

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Caracterização óptica de estruturas
core-shell à base de conversores $NaYF_4$ e
nanoestruturas à base de TiO_2**

Isis Lee da Silva

JUIZ DE FORA
JANEIRO, 2024

Caracterização óptica de estruturas
core-shell à base de conversores $NaYF_4$ e
nanoestruturas à base de TiO_2

ISIS LEE DA SILVA

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós Graduação em Física
Doutorado em Física

Orientadora: Maria Jose Valenzuela Bell
Coorientadora: Tamires Martinhão Machado

JUIZ DE FORA
JANEIRO, 2024

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

da Silva, Isis Lee.

Caracterização óptica de estruturas core-shell à base de conversores NaYF₄ e nanoestruturas à base de TiO₂ / Isis Lee da Silva. -- 2024.

160 p.

Orientador: Maria José Valenzuela Bell

Coorientador: Tamires Martinhão Machado

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

1. Espectroscopia óptica. 2. Conversão ascendente. 3. NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺. 4. Fotoluminescência. 5. Nanopartículas. I. Valenzuela Bell, Maria José, orient. II. Martinhão Machado, Tamires, coorient. III. Título.

Isis Lee da Silva

Caracterização óptica de estruturas core-shell à base de conversores NaYF₄ e nanoestruturas à base de TiO₂

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 31 de janeiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Maria José Valenzuela Bell - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

Dra. Tamires Martinhão Machado - Coorientadora

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO)

Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio

Universidade Estadual do Norte Fluminense

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

Universidade Federal de Uberlândia

Prof.^a Dr.^a Giovana Trevisan Nogueira

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 08/01/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Maria Jose Valenzuela Bell, Membro**, em 31/01/2024, às 19:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Giovana Trevisan Nogueira, Professor(a)**, em 31/01/2024, às 19:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **JURACI APARECIDO SAMPAIO, Usuário Externo**, em 01/02/2024, às 07:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Usuário Externo**, em 01/02/2024, às 09:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tamires Martinhao Machado, Usuário Externo**, em 01/02/2024, às 09:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Virgilio de Carvalho dos Anjos, Membro**, em 07/02/2024, às 16:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1655296** e o código CRC **413CD2B6**.

*A minha avó (in memoriam), meu eterno anjo
da guarda.*

Resumo

O fluoreto de sódio e ítrio ($NaYF_4$) é amplamente reconhecido por suas notáveis propriedades físicas e químicas, incluindo um alto índice de refração, baixa energia de fônon, excelente transparência no ultravioleta e visível, e alta estabilidade fotoquímica com baixa dispersão de luz. Estas características tornam $NaYF_4$ uma matriz hospedeira ideal para co-dopagem com íons de terras raras, como Yb e Er, facilitando eficientes processos de *upconversion* que convertem radiação infravermelha em luz visível. Este estudo foca na caracterização óptica detalhada de nanopartículas de $NaYF_4 : Yb, Er$, sintetizadas através do método de co-precipitação. As nanopartículas apresentaram morfologia uniforme e tamanho controlado na escala nanométrica. Utilizando técnicas analíticas abrangentes, como absorção óptica, fotoluminescência e análise do tempo de vida, foi possível caracterizar as nanoestruturas de maneira aprofundada. Os resultados demonstraram que as amostras parcialmente hexagonais, obtidas através de condições específicas de síntese, exibem emissões luminescentes intensas, destacando-se por sua eficiência em capturar e emitir energia luminosa. Além disso, as amostras foram revestidas com TiO_2 incorporado com acetilacetato (acac), e caracterizadas para avaliar seu potencial em processos fotocatalíticos. Observou-se que o recobrimento reduz as intensidades de emissão devido à transferência de energia para o semicondutor, sugerindo aplicações promissoras na fotocatalise para degradação de poluentes atmosféricos. Portanto, conclui-se que as nanopartículas não revestidas são candidatas promissoras para dispositivos ópticos, como lasers para imagens biomédicas, devido a sua alta sensibilidade e segurança, minimizando o risco de fotodegradação em tecidos biológicos. Por outro lado, as estruturas revestidas exibem forte potencial para uso em aplicações ambientais, especialmente no tratamento de poluentes atmosféricos através da fotocatalise. Os achados deste estudo estabelecem uma base sólida para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações avançadas em fônica e sustentabilidade ambiental.

Palavras-chave: Espectroscopia óptica; Conversão ascendente; $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}$; Fotoluminescência; Nanopartículas; Fotocatalise.

Abstract

Sodium yttrium fluoride ($NaYF_4$) is widely recognized for its remarkable physical and chemical properties, which include a high refractive index, low phonon energy, excellent transparency in the ultraviolet and visible regions, and high photochemical stability with minimal light dispersion. These characteristics make $NaYF_4$ an ideal host matrix for co-doping with rare earth ions such as Yb and Er, facilitating efficient *upconversion* processes that convert infrared radiation into visible light. This study focuses on the detailed optical characterization of $NaYF_4 : Yb, Er$ nanoparticles synthesized via the co-precipitation method. The nanoparticles exhibited uniform morphology and controlled nanoscale size. Through comprehensive analytical techniques, such as optical absorption, photoluminescence, and lifetime analysis, an in-depth characterization of the nanostructures was achieved. Results indicated that partially hexagonal samples, obtained under specific synthesis conditions, display intense luminescent emissions, highlighting their efficiency in capturing and emitting light energy. Furthermore, samples were coated with TiO_2 incorporated with acetylacetonate (acac) and characterized to assess their potential in photocatalytic processes. It was observed that the coating reduced emission intensities due to energy transfer to the semiconductor, suggesting promising applications in photocatalysis for atmospheric pollutant degradation. Thus, it is concluded that uncoated nanoparticles are promising candidates for optical devices, such as lasers for biomedical imaging, due to their high sensitivity and safety, minimizing the risk of photodegradation in biological tissues. Conversely, the coated structures show strong potential for use in environmental applications, particularly in treating atmospheric pollutants through photocatalysis. The findings of this study provide a solid foundation for the development of new materials with advanced applications in photonics and environmental sustainability.

Keywords: Optical Spectroscopy; *Upconversion*; $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}$; Photoluminescence; Nanoparticles.

Agradecimentos

Durante minha trajetória acadêmica na UFJF, muitas pessoas me apoiaram, ensinaram e alegraram meus dias. Se você é um amigo, colega de curso ou simplesmente um leitor deste trabalho, minha gratidão é para você.

Agradeço a Deus e a toda a minha família. Faço uma menção especial à minha mãe, que é um exemplo de mulher que se reinventa todos os dias. À minha madrinha, tia Jura, que sempre acreditou em mim. À minha tia Naná, que me mimou, e à minha avó Aparecida (*in memoriam*), que sempre me acalmou com seu sorriso.

Gustavo, seu companheirismo foi fundamental para que eu alcançasse não apenas esta etapa, mas todos os meus objetivos. Agradeço também pelo seu apoio, carinho e à sua família, em especial a Zilda e Bentos (*in memoriam*).

Expresso minha gratidão aos meus amigos, especialmente a Luís, Geissy e Karen, pelo carinho e amizade, principalmente nesta etapa final. Elisa, obrigada por estar ao meu lado desde o primeiro dia na UFJF. Sou grata ao meu psicólogo por me ajudar a superar minhas dificuldades e me fazer reconhecer, aos poucos, meu potencial.

À professora Maria José, agradeço pela orientação, confiança no meu trabalho e pelas palavras de conforto nos momentos mais desafiadores. Ao professor Virgílio, pela ajuda e pelas discussões enriquecedoras. À minha coorientadora Tamires, sou grata pela disponibilidade, suporte no tema proposto e pelas palavras de carinho. Agradeço à PUC pela infraestrutura oferecida na elaboração das amostras.

Agradeço aos meus amigos e colegas de laboratório: Cassiano, Felipe, Ícaro, Ilza e Hamid, pelos ensinamentos e pela companhia. Agradeço ao Rodrigo pela amizade, por me apresentar à minha coorientadora Tamires e pelo apoio neste trabalho.

Tenho muito a agradecer aos alunos e funcionários do antigo grupo em que trabalhei, em especial a Alaor, Gabriel, Karen, Paulo Vitor, Pedro Paulo e Renata. Nos aproximamos e nos unimos devido a uma orientação irresponsável no passado. Hoje, porém, celebro o fato de que, apesar das dúvidas sobre nossas capacidades, nunca desistimos. Cada um, à

sua maneira, trilha um caminho brilhante. Tenho certeza de que esse período desafiador que enfrentamos juntos nos fez entender o tipo de profissional que jamais seremos.

Agradeço a todos os meus mestres pelo conhecimento compartilhado comigo todos esses anos. Em especial à minha ex-orientadora Giovana, que, mesmo não estando presente nesta etapa, foi uma base fundamental em minha formação, e sempre serei grata. Aos professores Wallon, Pablo e Simone, minha gratidão pelos ensinamentos, conselhos e paciência.

Por fim, mas não menos importante, sou grata à minha instituição, a UFJF, ao Departamento de Física, aos colegas da pós-graduação e ao Grupo de Engenharia e Espectroscopia em Materiais pela infraestrutura e apoio. Agradeço a Domingos Lopes, o melhor servidor da UFJF, e aos órgãos de pesquisa (CNPQ, FAPEMIG e PROPESQ) pelo incentivo e apoio financeiro ao projeto.

*"Por um ambiente acadêmico mentalmente
mais saudável, menos competitivo e com
menos ego."*

Isis Lee

Sumário

Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	13
Lista de Abreviações	14
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivos	20
1.2 Justificativas	21
1.3 Estrutura do Trabalho	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Vidros <i>versus</i> Cristais	24
2.1.1 Vidros	25
2.1.2 Cristais	28
2.2 Nanomateriais	31
2.2.1 <i>Core-Shell</i>	33
2.2.2 Fluoreto de Sódio e Ítrio (NaYF_4)	34
2.2.3 Semicondutores	36
2.2.4 Fotocatálise	42
2.3 Terras Raras	46
2.3.1 Érbio	48
2.3.2 Níveis de Energia do Érbio (Er^{3+})	49
2.3.3 Itérbio	51
2.3.4 Níveis de Energia do Itérbio (Yb^{3+})	52
2.4 <i>Upconversion</i>	53
2.4.1 <i>Upconversion</i> Er^{3+} e Yb^{3+}	54
3 MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 Método de co-precipitação	58
3.2 Síntese das ($\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} @ \text{TiO}_2$)	59
3.3 Preparação das amostras	61
3.4 Uv-Vis	63
3.5 FTIR-NIR	64
3.6 FTIR-MIR	65
3.7 Fotoluminescência	67
3.8 Tempo de Vida	68
3.8.1 Montagem Luminescência e Tempo de Vida	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
4.1 Nomenclatura	73
4.2 Análise térmica, estrutural e morfológica	74
4.3 Absorção Óptica	79
4.3.1 Uv-Vis	79
4.3.2 NIR	89

4.3.3	MIR	95
4.4	Fotoluminescência IR	98
4.4.1	Excitação 532 nm	101
4.4.2	Excitação 808 nm	109
4.4.3	Excitação 980 nm - Emissão IR	114
4.4.4	Excitação 980 nm - Emissão Visível	120
4.5	Fotoluminescência Resolvida no Tempo	126
4.5.1	Visível e Infravermelho	126
5	CONCLUSÕES	129
A	Apêndice	131
A.1	Interação Eletromagnética	131
A.1.1	Transições Radiativas	132
A.1.2	Transições não Radiativas	134
A.1.3	Lei de Lambert-Beer	138
A.2	Espectros do tempo de vida	140
	Referências Bibliográficas	151

