , J. Jiang , X. Chen , Y. Luo , Y. Xie , Y. Xiong, A New Cubic Phase for a  $\text{NaYF}_4$  Host Matrix Offering High Upconversion Luminescence Efficiency, *Adv. Mater.* , 27 (2015) 5528–5533.
- [89] W. Xu, H. Qi, L. Zheng, Z. Zhang, W. Cao, Multifunctional nanoparticles based on the  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{NaYF}_4$ , *Optics letters*, 40 (2015) 5678-5681.
- [90] G. Gao, D. Buskoa, S. Kauffmann-Weissb, A. Turshatova, I. A. Howarda, B.S. Richards, Wide-range non-contact fluorescence intensity ratio thermometer based on  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  co-doped  $\text{La}_2\text{O}_3$  microcrystals operating from 290 to 1230 K, *Journal of Materials Chemistry C*, (2018).
- [91] R. G. Geitenbeek, P. T. Prins, W. Albrecht, A. van Blaaderen, B. M. Weckhuysen, A. Meijerink,  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}/\text{SiO}_2$  Core/Shell Upconverting Nanocrystals for Luminescence Thermometry up to 900 K, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 3503-3510.
- [92] J. Y. Zhang, H. Zhao, X. T. Zhang, X. Z. Wang, H. Gao, Z.G. Zhang, W. W. Cao, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 2820-2825.

## APÊNDICE A – CURRICULUM VITAE

### Formação acadêmica/titulação

- 2013                   Doutorado em Ciência de Materiais.  
Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil.  
Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo  
Bolsista do (a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
- 2011 - 2013           Mestrado em Ciência de Materiais.  
Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil.  
Título: Aplicação de sistemas fotocatalíticos para produção de hidrogênio a partir de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sensibilizadas por corantes orgânicos. Ano de obtenção: 2013.  
Orientador: Giovanna Machado.  
Co-orientador: Cid Bartolomeu de Araújo.  
Bolsista do (a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
- 2006 - 2010           Graduação em Licenciatura em Química.  
Universidade Federal Rural de Pernambuco, UFRPE, Recife, Brasil.  
Título: Conversão ascendente de frequência em nanocompósitos no sistema SiO<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub> dopados com terras-raras, preparados via sol-gel.  
Orientador: Luciano Avallone Bueno.
- 2010 - 2017           Ensino Profissional de nível técnico em Química Industrial.  
Instituto Federal de Pernambuco, IFPE, Recife, Brasil.

### Atuação profissional

1. Universidade Federal de Pernambuco - UFPE
-

Vínculo institucional

2013 - Atual Vínculo: Matriculada no PPGMTR. Enquadramento funcional: Doutoranda. Regime: Parcial.

2. Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE)

---

Vínculo institucional

2013 - 2013 Vínculo: Bolsista. Enquadramento funcional: Bolsista PCI- DD-DD. Regime: Parcial.

2010 - 2011 Vínculo: Bolsista de AT-Nível Superior. Enquadramento funcional: Apoio à Pesquisa. Carga horária: 20. Regime: Parcial.

3. Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

---

Vínculo institucional

2010 - 2010 Vínculo: Apoio técnico-AT-NM. Enquadramento funcional: Apoio a Pesquisa. Regime: Parcial.

Outras informações:

Bolsista CNPq de apoio técnico a pesquisa no laboratório de fotônica (departamento de física) da UFRPE.

2007 - 2010 Vínculo: Iniciação Científica. Enquadramento funcional: Bolsista CNPq. Regime: Parcial.

Outras informações:

Iniciação científica realizada no departamento de física da UFRPE. Orientador: Luciano Avallone Bueno.

## Projetos

### Projetos de pesquisa

2010 - 2013      Sistemas fotoquímicos nanoestruturados para produção de hidrogênio por energia solar e suas aplicações

Situação: Concluído. Natureza: Projetos de pesquisa.

Integrantes: Andréa Ferreira da Silva; Giovanna Machado (Responsável).

Financiador (es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq.

2007 - 2010      Estudo de conversão ascendente de frequência em vidros e vitrocerâmicas no sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$  contendo íons opticamente ativos preparados pela metodologia sol-gel.