Lista de Figuras

2.1	Diagrama volume-temperatura para vidro formado a partir de líquido (FALCI, 2017).	28
2.2	À esquerda, uma representação de um cristal exibe estrutura ordenada. À direita, o vidro mostra sua estrutura desorganizada. Ambos são rígidos (MAGAZINE, 2023).	29
2.3	A nanotecnologia e a nanociência estão associadas a estruturas e materiais que estão na nanoescala (entre 1-100 nm), e apenas dezenas ou centenas de átomos de tamanho (CHEMBAM, 2023).	32
2.4	Representação esquemática de acordo com a dimensionalidade (3D, 2D, 1D e 0D) do material (FECHINE, 2020).	33
2.5	Representação esquemática de uma nanopartícula do tipo <i>core-shell</i> (KUMAR; PAIK, 2013).	33
2.6	Diferença entre materiais condutores, semicondutores e não condutores (isolantes) (VALVERDE et al., 2016).	37
2.7	Esquema representativo da partícula de um semicondutor irradiado (BALBINO, 2015).	43
2.8	Elementos Terras Raras (INTHEMINE, 2023).	47
2.9	Diagrama dos níveis de energia do Er^{3+} no infravermelho (PINHEIRO, 2021).	50
2.10	Diagrama dos níveis de energia do Er^{3+} no visível (PINHEIRO, 2021).	51
2.11	Diagrama dos níveis de energia do Yb^{3+} (PINHEIRO, 2021).	52
2.12	Diagrama dos níveis de energia no processo de transferência de energia do $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$. Na figura observa-se todos os comprimentos de onda das emissões de <i>upconversion</i> (FALCI, 2017).	55
3.1	Esquema da síntese via método de co-precipitação dos nanocristais analisados neste trabalho.	60
3.2	Nanopartículas de $NaYF_4 : Yb, Er@TiO_2 - Acac$. (a) Antes do recobrimento. (b) Após adicionar acetilacetato. (c) Após o recobrimento.	61
3.3	A esquerda tem-se a prensa Atlas utilizada, seguida da pastilha gerada e por fim o processo de medição.	62
3.4	Diagrama esquemático representando a arquitetura de um espectrômetro. Fonte: (FALCI, 2017).	64
3.5	Espectrômetro UV-2550 da Shimadzu, com capacidade de operação em um intervalo espectral que vai de 190 nm a 1100 nm.	65
3.6	Espectrofotômetro MPA FT-NIR da Bruker, operando em um espectro de absorção óptica que vai de 780 nm até 2780 nm.	65
3.7	Espectrofotômetro VERTEX-70 FT-MIR da Bruker, abrangendo uma faixa de absorção óptica de 8000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}	66
3.8	Desenho esquemático da montagem experimental para as técnicas de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo. Fonte: Criado pela própria autora.	70
4.1	Espectro eletromagnético (FALCI, 2017).	72
4.2	(a) e (b): Curvas de TGA-DSC respectivamente das amostras $H-NUC$, $C-NUC$ e $C-NUC@TiO_2-Acac$	76

4.3	XRPD em 30,300, 500 e 750 ° C em (a) para as amostras com estruturas cúbicas e em (b) para as amostras predominantemente hexagonal.	77
4.4	Imagens em (a) $g - Hnp$, (b) Cnp , (c) $Cnp - TiO_2$ e (d) $Hnp - TiO_2$. . .	78
4.5	Espectro do coeficiente de absorção para a amostra $NaYF_4 : Branco$ do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.	80
4.6	Espectros dos coeficiente de absorção para as amostras $NUC : Er$ (curva em preto) e $NUC : Yb$ (curva em vermelho) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.	82
4.7	Espectros dos coeficientes de absorção para as amostras $g - Hnp$ (curva em preto) e $Hnp - TiO_2$ (curva em vermelho) do conjunto 2 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.	83
4.8	Espectros dos coeficientes de absorção para as amostras Cnp (curva em preto) e $Cnp - TiO_2$ (curva em vermelho) do conjunto 3 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.	85
4.9	Espectros dos coeficientes de absorção para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.	87
4.10	Espectro do coeficiente de absorção para a amostra $mPp12$ (curva em preto) do conjunto 5 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.	88
4.11	Espectros dos coeficientes de absorção para as amostras $NaYF_4 : Branco$ (curva em azul), $NUC : Er$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb$ (curva em preto) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho próximo (NIR).	89
4.12	Espectros dos coeficientes de absorção para as amostras do conjunto 2: $g - Hnp$ (curva em preto) e $Hnp - TiO_2$ (curva em vermelho), do conjunto 3: Cnp (curva em azul) e $Cnp - TiO_2$ (curva em verde) da tabela 4.1, na região do infravermelho próximo (NIR).	91
4.13	Espectros dos coeficiente de absorção para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do infravermelho próximo (NIR).	93
4.14	Espectro do coeficiente de absorção para a amostra $mPp12$ (curva em preto) do conjunto 5 da tabela 4.1, na região do infravermelho próximo (NIR). . .	94
4.15	Espectros do coeficiente de absorção para as amostras $NaYF_4 : Branco$ (curva em azul), $NUC : Er$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb$ (curva em preto) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho médio (MIR)).	96
4.16	Espectros dos coeficiente de absorção para as amostras $g - Hnp$ (curva em preto) e $Hnp - TiO_2$ (curva em vermelho) do conjunto 2. Para as amostras Cnp (curva em verde) e $Cnp - TiO_2$ (curva em azul) do conjunto 3. Para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em azul claro), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em rosa) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em amarelo) do conjunto 4. E por fim a amostra $mPp12$ (curva em marrom) do conjunto 5, da tabela 4.1, na região do infravermelho médio (MIR)). . .	97
4.17	Foto da pastilha no porta amostra. As amostras apresentadas em (a) e (c) correspondem ao conjunto 2, $g - Hnp$ e $Hnp - TiO_2$, respectivamente. Já as amostras apresentadas em (b) e (d) correspondem ao conjunto 3, Cnp e $Cnp - TiO_2$, respectivamente.	100
4.18	Foto da pastilha sendo excitada com o laser de 532 nm. (a) vista de cima e (b) vista de frente.	101

4.19	Espectro de emissão para a amostra $NaYF_4 : Branco$ do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 532 nm.	102
4.20	Espectros de emissão para as amostras $NUC : Yb$ (curva em preto) e $NUC : Er$ (curva em vermelho) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostras excitadas pelo laser de 532 nm.	104
4.21	Espectros de emissão no infravermelho para as amostras do conjunto 2: $g - Hnp$ (curva em preto) e $Hnp - TiO_2$ (curva em vermelho), do conjunto 3: Cnp (curva em azul) e $Cnp - TiO_2$ (curva em verde) e do conjunto 5: $mPp12$ (curva em roxo) da tabela 4.1. Amostra excitada pelo laser de 532 nm.	105
4.22	Espectros de emissão para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 532 nm.	107
4.23	Espectro de emissão para a amostra $NaYF_4 : Branco$ do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 808 nm.	110
4.24	Espectros de emissão para as amostras $NUC : Er$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb$ (curva em preto) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 808 nm.	111
4.25	Espectros de emissão no infravermelho para as amostras do conjunto 2: $g - Hnp$ (curva em preto) e $Hnp - TiO_2$ (curva em vermelho), do conjunto 3: Cnp (curva em azul) e $Cnp - TiO_2$ (curva em verde) e do conjunto 5: $mPp12$ (curva em roxo) da tabela 4.1. Amostra excitada pelo laser de 808 nm.	112
4.26	Espectros de emissão para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 808 nm.	113
4.27	Espectro de emissão para a amostra $NaYF_4 : Branco$ do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	115
4.28	Espectros de emissão para as amostras $NUC : Er$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb$ (curva em preto) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	116
4.29	Espectros de emissão no infravermelho para as amostras do conjunto 2: $g - Hnp$ (curva em preto) e $Hnp - TiO_2$ (curva em vermelho), do conjunto 3: Cnp (curva em azul) e $Cnp - TiO_2$ (curva em verde) e do conjunto 5: $mPp12$ (curva em roxo) da tabela 4.1. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	117
4.30	Espectros de emissão para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	119
4.31	Espectro de emissão para a amostra $NaYF_4 : Branco$ do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do visível, em vermelho é apresentado a curva suavizada. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	121

4.32	Espectros de emissão para as amostras $NUC : Er$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb$ (curva em preto) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do visível. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	122
4.33	Espectros de emissão no visível para as amostras do conjunto 2: $g - Hnp$ (curva em preto) e $Hnp - TiO_2$ (curva em vermelho), do conjunto 3: Cnp (curva em azul) e $Cnp - TiO_2$ (curva em verde) e do conjunto 5: $mPp12$ (curva em roxo) da tabela 4.1. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	123
4.34	Espectros de emissão para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do visível. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	125
A.1	Visualização das componentes de intensidade durante a interação da radiação eletromagnética com um material (SILVA, 2017).	138
A.2	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $g - Hnp$ do conjunto 2, na emissão em 1530 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	141
A.3	Tempo de vida no infravermelho para a amostra Cnp do conjunto 2, na emissão em 1530 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	141
A.4	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Hnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 1530 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	142
A.5	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Cnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 1530 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	142
A.6	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $g - Hnp$ do conjunto 2, na emissão em 525 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	143
A.7	Tempo de vida no infravermelho para a amostra Cnp do conjunto 2, na emissão em 525 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	144
A.8	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Hnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 525 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	144
A.9	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Cnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 525 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	145
A.10	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $g - Hnp$ do conjunto 2, na emissão em 540 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	146
A.11	Tempo de vida no infravermelho para a amostra Cnp do conjunto 2, na emissão em 540 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	146
A.12	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Hnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 540 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	147
A.13	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Cnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 540 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	147
A.14	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $g - Hnp$ do conjunto 2, na emissão em 660 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	148
A.15	Tempo de vida no infravermelho para a amostra Cnp do conjunto 2, na emissão em 660 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	149
A.16	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Hnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 660 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	149
A.17	Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Cnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 660 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.	150

Lista de Tabelas

3.1	Descrição dos conjuntos a serem analisados. Nomenclatura correspondente a cada amostra, bem como sua espessura e massa.	62
3.2	Intervalos de absorção óptica dos instrumentos disponíveis no LEM.	66
4.1	Descrição dos conjuntos de amostras submetidos à análise. A tabela fornece informações sobre a estrutura cristalina correspondente a cada amostra, além de incluir sua nomenclatura adotada e a composição química.	73
4.2	Resumo do tempo de vida do Er^{3+} no visível e infravermelho.	127

Lista de Abreviações

UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora.
GEEM	Grupo de Engenharia e Espectroscopia em Materiais.
LSCN	Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais.
PUC-RIO	Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro.
IR	Infravermelho (<i>Infrared</i>).
Uv-Vis	Ultravioleta até o Visível (<i>Ultraviolet to Visible</i>).
Uv	Ultravioleta(<i>Ultraviolet</i>).
NIR	Espectroscopia no Infravermelho Próximo (<i>Near Infrared Spectroscopy</i> .)
MIR	Infravermelho Médio (<i>Medium Infrared</i>).
UC	Conversão Ascendente (<i>Upconversion</i>).
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> .
PM	Fotomultiplicadora (<i>Photomultiplier</i>).
PL	Fotoluminescência (<i>Photoluminescence</i>).
PLRT	Fotoluminescência resolvida no tempo (<i>Time Resolved Photoluminescence</i> .)
FT	(<i>Fourier Transform</i>).
FT-NIR	Espectroscopia no Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy</i>).
FT-MIR	Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Medium Infrared Spectroscopy</i>).
XRPD	Análise de Difração de Raio-X (<i>X-Ray Powder Diffraction analysis</i> .)
$NaYF_4$	Fluoreto de sódio e ítrio.
$NaYF_4 : Yb, Er$	Fluoreto de sódio e ítrio co-dopados com Itérbio (Yb) e Érbio (Er).
TiO_2	Dióxido de titânio.

NO _x	Óxidos de nitrogênio.
COVs	Compostos Orgânicos voláteis.
ISO	Organização Internacional de Normalização.
PEI	Pepolietilenoimino.
Acac	Acetilacetato.
BV	Banda de Valência.
BC	Banda de Condução.
MH	Matriz hospedeira.

1 INTRODUÇÃO

O progresso notável no desenvolvimento das nanopartículas nas últimas décadas, particularmente das nanopartículas de fluoreto de sódio e ítrio ($NaYF_4$), tem impactado diversas áreas como óptica, energia solar e aplicações biológicas. Estudos conduzidos por pesquisadores proeminentes, incluindo Gunaseelan et al. (2018), Zhao et al. (2008), e Ende, Aarts e Meijerink (2009) detalharam as propriedades físicas e químicas dessas nanopartículas e elucidaram suas aplicações em dispositivos fotoquímicos, conversão ascendente de energia, e funcionalização de superfícies.

Paralelamente a esses avanços, pesquisas recentes focaram na melhoria das propriedades ópticas e na eficiência das nanopartículas através da dopagem com itérbio e érbio, bem como a aplicação de revestimentos de dióxido de titânio (TiO_2). Esse esforço é evidenciado pelos trabalhos de Gunaseelan et al. (2018), Zhao et al. (2008), Renero-Lecuna et al. (2011) e Holsa et al. (2014), que utilizaram a co-precipitação na síntese dessas nanopartículas e investigaram o efeito do recobrimento com TiO_2 , otimizando parâmetros de síntese e explorando novas aplicações em energia fotovoltaica, catálise e sensores ópticos.

Na busca pela melhoria contínua das propriedades ópticas e aplicabilidades das nanopartículas, pesquisadores têm explorado diversas estratégias de síntese e modificação. Trabalhos chave como os de Zhou et al. (2017), Chen et al. (2017) e Xu et al. (2019), têm estudado a síntese e caracterização dessas nanopartículas dopadas, com o objetivo de implementá-las em dispositivos optoeletrônicos avançados. Além disso, estudos mais recentes têm focado em aprimorar a eficiência da emissão por conversão ascendente de nanopartículas dopadas com Yb , Er , utilizando estratégias como o controle de tamanho, forma e composição das partículas (ZHAO et al., 2008).

O amplo uso do fluoreto de sódio e ítrio ($NaYF_4$) se dá por suas características físicas e químicas, tais como alto índice de refração ($n \approx 1.46$) e baixa energia de fônon ($\approx 300 \text{ cm}^{-1}$), o que o torna ideal para aplicações ópticas. Essas qualidades do $NaYF_4$, juntamente com sua alta estabilidade fotoquímica e transparência no espectro ultravioleta e visível, justificam sua ampla aplicabilidade (GUNASEELAN et al., 2018), (ZHAO et al.,

2008) e (RENERO-LECUNA et al., 2011).

Além disso, o fluoreto de ítrio é frequentemente empregado como uma matriz hospedeira para co-dopagem de íons de terras raras devido à sua capacidade de solubilizar esses íons. A co-dopagem se destina a explorar processos de emissão por conversão ascendente, onde dois ou mais fótons de baixa energia são convertidos em um único fóton de alta energia. Este mecanismo é intensificado pela transferência de energia do íon sensibilizador Yb^{3+} para o íon ativador Er^{3+} , o que aumenta a probabilidade de emissão de fótons de alta energia no espectro Uv-Vis (LEE; KIM, 2011).

Em termos de estrutura cristalina, o $NaYF_4$ exibe três formas polimórficas distintas: cúbica de baixa temperatura, hexagonal e cúbica de alta temperatura. Na fase cúbica, os cátions Na^+ e Y^{3+} ocupam aleatoriamente os mesmos sítios catiônicos, o que resulta em uma distribuição desordenada. No entanto, na fase hexagonal, essa distribuição torna-se ordenada. Estas diferentes estruturas cristalinas conferem propriedades específicas ao $NaYF_4$ e desempenham um papel fundamental em suas aplicações e comportamentos físico-químicos. A investigação dessas variações estruturais é crucial para explorar o potencial dessas nanopartículas em várias áreas da ciência e da tecnologia (HOLSA et al., 2014).

Entre as três formas polimórficas do $NaYF_4$, a fase hexagonal é considerada a mais apropriada como matriz hospedeira para emissão por conversão ascendente. Em comparação com a fase cúbica, a fase hexagonal apresenta uma emissão verde do íon Er^{3+} (530 nm) cerca de 10 vezes mais intensa (ZENG et al., 2005).

As características luminescentes estão estreitamente vinculadas a variáveis como a estrutura cristalina, o tamanho e a morfologia da partícula, além do método de síntese empregado. Uma série de estudos documenta a fabricação de nanopartículas de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ utilizando diversas técnicas, abrangendo métodos hidrotérmicos Zhao et al. (2008), solvotérmicos (ZENG et al., 2005) e de decomposição térmica (MAI et al., 2006), entre outros. Contudo, esses métodos, muitas vezes, envolvem o uso de solventes orgânicos ou demandam elevadas temperaturas de síntese e subsequente tratamento térmico, o que pode gerar defeitos tanto estruturais quanto superficiais nas nanopartículas. Tais defeitos servem como canais de relaxação não radiativa, diminuindo a eficiência quântica

das emissões dos íons de terras raras. Além disso, o emprego de solventes orgânicos pode resultar na formação de subprodutos tóxicos e/ou resíduos orgânicos poluentes (ZENG et al., 2005).

Nesse cenário, a co-precipitação é uma alternativa viável e mais limpa para a síntese de nanopartículas de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ para conversão ascendente. Este método é conhecido por ser simples e permitir o controle da estrutura e morfologia através de parâmetros sintéticos, tais como concentração dos reagentes, taxa de agitação, temperatura de síntese e calcinação, pH e ambiente químico reacional. Dessa forma, o controle da estrutura, morfologia e tamanho dos nanocristais de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ possibilita a otimização das propriedades ópticas do material sintetizado (LOK, 2009).

A caracterização minuciosa de nanopartículas de fluoreto de ítrio dopadas com érbio e itérbio e posteriormente revestidas com dióxido de titânio associado à molécula de acetilacetonato (acac) é fundamental para compreender a contribuição de cada etapa no processo de desenvolvimento dessas nanopartículas. Em cada fase — desde a matriz pura, passando pela matriz dopada até o revestimento final — é possível discernir a relevância de cada componente. A presença da molécula acac, por exemplo, é de suma importância para a transferência de carga entre a nanoestrutura e o TiO_2 . Quando essa molécula é exposta à luz, há uma excitação dos elétrons que podem migrar de uma região da molécula para outra, levando à formação de um estado excitado de transferência de carga. Este estado excitado apresenta propriedades químicas e físicas que divergem do estado fundamental da molécula, permitindo, por exemplo, a geração de radicais reativos que são eficientes na degradação de poluentes. Vale ressaltar que a transferência de energia pode se manifestar de diversas maneiras, seja através da transferência radiativa, como a emissão e absorção de fótons, ou da transferência não radiativa, como a transferência de energia por ressonância (MANCIC et al., 2023).

Por todas as características mencionadas anteriormente, essas nanopartículas têm demonstrado potencial promissor como agentes catalisadores na fotocatalise, particularmente no combate à degradação de poluentes atmosféricos. Os óxidos de nitrogênio (NOx), por exemplo, são poluentes prejudiciais que contribuem para a formação de chuva ácida e ozônio troposférico, com impactos negativos na saúde humana e nos ecossistemas. A

capacidade dessas nanopartículas em converter eficientemente a energia luminosa em reações químicas pode proporcionar um meio eficaz de mitigar a presença desses poluentes, apoiando assim esforços contínuos para um ambiente mais limpo e saudável (SIMONI et al., 2021).

A aplicação dessas nanopartículas na remediação ambiental pode proporcionar um avanço significativo na degradação de compostos orgânicos tóxicos persistentes presentes na atmosfera. Sua capacidade fotocatalítica permite que elas sejam ativadas pela luz solar, o que viabiliza a degradação desses poluentes em nível molecular. A pesquisa sobre o potencial dessas nanopartículas para a remediação ambiental tem se mostrado promissora, oferecendo uma alternativa eficaz e sustentável para combater a poluição atmosférica (MANCIC et al., 2023).

Além disso, essas nanopartículas também podem ser aplicadas no desenvolvimento de sensores ópticos para o monitoramento ambiental. Com sua capacidade de detectar a presença de poluentes, gases tóxicos e contaminantes em tempo real, esses sensores proporcionam uma ferramenta valiosa para o controle e a prevenção da poluição atmosférica. A sensibilidade e seletividade desses sensores ópticos, baseados nas propriedades das nanopartículas de fluoreto de ítrio dopado com érbio e itérbio e revestido com dióxido de titânio, podem contribuir significativamente para a melhoria da qualidade do ar e a preservação do meio ambiente (LI et al., 2013) e (ZHANG et al., 2013).

Ademais, essas nanopartículas apresentam potencial para impulsionar as energias renováveis, especialmente no campo da energia fotovoltaica. Através da sua utilização em células solares, é possível aprimorar a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade. Essa abordagem, baseada nas propriedades de conversão ascendente das nanopartículas, tem como objetivo aumentar a eficiência e a sustentabilidade da geração de energia limpa (HABRAN et al., 2018).

Em resumo, a caracterização e a aplicação de nanopartículas de fluoreto de ítrio dopado com érbio e itérbio e revestido com TiO_2 são de extrema importância para o meio ambiente. Essas nanopartículas oferecem soluções inovadoras e promissoras para a degradação de poluentes atmosféricos, o monitoramento ambiental, a geração de energia renovável e a catálise ambientalmente amigável, contribuindo para a preservação e a

sustentabilidade do nosso ecossistema (SHEN et al., 2014), (ZHANG et al., 2013).

1.1 Objetivos

Objetivo Geral:

O objetivo desta tese é caracterizar nanopartículas de $NaYF_4 : Yb, Er$ sintetizadas via método de co-precipitação, tanto assistida quanto não assistida por agentes orgânicos. A caracterização abrangerá a análise da estrutura, morfologia e propriedades ópticas desses nanomateriais. Além disso, será avaliada a eficiência das nanopartículas utilizando um método de crescimento sustentável, com o objetivo de explorar futuramente sua aplicabilidade em processos fotocatalíticos focados na oxidação de compostos orgânicos voláteis (COVs), visando melhorias na qualidade do ar.

Objetivo específicos:

Caracterizar os materiais obtidos através das seguintes técnicas:

- Absorção óptica (UV-Vis, FTIR-NIR e FTIR-MIR)
- Fotoluminescência (Vis, IR)
- Fotoluminescência Resolvida no Tempo (Tempo de vida) (Vis, IR)

As análises foram realizadas em nanoestruturas conversoras ($NaYF_4 : Yb, Er$) antes e depois do recobrimento com o semicondutor TiO_2 acoplado à molécula de acetilacetato. E uma caracterização final foi acrescentada para as nanoestruturas com mesma porcentagem de dopantes para o Yb e Er.

As amostras também serão submetidas a uma análise estrutural e morfológica, incluindo técnicas como difração de raios-X, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura. Estas informações complementares serão apresentadas neste trabalho conforme necessário para a interpretação dos dados de caracterização óptica.

Esse trabalho é o resultado de uma parceria entre o Grupo de Engenharia e Espectroscopia em Materiais (GEEM) da Universidade Federal de Juiz de fora (UFJF)

com o Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) da Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO).

1.2 Justificativas

A motivação para o presente trabalho baseia-se na crescente demanda por materiais avançados e multifuncionais destinados a aplicações ambientais e energéticas. Nanopartículas conversoras ascendentes, como $NaYF_4 : Yb, Er$, quando recobertas por semicondutores, despertam grande interesse devido às suas propriedades ópticas singulares. Elas apresentam potencial para serem utilizadas em diversos campos, incluindo energia solar, dispositivos de imagem, terapia fotodinâmica e fotocatalise. Ao serem recobertas, as propriedades dessas nanopartículas são potencializadas, ampliando ainda mais sua aplicabilidade em processos fotoinduzidos, como a fotocatalise.

A colaboração entre o GEEM da UFJF e o LSCN da PUC-RIO visa combinar conhecimentos especializados em espectroscopia, engenharia de materiais e síntese de materiais para investigar a estrutura, morfologia e propriedades ópticas das nanopartículas $NaYF_4 : Yb, Er$ antes e depois do recobrimento com TiO_2 . Através de uma caracterização detalhada utilizando várias técnicas analíticas, espera-se obter uma compreensão mais profunda dos processos luminescentes relacionados à estrutura do material e o efeito destas interações nas propriedades finais dos nanomateriais.

Além disso, esta pesquisa visa contribuir para o avanço do conhecimento sobre a síntese de nanopartículas conversoras ascendentes e seu recobrimento com semicondutores, fornecendo informações valiosas para o projeto de materiais com características aprimoradas para aplicações específicas. A caracterização final das nanoestruturas com a mesma porcentagem de dopantes de Yb e Er permitirá uma comparação mais aprofundada e ajudará a estabelecer relações entre as propriedades dos materiais e sua composição química.

Em última análise, a motivação deste trabalho reside no potencial de desenvolver materiais inovadores e eficientes para enfrentar os desafios ambientais e energéticos do século XXI, melhorando a qualidade de vida e promovendo a sustentabilidade.

Este estudo aborda uma lacuna significativa na literatura, oferecendo uma caracte-

rização espectroscópica abrangente em um amplo intervalo do espectro eletromagnético, considerando diferentes interações eletromagnéticas com o material. Contrariamente às pesquisas existentes, que se limitam à emissão no visível, este trabalho inovador se aprofunda na análise da matriz e estabelece uma relação direta entre a estrutura e a luminescência de ambas as fases. Utilizando equipamentos e métodos espectroscópicos de ponta, a pesquisa investiga todas as fases do material, contemplando presença e ausência de compostos orgânicos, diferentes tipos de compostos orgânicos, revestimentos, tratamentos térmicos, e estruturas mono e bifásicas, em todas as regiões do espectro.

1.3 Estrutura do Trabalho

A tese em questão é estruturada em cinco capítulos, subsequentes à introdução inicial.

No capítulo 2, há uma exposição concisa do desenvolvimento de materiais com estruturas vítreas e cristalinas. Dado que o foco da pesquisa são cristais de ordem nanométrica com revestimento semicondutor, é introduzida uma discussão aprofundada sobre nanopartículas e semicondutores. Além disso, é apresentada uma exploração dos íons de terras raras, elucidando suas características primordiais e relevância em matrizes hospedeiras. A pesquisa detalha a caracterização de matrizes hospedeiras de Fluoreto de Sódio e Ítrio, dopadas com Érbio e Itérbio e revestidas com Dióxido de Titânio. No desfecho do capítulo a teoria das transições eletrônicas, radiativas e não radiativas é apresentada, assim como os conceitos de up-conversion. Estas teorias são cruciais para a interpretação dos dados colhidos.