Situação: Concluído. Natureza: Projetos de pesquisa.

Integrantes: Andréa Ferreira da Silva; Luciano Avallone Bueno (Responsável).

Financiador (es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq.

---

### Áreas de atuação

1.                  Química
2.                  Ciência de Materiais

---

### Idiomas

Inglês              Compreende pouco, fala pouco, escreve pouco, lê razoavelmente.

Português        Compreende bem, fala bem, escreve bem, lê bem.

---

## Produção

### Produção bibliográfica

#### Artigos completos publicados em periódicos

1. da Silva, Andréa F.; SILVA, FELIPE ELAN BARBOSA; FALCÃO-FILHO, EDILSON LUCENA; MAIA, LAURO J. Q.; DE ARAÚJO, CID B.

Thermal sensitivity of frequency upconversion in  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ :  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  nanoparticles. *Journal of materials chemistry.*, v.5, p.1240 - 1246, 2017.

Referências adicionais: Inglês. Meio de divulgação: Meio digital. Home page: [doi:10.1039/c6tc04630d].

2. PINCHEIRA, PABLO I. R.; SILVA, ANDRÉA F.; FEWO, SERGE I.; CARREÑO, SANDRA J. M.; MOURA, ANDRÉ L.; RAPOSO, ERNESTO P.; GOMES, ANDERSON S. L.; DE ARAÚJO, CID B.

Observation of photonic paramagnetic to spin-glass transition in a specially designed  $\text{TiO}_2$  particle-based dye-colloidal random laser. *Optics Letters.*, v.41, p.3459, 2016.

Referências adicionais: Inglês. Meio de divulgação: Meio digital. Home page: [doi:10.1364/ol.41.003459].

3. BARBOSA-SILVA, RENATO; SILVA, ANDREA F.; BRITO-SILVA, ANTONIO M.; DE ARAÚJO, CID B.

Bichromatic random laser from a powder of rhodamine-doped sub-micrometer silica particles. *Journal of Applied Physics.*, v.115, p.043515, 2014.

Referências adicionais: Inglês. Meio de divulgação: Meio digital.

4. Gouveia-Neto, A.S.; SILVA, A. F.; Bueno, L.A.; da Costa, E.B.

Luminescent features of sol-gel derived rare-earth multi-doped oxyfluoride nanostructured phosphors for white LED application. *Journal of Luminescence.*, v.132, p.299 - 304, 2012.

Referências adicionais: Inglês. Meio de divulgação: Meio digital.

5. A. F. da Silva; MOURA, D. S.; GOUVEIA NETO, A. S.; E.A.da Silva-Jr; Bueno, L.A.; Costa, E. B.; Azevedo E. B

Intense red upconversion fluorescence emission in NIR-excited erbium-ytterbium doped laponite-derived phosphor. *Optics Communications (Print)*., v.xxx, p.1 - 3, 2011.

Referências adicionais: Inglês.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. PINCHEIRA, PABLO I. R.; SILVA, A. F.; CARREÑO, SANDRA J. M.; FEWO, SERGE I.; MOURA, ANDRÉ L.; RAPOSO, ERNESTO P.; GOMES, ANDERSON S. L.; DE ARAÚJO, CID B.

Replica Symmetry Breaking in Random Lasers Based on Colloidal Rh-6G and Specially Designed TiO<sub>2</sub> Nanoparticles In: *Frontiers in Optics/Laser Science Conference*, 2016, Nova York.

*Frontiers in Optics/Laser Science 2016* © OSA 2016., 2016.

Referências adicionais: Estados Unidos/Português. Meio de divulgação: Meio digital.

2. SILVA, A. F.; MOURA, D. S.; SILVA JUNIOR, Elias Arcanjo da; GOUVEIA NETO, A. S.; Bueno, L.A.; Costa, E. B.; Azevedo E. B

Intense red upconversion fluorescence emission in NIR-excited erbium-ytterbium doped laponite-derived phosphor In: *Photonics West 2011*, 2011, San Francisco.

*Proceedings of SPIE*. Bellingham: SPIE, 2011, 2011. v. 7912. p. 79122G - 79128G

Referências adicionais: Estados Unidos/Inglês. Meio de divulgação: Vários.

3. GOUVEIA NETO, A. S.; SILVA, A. F.; Bueno, L.A.; Costa, E. B.

Luminescent features of novel sol-gel derived lanthanide multi-doped oxyfluoride nano-structured phosphors for white LED In: *Photonics West 2011*, 2011, San Francisco.

*Proceedings of SPIE*. Bellingham: SPIE, 2011, 2011. v. 7954. p. 795412 - 795418

Referências adicionais: Estados Unidos/Inglês. Meio de divulgação: Vários.

4. Bueno, L.A.; GOUVEIA NETO, A. S.; SILVA, A. F.; MOURA, D. S.; SILVA JUNIOR, Elias Arcanjo da; Costa, E. B.

Upconversion fluorescence spectroscopy in rare earth doped sol-gel nano-glass

ceramics In: SPIE Photonics West 2010, 2010, San Francisco.

Proceedings of SPIE. , 2010. v. 7582. p. 1-4

Referências adicionais: Estados Unidos/Inglês. Meio de divulgação: Meio digital.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. SILVA, A. F.; SILVA, A.M.B.; DE ARAÚJO, CID B.; Machado, G.

Photocatalytic systems for hydrogen production from TiO<sub>2</sub> nanoparticles sensitized by organic dyes In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão.

XII Encontro da SBPMat., 2013.

Referências adicionais: Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Vários.

2. SILVA, A. F.; SILVA, A.M.B.; Machado, G.

Synthesis of dye-doped TiO<sub>2</sub> for future application in the production of hydrogen. In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis.

XI Brazilian MRS Meeting., 2012.

Referências adicionais: Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Meio digital.

3. SILVA, A. F.; MILANI, R.; PASSOS, P.; AMANCIO, D.; Machado, G.

Synthesis of Polymeric Microtubes Produced by Self-Assembly Technique In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado.

X Brazilian MRS Meeting., 2011.

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários

4. Bueno, L.A.; GOUVEIA NETO, A. S.; SILVA, A. F.; MOURA, D. S.; SILVA JUNIOR, Elias Arcanjo da; Costa, E. B.

Rare earth doped sol-gel nano-glass ceramics: upconversion fluorescence study. In: XXII International Congress on Glass, 2010, Salvador.

XXII International Congress on Glass., 2010.

Referências adicionais: Brasil/Português.

5. Bueno, L.A.; GOUVEIA NETO, A. S.; Costa, E. B.; SILVA, A. F.

Infrared to visible upconversion fluorescence spectroscopy in rare earth doped Sol-gel

nano-glass ceramics In: XV International Sol\_Gel\_Conference, 2009, Recife.

Livro de Resumos, 2009.

Referências adicionais: Brasil/Português.

Apresentação de trabalho e palestra

1. SILVA, A. F.; MAIA, LAURO J. Q.; FALCÃO-FILHO, EDILSON LUCENA; DE ARAÚJO, CID B.

Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped NaYF<sub>4</sub> and Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> nanocrystals for optical temperature sensing, 2016. (Outra, apresentação de Trabalho).

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Local: Natal; Cidade: Rio Grande do Norte; Evento: Encontro de Física 2016; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Física.

2. SILVA, A. F.; FONTES, A.; FALCÃO-FILHO, EDILSON LUCENA; SANTOS, B. S.; DE ARAÚJO, CID B.

NaYF<sub>4</sub> nanoparticles co-doped with Yb<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> for temperature sensing, 2015. (Congresso, apresentação de trabalho)

Áreas do conhecimento: Química, Ciência de Materiais.

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Local: Rio de Janeiro; Cidade: Rio de Janeiro; Evento: SBPMat; Inst.promotora/financiadora: XIV Brazil MRS Meeting.

3. A.F. Silva; FONTES, A.; FALCÃO-FILHO, EDILSON LUCENA; SANTOS, B. S.; DE ARAÚJO, CID B.

NaYF<sub>4</sub> nanoparticles luminescent as thermal sensor, 2015. (Simpósio, apresentação de trabalho).