No capítulo 3, a teoria relacionada a cada técnica é sucintamente descrita e correlacionada com os principais estudos que contribuíram para seu desenvolvimento. Há uma apresentação detalhada dos equipamentos e *setups* adotados pelo GEEM para análises de Absorção Óptica, Fotoluminescência e Tempo de vida.

No capítulo 4, todas as medidas associadas aos procedimentos aplicados às nanopartículas são avaliadas e comparadas com literatura preexistente, embasando-se na teoria delineada no capítulo 2 utilizando os métodos descritos no capítulo 3.

Concluindo, o capítulo 5 traz à tona as conclusões derivadas da pesquisa e as reflexões

finais sobre o estudo realizado.

Adicionalmente no apêndice A, são especificados os gráficos referentes as medidas de tempo de vida das amostras analisadas e algumas imagens referente as medidas de Difração de Raio-X, MEV, Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória, a nível de visualização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são exploradas as características intrínsecas do estado sólido, englobando sua estrutura e variadas aplicações. O estado sólido é reconhecido como uma modalidade da matéria, notável pela configuração ordenada de seus átomos em uma matriz específica, distinguindo-se dos demais estados da matéria através de propriedades singulares. Além disso, o capítulo faz uma incursão detalhada sobre os elementos químicos categorizados como terras raras, elucidando sua importância e características. Concluindo, são delineados os processos fundamentais de interação eletromagnética, essenciais para uma compreensão aprofundada dos resultados abordados neste trabalho.

2.1 Vidros *versus* Cristais

No presente capítulo, embora o foco esteja voltado para nanoestruturas cristalinas, é essencial elucidar as diferenças entre materiais amorfos (matrizes vítreas) e cristalinos (KITTEL, 2004).

Materiais vítreos e cristalinos manifestam propriedades ópticas fascinantes que, ao longo da história, foram meticulosamente investigadas, sendo hoje empregadas em diversas vertentes tecnológicas contemporâneas. Historicamente, as propriedades ópticas dos cristais foram analisadas no século XVII, momento em que Huygens e Newton mergulharam no estudo da refração e dispersão de luz em tais estruturas (CANTOR; LANDSBERG, 2001).

Com o advento da ciência moderna, tornou-se possível uma compreensão mais aprofundada e apropriada das propriedades ópticas inerentes a materiais vítreos e cristalinos. Nesse contexto, a invenção do laser marcou uma revolução na óptica, influenciando uma gama de tecnologias a ela associadas (SIEGMAN, 1986). Notadamente, os cristais têm ocupado uma posição de destaque na concepção de lasers, em virtude de sua habilidade em direcionar e potencializar a luz.

Atualmente, as propriedades ópticas desses materiais são de vasta importância, tendo aplicação variada. Enquanto materiais vítreos são empregados em contextos como fibra

óptica para telecomunicações (HECHT, 1999), os cristais encontram uso em dispositivos ópticos, incluindo lasers, que abrangem setores desde a medicina até aplicações industriais (WEBER, 2002). De modo significativo, na indústria de semicondutores, a manipulação da luz surge como elemento-chave para inúmeros procedimentos (YU; CARDONA, 2010).

As próximas seções adentrarão mais detalhadamente nas características e aplicações dos vidros e, subsequentemente, dos cristais, aprofundando os temas já introduzidos aqui.

2.1.1 Vidros

As matrizes vítreas, ou simplesmente vidros, constituem uma categoria de materiais amplamente estudada e empregada na ciência e tecnologia de materiais. Diferentemente dos cristais, os vidros são amorfos, o que significa que não possuem uma estrutura cristalina ordenada em longo alcance. Esta natureza desordenada confere aos vidros uma resistência elevada à propagação de fissuras e torna-os excelentes isolantes térmicos e elétricos em muitos contextos. A transparência óptica de muitos vidros, juntamente com a capacidade de modificar suas propriedades ópticas através de dopagens e tratamentos, os torna essenciais em aplicações ópticas e fotônicas. Sua capacidade de exibir uma variedade de propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas faz dos vidros materiais de escolha em muitas aplicações industriais e científicas. Além disso, a capacidade dos vidros de serem moldados em formas complexas, combinada com sua resistência química, os torna ideais para uso em embalagens, laboratórios e em aplicações biomédicas (ZARZYCKI, 1991).

Expandindo a discussão sobre os vidros e suas diversas aplicações, é crucial entender a composição química dos diferentes tipos de vidros. Os componentes utilizados na fabricação dos vidros desempenham um papel vital em determinar suas propriedades e, conseqüentemente, suas aplicações. A seguir, será feita uma exploração detalhada dos vidros à base de óxidos e suas características intrínsecas.

Vidros Baseados em Óxidos

Os vidros baseados em óxidos são predominantes, e o óxido mais comum utilizado é a sílica (SiO_2). Vidros de sílica pura possuem propriedades ópticas excepcionais, como transmissão em uma ampla faixa espectral e baixa dispersão, tornando-os ideais para

aplicações como fibras ópticas. Além disso, a sílica pode ser combinada com outros óxidos para formar vidros com propriedades ajustadas (ZAKERY; ELLIOTT, 2006; CUSANO; CUTOLO; ALBERT, 2009; VARSHNEYA, 2006; SHELBY, 2005). Por exemplo:

- **Vidros de fosfato:** Estes contêm óxido de fósforo (P_2O_5) como principal componente. São conhecidos por seu baixo ponto de fusão e baixa durabilidade. No entanto, são valiosos em aplicações especiais, como na fabricação de lasers.
- **Vidros de borato:** Com o óxido de boro (B_2O_3) como principal componente, esses vidros possuem excelente resistência química e propriedades dielétricas.
- **Vidros de telurito:** Contêm óxido de telúrio (TeO_2) e são conhecidos por sua elevada transmissão no infravermelho, tornando-os valiosos para aplicações ópticas.

Enquanto os vidros à base de óxidos representam uma grande parte dos vidros utilizados em aplicações industriais e científicas, não se pode negligenciar a existência e importância dos vidros não baseados em óxidos. Estes vidros, embora menos comuns, possuem propriedades únicas que os tornam essenciais para certas aplicações especializadas. Vamos agora mergulhar no mundo dos vidros não baseados em óxidos e suas características distintas.

Vidros Não Baseados em Óxidos

Há também uma série de vidros que não são baseados em óxidos:

- **Vidros calcogenetos:** Estes são baseados em calcogênios como enxofre, selênio e telúrio. Eles possuem uma excelente transmissão no infravermelho, tornando-os úteis em aplicações ópticas especiais (SANGHERA; AGGARWAL, 1999).
- **Vidros haletos:** São baseados em halogênios e têm aplicações em lentes devido à sua baixa dispersão (TSAI; VARSHNEYA, 2004).
- **Vidros metálicos:** Estes são formados a partir de metais e são distintos devido à sua resistência ao desgaste e corrosão (INOUE, 2000; ZARZYCKI, 1991).

Formação e Estrutura dos Vidros

As características dos vidros são intrinsecamente ligadas à sua desordem estrutural atômica. Ao contrário dos cristais, que se distinguem por um padrão atômico repetitivo e bem definido, os vidros se destacam pela ausência de tal ordenação a longo alcance. Esta desordem confere aos vidros uma série de propriedades distintas, como a capacidade de permitir a passagem da luz, tornando-os transparentes, e uma resistência mecânica notável em comparação com outros materiais. Outro aspecto fundamental das matrizes vítreas é sua capacidade de passar por uma transição vítrea, um fenômeno que descreve a mudança de um estado super-resfriado para um estado sólido amorfo (MAURO; GUPTA; LOUCKS, 2014).

Diferentemente da maioria dos materiais que, quando resfriados a partir de um estado líquido, tendem a cristalizar e formar uma estrutura ordenada, os vidros evitam essa cristalização. Isso é alcançado através de um resfriamento rápido do material, que impede os átomos de se organizarem em uma estrutura cristalina. Em vez disso, os átomos ficam "aprisionados" em uma configuração desordenada, resultando em uma matriz amorfa. Essa estrutura amorfa é rígida, similar a um sólido, mas, surpreendentemente, mantém a desordem estrutural de um líquido.

Uma característica fundamental do vidro é a temperatura na qual ele passa da fase super-resfriada para a fase amorfa, denominada temperatura de transição vítrea. Esta temperatura é crucial, pois determina o comportamento térmico e mecânico do vidro. Abaixo desta temperatura, o vidro se comporta como um sólido rígido, enquanto acima, ele começa a se comportar mais como um líquido viscoso (WEYL; MARBOE, 1949). Esta dualidade é uma das razões pelas quais os vidros são tão versáteis e têm uma ampla gama de aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia.

O tradicional processo de formação de vidro pelo qual os materiais passam envolve o aquecimento até a fusão, seguido de um resfriamento rápido, pode ser observado na figura 2.1 (FALCI, 2017). Esse resfriamento acelerado impede que os átomos formem uma estrutura cristalina ordenada, gerando assim uma matriz desordenada. Esta característica diferencia vidros de cristais, onde os átomos estão organizados em padrões repetitivos (ZARZYCKI, 1991).

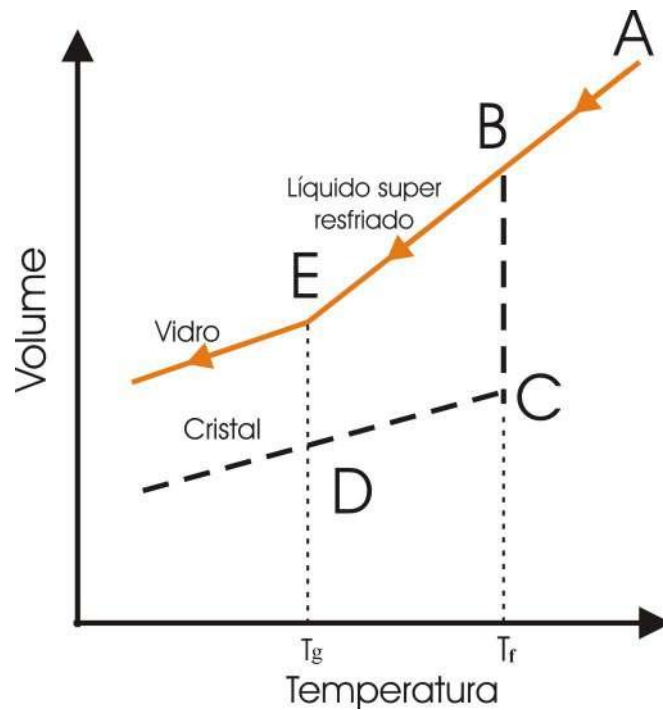


Figura 2.1: Diagrama volume-temperatura para vidro formado a partir de líquido (FALCI, 2017).

Os vidros, devido à sua organização atômica única, exibem propriedades distintas. Sua transparência é uma característica proeminente, facilitando aplicações em janelas, lentes, fibras ópticas, etc. Embora tenham boa resistência à compressão e tração, são suscetíveis a falhas sob tensões específicas. Sua baixa condutividade térmica e elétrica os torna excelentes isolantes (MAURO et al., 2009).

Conforme ilustrado na figura 2.2, a estrutura de um vidro é desorganizada, contrastando com a periodicidade das redes cristalinas. Essas diferenças são fundamentais para compreender as aplicações e limitações de cada tipo de material (MAGAZINE, 2023).

Para aprofundamento no tema, fontes relevantes sugeridas são: (GUTZOW; SHMELZER, 2013), (ZHARZYCKI, 1991) e (HORST, 1991).

2.1.2 Cristais

Ao longo da história da ciência e tecnologia, a evolução na compreensão e aplicação dos cristais tem desempenhado um papel central, sendo fundamentais na transformação da nossa sociedade moderna e influenciando a forma como vivemos, trabalhamos e nos comunicamos. Smith e Hashemi (SMITH; HASHEMI, 2006) definem cristais como materiais sólidos onde átomos, íons ou moléculas se organizam de maneira tridimensional repetitiva,

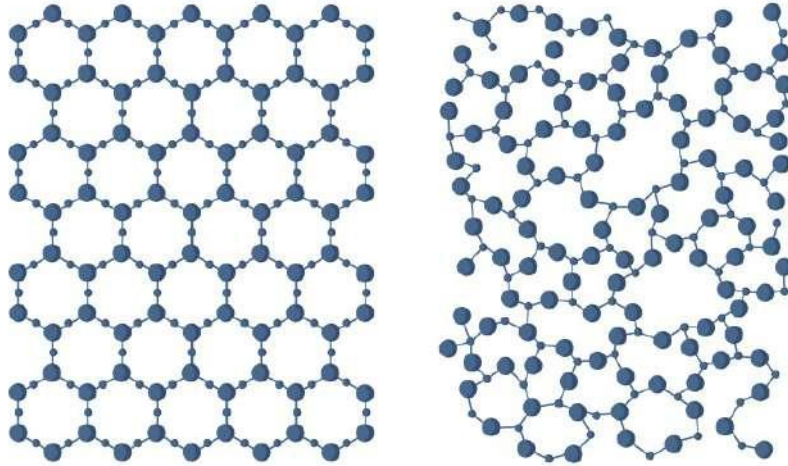


Figura 2.2: À esquerda, uma representação de um cristal exibe estrutura ordenada. À direita, o vidro mostra sua estrutura desorganizada. Ambos são rígidos (MAGAZINE, 2023).

formando uma rede cristalina, e essa estrutura específica confere propriedades físicas e químicas singulares, que têm sido capitalizadas em inúmeras aplicações. Por exemplo, a invenção do laser, acrônimo para "*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*", se beneficiou da capacidade dos átomos em cristais para emitir fótons coerentes; Siegman (SIEGMAN, 1986) destaca que cristais dopados, como o rubi (Al_2O_3 dopado com Cr), foram fundamentais nos primeiros lasers dos anos 1960, enquanto materiais como o Nd:YAG são hoje utilizados em aplicações laser por sua eficiência e estabilidade.

Paralelamente, o progresso da eletrônica tem se baseado significativamente nos semicondutores, e Streetman e Banerjee (STREETMAN; BANERJEE, 2005) sublinham a importância do silício na indústria eletrônica, sendo essencial na produção de transistores, diodos e outros componentes. Na óptica, a habilidade dos cristais de modificar a luz é exemplificada pela birrefringência de materiais como a calcita, tem aplicações desde filtros de polarização até telecomunicações ópticas avançadas. Em resumo, a singularidade dos cristais e suas propriedades tem sido um pilar no desenvolvimento tecnológico, com aplicações que se expandem à medida que a pesquisa avança, revelando constantemente novos e inovadores usos para esses materiais.

Segundo Kittel (KITTEL, 2004), os cristais, devido à sua organização atômica, são classificados em várias categorias. Os cristais iônicos, como o NaCl, são formados pela ligação entre íons de cargas opostas, resultando em uma estrutura estável. Já os cristais

metálicos são compostos por átomos de metal que compartilham um "mar" de elétrons livres, garantindo boa condutividade elétrica e maleabilidade. Os cristais covalentes, exemplificados pelo diamante, apresentam uma rede de átomos ligados covalentemente, resultando em estruturas extremamente duras e com altos pontos de fusão. Por fim, os cristais moleculares são formados por moléculas individuais unidas por forças intermoleculares, como as forças de Van der Waals, que, embora mais fracas, são cruciais na determinação das propriedades físicas de muitos materiais.

Quando comparados às matrizes amorfas, os cristais apresentam diversas vantagens. Conforme Callister (CALLISTER, 2007), essas vantagens incluem estabilidade térmica, visto que muitos cristais possuem pontos de fusão significativamente mais elevados. Além disso, em termos de propriedades mecânicas, muitos cristais ostentam maior dureza e resistência, tornando-os materiais de escolha para várias aplicações. Do ponto de vista eletrônico, certos cristais oferecem propriedades superiores, como condutividade e semicondutividade.

A estrutura dos cristais e sua formação são assuntos de profundo interesse na ciência dos materiais. Cullity e Stock (CULLITY; STOCK, 2001) explicam que a formação cristalina se dá quando entidades, sejam átomos ou moléculas, se organizam espontaneamente em padrões tridimensionais repetitivos. Esses padrões podem se formar durante a solidificação ou por meio de transformações de fase em condições específicas. A célula unitária, um conceito central na cristalografia, descreve a menor porção dessa estrutura que, quando repetida, forma toda a rede cristalina. As células unitárias podem assumir diferentes geometrias, como cúbicas, tetragonais ou hexagonais, e essas variações impactam diretamente nas propriedades do cristal.

A ciência dos cristais tem se mostrado essencial em diversas áreas da tecnologia, desde a eletrônica até a óptica. A profunda compreensão de sua formação e propriedades continua a desvendar novos horizontes, ampliando as fronteiras do conhecimento e propiciando inovações contínuas, como sugerido por Ashcroft (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Neste trabalho, serão estudadas as nanopartículas de fluoreto de sódio e ítrio, codopadas com Érbio e Íterbio. Para entender melhor essas partículas, uma revisão breve sobre nanomateriais, semicondutores e posteriormente íons de terras raras será apresentada

nas próximas seções deste capítulo. Essas informações fornecerão uma base para uma compreensão mais aprofundada do porque foi utilizada a combinação de material.

2.2 Nanomateriais

Nanocristais representam um dos campos mais promissores na ciência dos materiais e na nanotecnologia. Esses cristais minúsculos, com dimensões tipicamente situadas entre 1 e 100 nm, são regidos por normas estabelecidas pela Organização Internacional de Normalização (ISO). Para esclarecimento, a ISO define uma nanopartícula como um objeto discreto com dimensões cartesianas inferiores a 100 nm, reconhecendo também objetos bidimensionais, como nanodiscos e nanoplacas, e unidimensionais, como nanofibras e nanotubos. Interessantemente, essas dimensões também se enquadram no regime da ciência coloidal, que se estende até 1000 nm, conhecido como mesoescala. Assim, a distinção entre nanopartículas e partículas coloidais pode ser tênue e, em muitos casos, até mesmo semântica. Ao considerarmos o esquema de tamanhos, é crucial entender que, embora as moléculas possam se enquadrar neste regime, elas raramente são denominadas como nanopartículas. Portanto, podemos pensar nos nanocristais como um subconjunto especial das nanopartículas, destacando-se pela sua estrutura cristalina rigorosamente organizada (ISO, 2015). Exemplos de diferentes tamanhos podem ser visualizados na figura 2.3, para uma melhor compreensão da escala nanométrica.

Variados tipos de nanocristais têm sido investigados e desenvolvidos, cada um com propriedades e aplicações distintas. Nanocristais semicondutores, ou pontos quânticos, demonstram propriedades que são altamente dependentes do seu tamanho, o que abre portas para inovações em óptica e eletrônica (ALIVISATOS, 1996). Nanocristais metálicos, especialmente aqueles de ouro e prata, encontraram nichos em áreas como detecção óptica e catálise (EL-SAYED, 2001). Nanocristais magnéticos surgem como alternativas poderosas em tecnologias de armazenamento de dados e em aplicações médicas, como a imagiologia (SUN; ZENG, 2002). Estes nanocristais, impulsionados por suas dimensões e organização cristalina, exibem propriedades excepcionais que permitem ajustes precisos, potencializando sua reatividade e proporcionando um domínio refinado sobre suas características.

Os nanocristais são moldados através de meticolosos processos químicos, transfor-

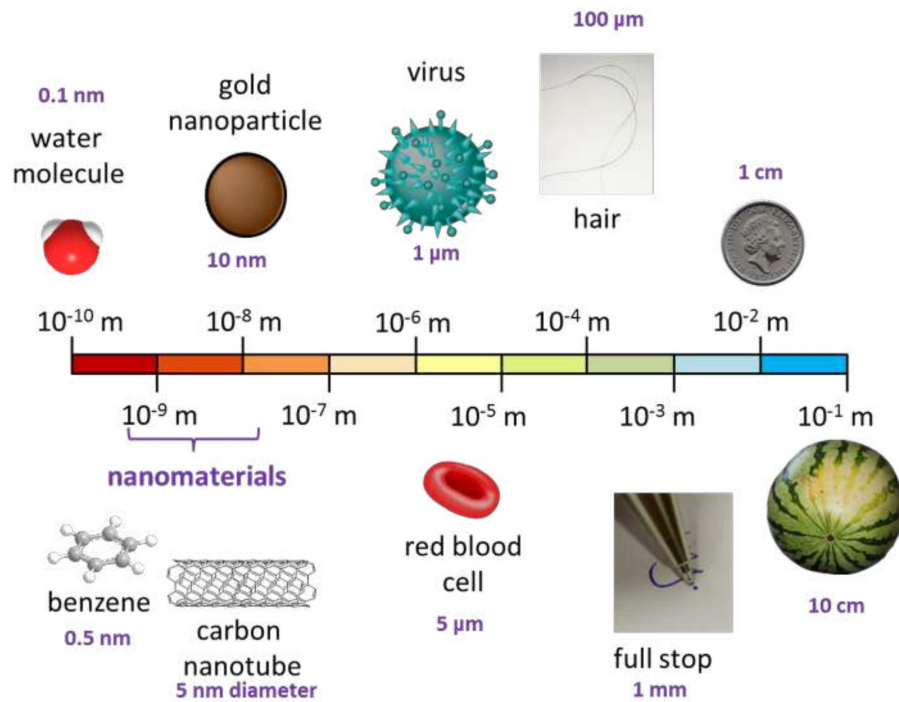


Figura 2.3: A nanotecnologia e a nanociência estão associadas a estruturas e materiais que estão na nanoescala (entre 1-100 nm), e apenas dezenas ou centenas de átomos de tamanho (CHEMBAM, 2023).

mando precursores em entidades nanométricas sob condições específicas (BURDA et al., 2005). Estes nanomateriais podem assumir uma diversidade de morfologias, como formas tubulares, esféricas, cúbicas e até mesmo estruturas mais complexas. Baseando-se nas suas dimensões, eles são categorizados como unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D), observe a figura 2.4. Importante é o reconhecimento da porosidade de um nanomaterial, pois esta influencia diretamente na sua interação com o ambiente.

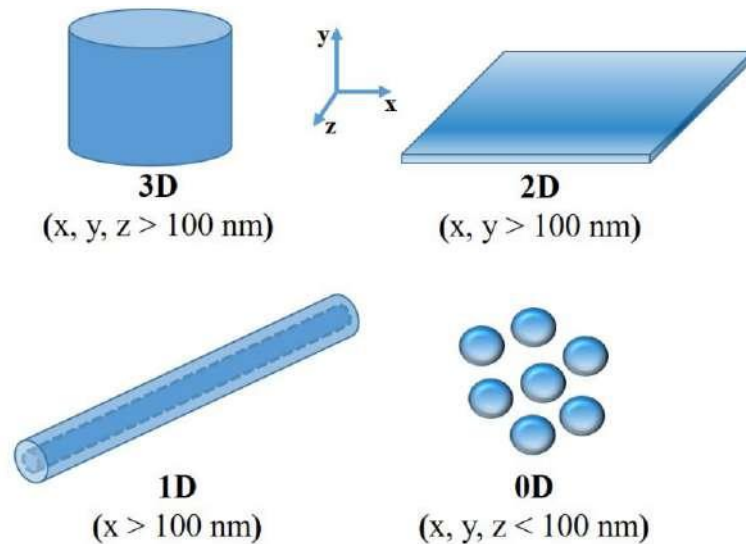


Figura 2.4: Representação esquemática de acordo com a dimensionalidade (3D, 2D, 1D e 0D) do material (FECHINE, 2020).

2.2.1 *Core-Shell*

Dentro do mundo dos nanomateriais, as nanopartículas do tipo *core-shell* merecem destaque. Estas partículas possuem um núcleo central, ou *core*, tipicamente feito de um elemento ou substância, e são revestidas por uma camada externa, ou *shell*, como pode ser observado na figura 2.5. A combinação destes dois materiais pode resultar em propriedades físicas e químicas aprimoradas. A razão por trás do interesse na estrutura *core-shell* muitas vezes se resume à busca de um sistema multifuncional, onde um único material não atende a todos os requisitos (CSAPó et al., 2012).

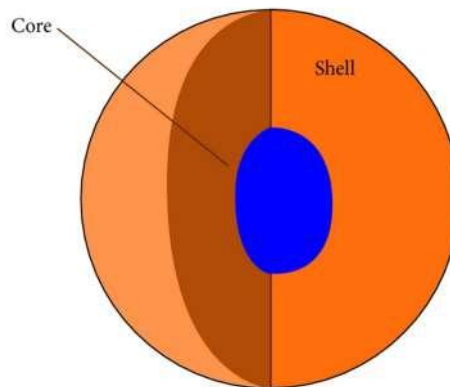


Figura 2.5: Representação esquemática de uma nanopartícula do tipo *core-shell* (KUMAR; PAIK, 2013).

Como exemplo prático, nanopartículas *core-shell* com $NaYF_4 : Yb, Er$ são notáveis pela sua capacidade de emissão por conversão ascendente. Essas nanopartículas, quando expostas a determinados estímulos, podem emitir luz em frequências específicas, o que as torna particularmente interessantes para aplicações em bioimagem e terapias fototérmicas. Além disso, sua compatibilidade com sistemas biológicos amplia seu potencial em aplicações médicas (GAWANDE et al., 2015).