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Local: UFPE; Cidade: Recife; Evento: X Simpósio de lasers e suas aplicações; Inst.promotora/financiadora: OSA Student Chapter.

4. SILVA, A. F.; SILVA, A.M.B.; DE ARAÚJO, CID B.; Machado, G.

Photocatalytic systems for hydrogen production from TiO<sub>2</sub> nanoparticles sensitized by

organic dyes, 2013. (Congresso, apresentação de trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Meio digital; Local: Campos do Jordão; Cidade: Campos do Jordão; Evento: XII Encontro da SBPMat; Inst.promotora/financiadora: SBPMat Brazil-MRS.

5. SILVA, A. F.; SILVA, A.M.B.; Machado, G.

Synthesis of dye-doped TiO<sub>2</sub> for future application in the production of hydrogen, 2012. (Congresso, apresentação de trabalho).

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Local: Costão do Santinho- Santa Catarina (Brasil); Cidade: Florianópolis; Evento: XI Brazilian MRS Meeting; Inst.promotora/financiadora: SBPmat Brazil-MRS.

6. A. F. da Silva; R. Milani; P.J.P dos Santos; D.A. Duarte; G. Machado.

Synthesis of Polymeric Microtubes Produced by Self-Assembly Technique, 2011. (Congresso, apresentação de trabalho).

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Local: Rio Grande do Sul- Brasil; Cidade: Gramado; Evento: X Encontro da SBPMat Gramado-RS; Inst.promotora/financiadora: SBPMat Brazil-MRS.

7. A. F. da Silva; Bueno, L.A.; GOUVEIA NETO, A. S.

ANÁLISE DO PROCESSO DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIA EM AMOSTRAS DE SILICATO E FLUOROSILICATO CO-DOPADAS COM Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, PREPARADOS PELA METODOLOGIA SOL-GEL, 2010. (Outra, apresentação de trabalho).

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Local: Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE); Cidade: Recife; Evento: X Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão (JEPEX); Inst.promotora/financiadora: Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

8. A. F. da Silva; Bueno, L.A.; GOUVEIA NETO, A. S.; SILVA JUNIOR, E. A.

CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIA EM VIDROS CONTENDO NANOCRISTAIS DE B-PBF<sub>2</sub> CO-DOPADOS COM TERRAS-RARAS, PREPARADOS VIA SOL-GEL, 2009. (Outra, apresentação de trabalho).

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Local: Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE); Cidade: Recife; Evento: IX Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão (JEPEX); Inst.promotora/financiadora: Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

9. A. F. da Silva; Bueno, L.A.; GOUVEIA NETO, A. S.

VIDROS FLUOROSILICATOS NO SISTEMA  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$  DOPADOS COM  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  OBTIDOS A PARTIR DA METODOLOGIA SOL-GEL, 2008. (Outra, apresentação de trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Local: Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE); Cidade: Recife; Evento: VIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão (JEPEX); Inst.promotora/financiadora: Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

Produção técnica

Demais produções técnicas

1. SILVA, A. F.

Estrutura e função: das substâncias puras às nanoestruturas, 2012. (Outra produção técnica)

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital.

2. SILVA, A. F.

Microscopia Eletrônica. Princípios e Aplicações, 2012. (Outra produção técnica)

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital.

Patentes e registros

Patente

A Confirmação do status de um pedido de patentes poderá ser solicitada à Diretoria de Patentes (DIRPA) por meio de uma Certidão de atos relativos aos processos<sup>1</sup>.

FALCAO, C. M. S. B. C.; XIMENES, E. C. P. A.; ANDRADE, A. N.; SILVA, A. F.; GOMES, ANDERSON S. L.

Composição com atividade antifúngica contendo nanopartículas de prata e fluconazol, 2017. Categoria: Produto. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR10201702647. Data do depósito PCT: 07/12/2017. Depositante/Titular: Cecília Maria de Sá Barreto Cruz Falcão.