As nanoestruturas examinadas neste trabalho são baseadas em conversores $NaYF_4$, dopados com Er e Yb, e em nanoestruturas semicondutoras à base de TiO_2 . Nas seções subsequentes, discutir-se-á em detalhe a matriz hospedeira e os elementos de terras raras presentes no *shell* do nanocristal em estudo. Posteriormente, apresentar-se-á uma introdução aos semicondutores, focando no TiO_2 que compõe o *core* do nanocristal.

2.2.2 Fluoreto de Sódio e Ítrio ($NaYF_4$)

O fluoreto de sódio e ítrio, mais conhecido como $NaYF_4$, é uma matriz hospedeira de destaque, especialmente quando se trata da criação de nanopartículas luminescentes que apresentam propriedades de *upconversion*. Esta matriz é particularmente atrativa devido à sua solubilidade notável para os íons de terras raras, visando principalmente alcançar processos de emissão por conversão ascendente (AUZEL, 1990).

Composição e Estrutura

O $NaYF_4$ pertence à família dos fluoretos de lantânio e é um composto inorgânico. Possui três formas polimórficas: cúbica de baixa temperatura, hexagonal e cúbica de alta temperatura. A fase hexagonal ($\beta - NaYF_4$) é reconhecida como a matriz hospedeira mais adequada para a emissão no espectro verde do íon Er^{3+} (530 nm), exibindo intensidade até dez vezes superior comparada às fases cúbicas (WANG; LIU, 2010).

Luminescência e *upconversion*

Embora o $NaYF_4$ não mostre propriedades luminescentes por si só, a introdução de íons de terras raras, como Yb e Er, modifica esse quadro. Estes íons são responsáveis por induzir o fenômeno de *upconversion*, um processo no qual a luz infravermelha é convertida

em luz visível através da absorção de dois ou mais fótons de baixa energia, resultando na emissão de um fóton de energia mais alta, este fenômeno será detalhado na seção 2.4.1 (ZHAO et al., 2014; LEE; KIM, 2011).

Vantagens do (NaYF₄)

- **Eficiência de *Upconversion*:** O NaYF₄ é frequentemente escolhido dentre os diversos materiais hospedeiros por sua notável eficiência na conversão ascendente (WANG; LIU, 2010).
- **Estabilidade Química:** Possui robusta estabilidade química e térmica (WANG; LIU, 2008).
- **Transparência Óptica:** Destaca-se por sua transmissão óptica que abrange desde o ultravioleta até o infravermelho (ZHANG; ZHANG, 2010).

Aplicações do (NaYF₄)

- **Biomarcadores e Imagem:** Suas propriedades tornam as nanopartículas NaYF₄ dopadas particularmente úteis em aplicações biomédicas, como bioimagem e marcadores (HAASE; SCHÄFER, 2011).
- **Terapia Fotodinâmica:** Pode ser utilizado para ativar drogas em terapias sensíveis à luz (WANG et al., 2011).
- **Displays e Lasers:** Pode ser empregado em displays e como meio ativo em lasers (HAASE; SCHÄFER, 2011).

Síntese do (NaYF₄)

A co-precipitação é uma técnica frequentemente sugerida para a síntese eficaz das nanopartículas conversoras ascendentes ($NaYF_4 : Yb, Er$), dada sua simplicidade, eficiência e capacidade de controle sobre a estrutura e morfologia (LOK, 2009). Esta técnica destaca-se de outros métodos, como os processos hidrotérmicos, solvotérmico e decomposição térmica. A co-precipitação permite a síntese em temperaturas moderadas e tempos mais curtos, enquanto outros métodos, como a decomposição térmica, podem requerer altas

temperaturas. Além disso, a co-precipitação evita o uso excessivo de solventes orgânicos que podem ser tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente. Por outro lado, os processos hidrotérmicos e solvotérmicos podem necessitar de condições de pressão elevadas, tornando o processo mais complexo e potencialmente menos seguro. Contudo, é vital considerar que muitos desses métodos podem demandar condições extremas ou levar à formação de subprodutos indesejáveis (ZHAO et al., 2014).

Em resumo, o NaYF_4 é fundamental no campo da *upconversion*, não apenas devido às suas propriedades intrínsecas, mas também por sua facilidade de síntese. Essas características excepcionais tornam o NaYF_4 um material versátil e crucial em uma ampla gama de aplicações, desde a bioimagem e terapia fotodinâmica até a optoeletrônica avançada e a detecção sensível à luz (WANG et al., 2011; HAASE; SCHÄFER, 2011).

2.2.3 Semicondutores

Os semicondutores são materiais singulares que desempenham um papel fundamental na ciência e tecnologia de materiais, posicionando-se entre condutores e isolantes em termos de condutividade elétrica. A condutividade de um material é determinada pela sua estrutura eletrônica, mais especificamente pelas bandas de energia que definem os estados eletrônicos permitidos.

Tanto nos condutores, como os metais, a banda de valência (BV) está cheia de elétrons e diretamente adjacente à banda de condução (BC), que é parcialmente preenchida. Isso permite que os elétrons se movam facilmente entre essas bandas, facilitando a condução de corrente elétrica. Os isolantes, por outro lado, possuem uma banda de valência e uma banda de condução, separadas por uma larga banda proibida. Este amplo "gap" de energia impede que os elétrons saltem da BV para a BC, tornando-os altamente resistentes ao fluxo de corrente elétrica, como ilustrado na figura 2.6.

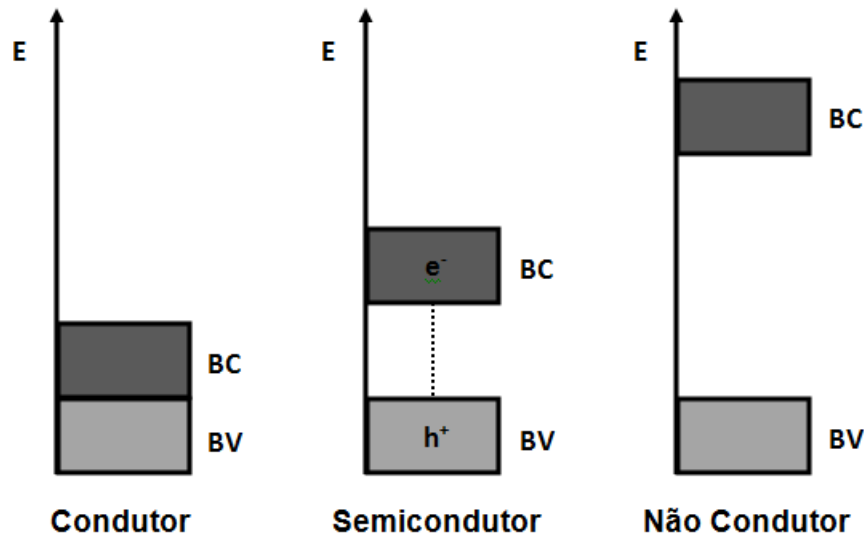


Figura 2.6: Diferença entre materiais condutores, semicondutores e não condutores (isolantes) (VALVERDE et al., 2016).

No caso dos semicondutores, a banda proibida é de tamanho intermediário, nem muito estreita como nos condutores, nem muito larga como nos isolantes (SZE, 1981). Isso significa que em condições normais, os semicondutores comportam-se mais como isolantes. No entanto, sob a influência de energia externa, seja ela térmica, luminosa ou elétrica, os elétrons podem adquirir energia suficiente para saltar da BV para a BC, tornando o material condutor. Esta propriedade única dos semicondutores os torna especialmente úteis em dispositivos eletrônicos, pois sua condutividade pode ser controlada e modulada por fatores externos (VALVERDE et al., 2016).

Além disso, a introdução de impurezas, processo conhecido como dopagem, pode alterar significativamente as propriedades eletrônicas, permitindo a criação de regiões "p" e "n", que são cruciais para a formação de diodos, transistores e outros dispositivos semicondutores.

As regiões "p" e "n" em semicondutores são definidas com base no tipo de dopagem aplicada ao material. A região "p" (do inglês "positive") é criada pela introdução de dopantes com menos elétrons de valência que o material semicondutor original, resultando em uma abundância de lacunas, ou portadores de carga positivos. Por outro lado, a região "n" (do inglês "negative") é formada pela dopagem com átomos que possuem mais elétrons de valência, o que introduz elétrons livres adicionais no semicondutor. Estas regiões dopadas permitem a manipulação precisa da condutividade elétrica do semicondutor,

sendo essenciais para a formação de dispositivos eletrônicos como diodos e transistores. A junção "p-n" é a interface entre uma região p e uma região n, e suas propriedades permitem a passagem controlada de corrente elétrica, fundamental para o funcionamento de muitos componentes eletrônicos (NEAMEN, 2011; SZE, 1981).

A dopagem é uma técnica fundamental na ciência dos semicondutores, na qual impurezas são intencionalmente introduzidas para modificar suas propriedades eletrônicas. A dopagem "p" (positivas) é realizada introduzindo átomos que têm menos elétrons de valência do que o átomo do semicondutor. Isso cria "lacunas" ou posições vazias que podem aceitar elétrons. Por outro lado, a dopagem "n" (negativas) envolve a introdução de átomos que têm mais elétrons de valência, adicionando elétrons livres ao material.

Estas regiões dopadas "p" e "n" são cruciais para a operação de muitos dispositivos eletrônicos. Por exemplo, a junção de regiões "p" e "n" forma um diodo, que permite que a corrente flua em uma direção, mas não na oposta. Esta propriedade é a base para a formação de transistores, que são os blocos de construção de circuitos eletrônicos complexos e dispositivos como microprocessadores (NEAMEN, 2011; SZE, 1981).

Resumidamente existem dois tipos principais de semicondutores:

Semicondutores intrínsecos: São semicondutores puros, sem a presença de impurezas. A condutividade é devida inteiramente à promoção térmica de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em um semicondutor intrínseco, o número de elétrons na banda de condução é igual ao número de lacunas na banda de valência, o que significa que não há predominância de tipo "p" ou "n".

Semicondutores extrínsecos: São semicondutores dopados, ou seja, impurezas são adicionadas intencionalmente para alterar suas propriedades elétricas. Dependendo da natureza da impureza:

Tipo n: Quando a dopagem introduz átomos doadores, que possuem mais elétrons de valência do que o semicondutor original. Estes elétrons extras tornam o semicondutor predominantemente tipo "n", com um excesso de elétrons.

Tipo p: Quando a dopagem introduz átomos aceitadores, que possuem menos elétrons de valência. Isso cria lacunas adicionais, tornando o semicondutor predominantemente tipo "p", com um excesso de lacunas ou buracos.

Em resumo, enquanto os condutores permitem o fluxo de corrente elétrica devido à sua estrutura de banda contígua e os isolantes o impedem devido ao seu amplo gap de energia, os semicondutores oferecem a capacidade única de alternar entre os dois estados sob diferentes condições. Os semicondutores são amplamente utilizados em uma variedade de aplicações, sendo a mais notável na indústria de microeletrônicos. Eles formam a base de dispositivos como transistores, diodos e células solares. Além disso, devido à sua sensibilidade à luz, são empregados em fotodetectores e em dispositivos optoeletrônicos (PIERRET, 1996).

Semicondutores *core-shell*

Recentemente, a pesquisa tem se voltado para a aplicação de semicondutores em nanopartículas do tipo *core-shell*. Estas são nanoestruturas são compostas por um núcleo (*core*) de um material, envolto por uma camada externa (*shell*) de outro material, conforme discutido na seção 2.2.1. No contexto de semicondutores, estas nanopartículas podem ter propriedades ópticas e elétricas ajustadas pela escolha de materiais e dimensões. Por exemplo, podem ser usadas para melhorar a eficiência de células solares ou em aplicações biomédicas, como agentes de imagem ou para terapia fototérmica (LI; RUCKENSTEIN, 2011).

Os semicondutores desempenham um papel fundamental na eletrônica moderna e na ciência dos materiais. Os principais semicondutores atualmente incluem o Silício (*Si*), Germânio (*Ge*), Arsenieto de Gálio (*GaAs*), Sulfeto de Cádmio (*CdS*) e o Dióxido de Titânio (*TiO₂*), entre outros. Cada um desses materiais possui propriedades eletrônicas e ópticas únicas que os tornam adequados para diferentes aplicações (SZE, 1981).

No contexto deste estudo, o semicondutor de destaque é o TiO_2 (dióxido de titânio). A seguir, serão detalhadas as propriedades e características fundamentais deste material, elucidando sua importância e aplicabilidade na pesquisa.

Dióxido de Titânio (*TiO₂*)

O Dióxido de Titânio (*TiO₂*) é um semicondutor de grande relevância na ciência e tecnologia dos materiais, sendo reconhecido conhecido por suas diversas propriedades e

aplicações notáveis (FUJISHIMA; HONDA, 1972; DIEBOLD, 2003; GRÄTZEL, 2001).