---

## Eventos

### Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) X Simpósio de lasers e suas aplicações, 2015. (Simpósio) NaYF<sub>4</sub> nanoparticles luminescent as thermal sensor.
2. Apresentação de Poster / Painel no(a) XIV Brazil MRS Meeting, 2015. (Congresso) NaYF<sub>4</sub> nanoparticles co-doped with Yb<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> for temperature sensing.
3. XIII Encontro da SBPMat, 2014. (Congresso).
4. Mini-curso: Segurança, Meio Ambiente e Saúde com foco em tecnologias limpas, 2013. (Outra).
5. Apresentação de Poster / Painel no(a) SBPMat Brazil-MRS, 2013. (Congresso) Photocatalytic systems for hydrogen production from TiO<sub>2</sub> nanoparticles sensitized by organic dyes.
6. VIII Simpósio de lasers e suas aplicações, 2013. (Simpósio) Participante.
7. Escola de Química Professor Ricardo Ferreira, 2012. (Outra).
8. Escola de Química Professor Ricardo Ferreira, 2012. (Outra).

9. Apresentação de Poster / Painel no(a) XI Brazilian MRS Meeting, 2012. (Congresso)  
Synthesis of dye-doped TiO<sub>2</sub> for future application in the production of hydrogen..

10. I Simpósio Internacional de Energias Renováveis, 2011. (Simpósio).

11. Apresentação de Poster / Painel no(a) X Brazilian MRS Meeting, 2011.  
(Congresso)

Synthesis of Polymeric Microtubes Produced by Self-Assembly Technique.

12. Apresentação Oral no(a) X Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão (JEPEX), 2010.  
(Outra)

Análise do processo de conversão ascendente de frequência em amostras de silicato e fluorossilicato co-dopadas com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, preparados pela metodologia sol-gel.

13. Apresentação Oral no(a) IX Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão (JEPEX), 2009.  
(Outra).

Conversão ascendente de frequência em vidros contendo nanocristais de SiO<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub> co-dopados com terras-raras, preparados via sol-gel.

14. Apresentação de Poster / Painel no(a) XV International Sol Gel Conference, 2009.  
(Congresso).

Infrared to visible upconversion fluorescence spectroscopy in rare earth doped Sol-gel nano-glass ceramics.

15. Apresentação Oral no(a) VIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão (JEPEX), 2008. (Outra).

Preparo de vidros fluorossilicatos no sistema SiO<sub>2</sub>- PbF<sub>2</sub> dopados com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> a partir da metodologia sol-gel.

Organização de evento

1. SILVA, A. F.

X Simpósio de lasers e suas aplicações, 2015. (Outro, organização de evento).

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários.

## Totais de produção

### Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódico.....	5
Trabalhos publicados em anais de eventos.....	9
Apresentações de trabalhos (Congresso).....	4
Apresentações de trabalhos (Simpósio).....	1
Apresentações de trabalhos (Outra).....	4

### Produção técnica

Outra produção técnica.....	2
-----------------------------	---

### Patentes e Registros

Patente.....	1
--------------	---

### Eventos

Participações em eventos (congresso).....	6
Participações em eventos (simpósio).....	3
Participações em eventos (outra).....	6
Organização de evento (outro).....	1

## APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO

- [1] R. Barbosa-Silva, A. F. Silva, A. M. Brito-Silva, C. B. de Araújo, Bichromatic random laser from a powder of rhodamine-doped sub-micrometer silica particles, *J. Appl. Phys.*, 115, (2014) 043515.
- [2] P. I. R. Pincheira, A. F. Silva, S. I. Fewo, S. J. M. Carreño, A. L. Moura, E. P. Raposo, A. S. L. Gomes, C. B. De Araújo, Observation of photonic paramagnetic to spin-glass transition in a specially designed TiO<sub>2</sub> particle-based dye-colloidal random laser, *Optics Letters*, 41, (2016) 3459-3462.
- [3] A. F. Silva, F. Elan, E. L. Falcao-Filho, L. J. Q. Maia, C. B. de Araujo, Thermal sensitivity of frequency upconversion in Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry C*, (2017).