Algumas das propriedades chave do TiO_2 incluem:

- **Propriedades Ópticas:** TiO_2 é altamente refletor, destacando-se pela capacidade notável de dispersar e refletir a luz. Esta propriedade singular faz dele um pigmento branco predominante em tintas, plásticos, papéis e uma variedade de outras aplicações.
- **Atividade Fotocatalítica:** Sob irradiação de luz ultravioleta (Uv), TiO_2 manifesta propriedades fotocatalíticas, facilitando a degradação de poluentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, na água ou no ar.
- **Estabilidade Química:** TiO_2 exibe inércia química em diversos ambientes, conferindo resistência à corrosão e prevenindo a decomposição.
- **Semicondutividade:** Atuando como semicondutor, TiO_2 possui uma banda proibida que, sob determinadas condições, como exposição à luz, permite a condução elétrica.
- **Biocompatibilidade:** Em geral, o TiO_2 é reconhecido por sua biocompatibilidade, facilitando sua utilização em contextos biomédicos, como em implantes ortopédicos ou como agentes de contraste em procedimentos de imagem.
- **Estruturas Cristalinas Múltiplas:** TiO_2 pode se apresentar em distintas fases cristalinas, com rutilo, anatase e brookita sendo as mais comuns. Cada uma dessas fases tem propriedades e aplicações específicas.
- **Alto Índice de Refração:** Seu elevado índice de refração torna o TiO_2 uma escolha preferencial para revestimentos antirreflexo e protetores solares.
- **Atividade Fotovoltaica:** TiO_2 é frequentemente empregado como material de eletrodo em células solares sensibilizadas por corantes devido à sua eficácia na conversão de luz em eletricidade.
- **Ampla Bandgap:** O *bandgap* energético do TiO_2 implica na sua capacidade de absorver apenas luz ultravioleta, e não a luz visível, característica que contribui para

sua aparência branca.

- **Toxicidade Baixa:** O TiO_2 é geralmente percebido como tendo baixa toxicidade, o que o torna apto para uma ampla gama de aplicações comerciais.

O dióxido de titânio, com sua notável presença na natureza e características como facilidade de processamento e baixo custo, tem firmado sua relevância no panorama dos semicondutores atuais. Suas destacadas atividades catalíticas e a adaptabilidade em diferentes morfologias, como nanotubos, nanofios e nanopartículas, só reforçam sua posição de destaque na nanotecnologia e em aplicações inovadoras (XIA et al., 2008), (CHEN; MAO, 2007). Ao concluirmos essa seção sobre o TiO_2 , é oportuno introduzir o próximo tópico de discussão: a potencialização das propriedades do TiO_2 pela molécula de acac. Este composto apresenta-se como uma promissora ferramenta para intensificar ainda mais as capacidades deste semicondutor.

Acetilacetato - Acac

Atrelado ao TiO_2 a molécula de acetilacetato (acac) pode desempenhar um papel importante na modulação das propriedades eletrônicas do dióxido de titânio, portanto, na transferência de carga entre TiO_2 e outros componentes em um sistema composto. Aqui estão algumas maneiras pelas quais o acac pode influenciar a transferência de carga:

- **Nivelamento de Energia:** A presença do acac pode ajustar os níveis de energia do TiO_2 , tornando a transferência de elétrons para ou do semicondutor mais ou menos favorável.
- **Ancoragem ao TiO_2 :** O acac pode atuar como um ligante, ancorando-se à superfície do TiO_2 e fornecendo um caminho eficiente para a transferência de elétrons.
- **Interação com Outros Dopantes ou Moléculas:** O acac pode influenciar como outros íons ou moléculas interagem com o TiO_2 , afetando assim a eficiência da transferência de carga (GIL-LONDOÑO et al., 2023).
- **Estabilização de Estados de Carga:** Em determinados casos, o acac pode estabilizar estados de carga no TiO_2 , reduzindo a recombinação de cargas e aumentando a eficiência da transferência de carga.

- **Modificação da Banda de Energia:** O acac também pode alterar a estrutura da banda de energia do TiO_2 , com implicações na absorção de luz e, por conseguinte, na transferência de carga.

Desta forma, a inclusão do acac em um sistema contendo TiO_2 pode modular e otimizar a transferência de carga, sendo crítico para diversas aplicações como fotocatalise e células solares (PIERRET, 1996; SZE, 1981; JR.; BÜNZLI; PECHARSKY, 1978).

Após a exploração das propriedades e características do TiO_2 , é imperativo olhar além e entender suas aplicações potenciais. A caracterização óptica, que é o foco central deste trabalho, não apenas fornece *insights* sobre a natureza intrínseca deste semicondutor, mas também pavimenta o caminho para aplicações futuras. Uma das aplicações mais promissoras para o nanocristal do tipo *core-shell* $NaYF_4 : Er, Yb@TiO_2$ que está sendo desenvolvido é a fotocatalise. Esta técnica aproveita as propriedades únicas do TiO_2 para catalisar reações sob iluminação, e a introdução do nanocristal pode potencialmente melhorar sua eficiência e expandir seu escopo de aplicação. Com isso em mente, a próxima seção apresentará brevemente o processo de fotocatalise e como um nanocristal *core-shell* pode desempenhar um papel interessante nesse campo.

2.2.4 Fotocatálise

A fotocatalise representa uma interseção notável entre a química e a óptica, onde a luz desempenha um papel vital na modulação das reações químicas. Especificamente, é um processo no qual a luz é empregada para ativar um fotocatalisador, permitindo que este último modifique a taxa de uma reação química sem ser ele mesmo alterado ou consumido.

Uma propriedade notável dos fotocatalisadores é sua capacidade de absorver luz e usar essa energia para promover elétrons de sua banda de valência (BV) para sua banda de condução (BC), resultando na geração de pares elétron-buraco, conforme ilustrado na figura 2.7. Contudo, existe a possibilidade de o elétron e o buraco eletrônico se recombinarem, dissipando a energia absorvida na forma de calor. Idealmente, para a fotocatalise, eles deveriam interagir com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente, que se encontram adsorvidos na superfície do semicondutor.

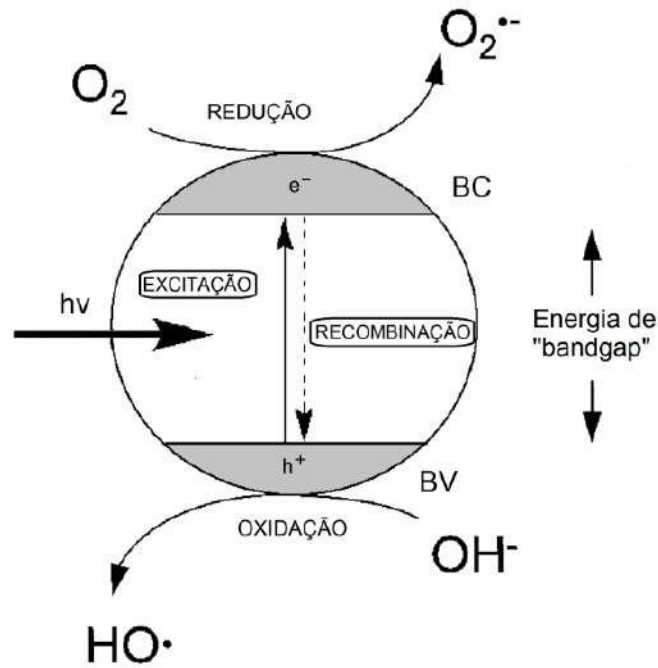
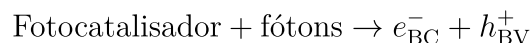


Figura 2.7: Esquema representativo da partícula de um semicondutor irradiado (BALBINO, 2015).

Estes pares, quando gerados, podem catalisar uma série de reações benéficas, desde a degradação de poluentes orgânicos até a produção de combustíveis limpos, como o hidrogênio através da redução da água (FUJISHIMA; HONDA, 1972; LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

O processo fotocatalítico pode ser visualizado em três etapas fundamentais, que juntas garantem a eficácia do processo:

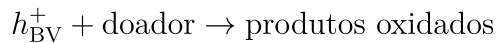
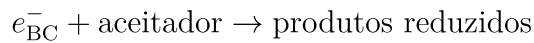
- **Geração de Portadores de Carga:** Ao absorver luz com energia suficiente, o fotocatalisador promove elétrons de sua BV para a BC. Este processo cria buracos na BV e elétrons livres na BC.



- **Separação Eficiente dos Portadores de Carga:** Uma vez gerados, é vital que os elétrons e buracos sejam rapidamente separados para evitar a recombinação, o que inativaria o potencial reativo do fotocatalisador. Materiais e técnicas de design avançados têm como objetivo otimizar esta separação para melhorar a eficiência da fotocatalise. Por exemplo, o uso de TiO_2 em combinação com grafeno tem mostrado

ser eficaz na facilitação da separação de portadores de carga devido às excelentes propriedades condutoras do grafeno (LIU; ZENG; SUN, 2014).

- **Reações de Superfície:** A superfície do catalisador é onde a física acontece. Os elétrons na banda de condução podem ser capturados por moléculas aceitadoras, levando à produção de produtos reduzidos. Simultaneamente, os buracos na banda de valência podem oxidar moléculas doadoras, resultando em produtos oxidados.



Em suma, a fotocatalise é uma técnica poderosa que pode revolucionar muitas áreas, desde o tratamento de águas residuais até a produção de energia limpa. A compreensão profunda dos processos envolvidos e a otimização das condições são cruciais para o desenvolvimento de aplicações práticas eficientes (CHEN; MAO, 2007; MA et al., 2014).

Fotocatálise em nanopartículas *core-shell*

No contexto da fotocatalise, as nanopartículas do tipo *core-shell* exibem características excepcionais, destacando-se por razões específicas:

- **Melhoria na separação de carga:** A arquitetura *core-shell* permite uma eficiente separação espacial dos portadores de carga. A casca pode ser meticulosamente projetada para atuar como uma barreira, minimizando a recombinação indesejada de elétrons e buracos, otimizando, assim, a eficiência fotocatalítica.
- **Sintonização da banda proibida:** A combinação de diferentes materiais para o núcleo e a casca confere a liberdade de sintonizar as propriedades da banda, permitindo a adaptação das nanopartículas às necessidades específicas de diferentes reações fotocatalíticas. Isso pode resultar em uma absorção de luz mais ampla e em uma eficiência de conversão melhorada.
- **Estabilidade melhorada:** O revestimento de *shell* não apenas potencializa as propriedades do núcleo, mas também serve como um escudo protetor. Pode proteger

o núcleo de degradações químicas, ataques de espécies reativas ou outros processos corrosivos, assegurando assim uma vida útil prolongada e um desempenho consistente do fotocatalisador ao longo do tempo.

- **Modulação da reatividade superficial:** A presença da casca pode modificar a química da superfície, permitindo uma interação mais eficiente com moléculas específicas, otimizando assim a seletividade e a taxa de reações fotocatalíticas.

O advento das nanopartículas *core-shell* abriu novos horizontes para a otimização da fotocatalise, permitindo uma combinação sinérgica de propriedades e a superação de limitações tradicionais enfrentadas pelos fotocatalisadores convencionais (KAMAT, 2010; WANG; LI; DOMEN, 2015; ZHANG; LIU; XU, 2016; MAEDA, 2010).

Aplicações de nanopartículas *core-shell*

Algumas das principais aplicações incluem:

- **Despoluição da água:** As nanopartículas *core-shell* podem ser utilizadas como catalisadores eficientes na degradação de poluentes orgânicos persistentes na água, como pesticidas, corantes industriais e produtos farmacêuticos. O design destas nanopartículas pode ser otimizado para maximizar a absorção de luz e melhorar a separação de cargas, resultando em uma descontaminação mais eficaz (CHEN; MAO, 2007).
- **Produção de Hidrogênio:** A crescente demanda por fontes de energia limpas e renováveis levou ao interesse na produção de hidrogênio através da decomposição fotocatalítica da água. Nanopartículas *core-shell*, devido à sua capacidade de otimizar a absorção de luz e a separação de portadores de carga, têm demonstrado ser candidatas promissoras para melhorar a eficiência deste processo (MAEDA; DOMEN, 2009).
- **Purificação do ar:** A contaminação do ar por compostos orgânicos voláteis (COVs) é uma preocupação crescente devido aos seus efeitos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. As nanopartículas *core-shell* podem catalisar a oxidação destes

COVs, convertendo-os em substâncias inofensivas, como dióxido de carbono e água, tornando-as ferramentas valiosas para a purificação do ar em ambientes internos e externos (ZHANG et al., 2012).

- **Aplicações Biomédicas:** Devido à sua capacidade de serem funcionalizadas e à combinação de propriedades ópticas, magnéticas e químicas, as nanopartículas *core-shell* são exploradas em terapia direcionada, liberação controlada de fármacos e imagiologia (SAPSFORD et al., 2013).
- **Eletrônica e Optoeletrônica:** A natureza versátil das nanopartículas *core-shell* as torna ideais para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como diodos emissores de luz, células solares e sensores (CHEN; MAO, 2007).

O design versátil e a multifuncionalidade das nanopartículas *core-shell* as tornam candidatas ideais para enfrentar diversos desafios em áreas emergentes de pesquisa e indústria (DANIEL; ASTRUC, 2004).

2.3 Terras Raras

As terras raras são um conjunto de 17 elementos químicos que incluem os 15 lantanídeos na tabela periódica, com números atômicos entre $Z=57$ (Lantânio) e $Z=71$ (Lutécio), juntamente com o Escândio ($Z=21$) e o Ítrio ($Z=39$), conforme ilustrado na figura 2.8.

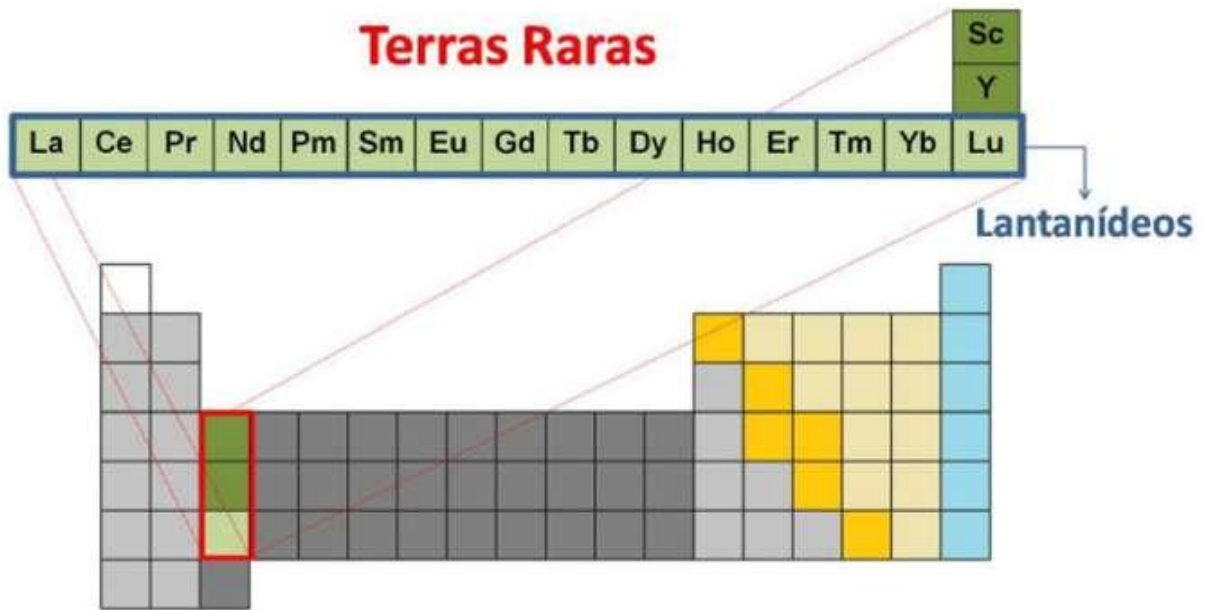


Figura 2.8: Elementos Terras Raras (INTHEMINE, 2023).

Contrariamente à sua denominação, estes elementos não são particularmente raros e estão relativamente espalhados na crosta terrestre. Foi a descoberta tardia desses elementos, somente no final do século XVIII, que lhes conferiu o nome "terras raras". No entanto, é importante notar que, embora não sejam escassos, a concentração de alguns destes elementos em minerais é baixa, tornando sua extração econômica desafiadora. Dos cerca de 150 minerais que contêm terras raras, apenas alguns são explorados comercialmente devido à sua baixa concentração (LUCAS et al., 2015).

Os minerais monazite, bastnasite e xenotima são as principais fontes econômicas de terras raras. A China detém aproximadamente 80% das reservas globais de terras raras, sendo a bastnasita o mineral dominante. Já a monazite e a xenotima podem ser encontradas em depósitos de areia de praia em locais como a costa do Brasil, especificamente no Espírito Santo, e na Índia. O elemento túlio, apesar de ser o mais raro entre as terras raras, ocorre em concentrações comparáveis à da prata (JR.; BÜNZLI; PECHARSKY, 1978).

Dada a crescente demanda e aplicação das terras raras em diversas áreas tecnológicas, uma compreensão mais profunda das propriedades específicas de cada elemento é essencial. A capacidade de certos íons de terras raras em converter luz, junto com suas propriedades únicas, amplia ainda mais o espectro de possíveis aplicações. Especialmente notáveis nesse contexto são os íons Yb^{3+} e Er^{3+} .

Ambos apresentam características ópticas excepcionais e têm se mostrado promissores em vários campos da ciência. Por exemplo, enquanto o Yb^{3+} é utilizado por sua ampla banda de emissão no infravermelho próximo, o Er^{3+} é apreciado por suas propriedades ópticas que abrangem desde o visível até o infravermelho. Isso não apenas torna o Er^{3+} adequado para aplicações em amplificadores ópticos e lasers de fibra, mas também alinha suas propriedades com a janela de transmissão dos sistemas de fibra óptica, um aspecto crucial na comunicação óptica moderna. Adicionalmente, o potencial desses íons em aplicações biomédicas é uma fronteira emergente, com implicações significativas para o futuro da imagem médica e terapias fotodinâmicas. Portanto, à medida que a demanda por terras raras cresce, a exploração e o entendimento detalhado dos íons específicos como Yb^{3+} e Er^{3+} se tornam cada vez mais centrais para inovações tecnológicas futuras (JR.; BÜNZLI; PECHARSKY, 1978), (SZE, 1981), (PIERRET, 1996).

Nesse contexto, os íons de érbio (Er) e ítrio (Yb) emergem como candidatos notáveis devido às suas propriedades ópticas únicas e aplicações versáteis. Na próxima seção, será aprofundada a discussão sobre esses dois íons de terras raras, explorando suas características, benefícios e as razões pelas quais foram selecionados como foco do estudo em questão.

2.3.1 Érbio

O érbio (símbolo químico Er e número atômico 68) é um elemento pertencente ao grupo das terras raras, localizado na série dos lantanídeos da tabela periódica. Este metal prateado, maleável e de brilho metálico característico foi descoberto em 1843 pelo químico sueco Carl Gustaf Mosander. Seu nome provém da aldeia sueca "Ytterby", local histórico pela descoberta de vários elementos das terras raras.

Desde sua descoberta, o érbio despertou grande interesse na comunidade científica, sobretudo devido às suas propriedades ópticas notáveis que emergem de sua configuração eletrônica. As transições entre seus níveis eletrônicos são responsáveis por suas características distintas de absorção e emissão em regiões específicas do espectro eletromagnético. Essas propriedades foram capitalizadas em várias aplicações tecnológicas, incluindo, mas não se limitando a, telecomunicações. O érbio é vital na produção de amplificadores ópticos, em particular, o amplificador óptico de fibra dopada com érbio (EDFA). Estes

dispositivos amplificam sinais ópticos em fibras sem a necessidade de conversão em sinais elétricos, maximizando a eficiência de transmissão (SZE, 1981).

Além de seu papel nas telecomunicações, o érbio é também utilizado em áreas como medicina e iluminação devido às suas propriedades termoluminescentes e fotoluminescentes. Na medicina, os lasers baseados em érbio são usados em procedimentos dermatológicos e cirúrgicos devido à sua interação precisa com os tecidos biológicos (PIERRET, 1996). No campo emergente da nanotecnologia, a dopagem de nanopartículas de fluoreto de ítrio com érbio tem mostrado potencial significativo. Essas nanopartículas possuem propriedades ópticas ímpares, tornando-as adequadas para aplicações como bioimagem e terapia fotodinâmica (LI; RUCKENSTEIN, 2011).

Em síntese, o érbio, com suas propriedades ópticas intrínsecas, continua a ser um íon de terras raras de grande relevância. O entendimento profundo de seus níveis eletrônicos e interações com a luz é fundamental para explorar e otimizar suas diversas aplicações em ciência e tecnologia.

2.3.2 Níveis de Energia do Érbio (Er^{3+})

O íon érbio, Er^{3+} , é conhecido por sua rica estrutura de níveis de energia eletrônica, o que o torna uma escolha popular para aplicações ópticas em diversas áreas da ciência e tecnologia. Seus elétrons 4f fornecem uma série de transições eletrônicas que abrangem desde o visível até o infravermelho. Alguns dos níveis de energia mais relevantes, são mostrados nas figuras 2.9 e 2.10:

- **Níveis Associados ao Infravermelho:**

- $^4I_{15/2}$ - Nível fundamental.
- $^4I_{13/2}$ - Nível de emissão para sistemas que operam em torno de 1.5 μm .
- $^4I_{11/2}$ - Nível associado à emissão no infravermelho próximo, em torno de 2.7 μm , o que o torna interessante para diversas aplicações de sensoriamento e comunicação óptica.

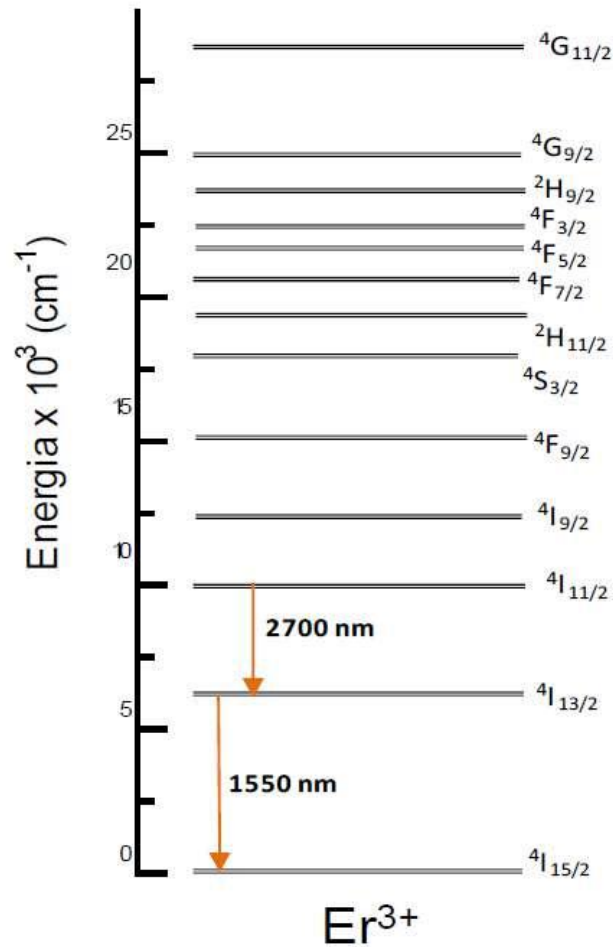


Figura 2.9: Diagrama dos níveis de energia do Er^{3+} no infravermelho (PINHEIRO, 2021).

- **Níveis Associados à Emissão Visível:**

- $4F_{9/2}$, $2H_{11/2}$, $4S_{3/2}$: Responsáveis por transições de *upconversion* resultando em emissão visível.

- **Outros Níveis Relevantes:**

- $4F_{7/2}$, $4F_{5/2}$, $4F_{3/2}$: Importantes para *upconversion* e outras técnicas de emissão.

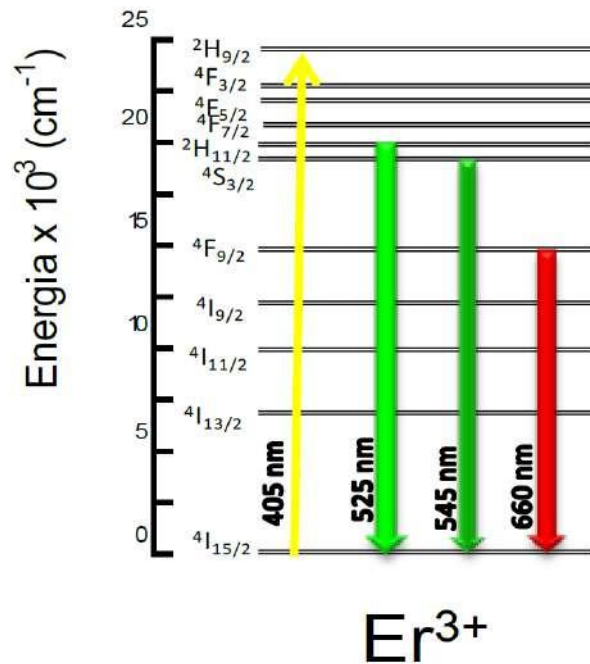


Figura 2.10: Diagrama dos níveis de energia do Er^{3+} no visível (PINHEIRO, 2021).

2.3.3 Itérbio

Descoberto em 1878 pelo químico suíço Jean Charles Galissard de Marignac, o itérbio (Yb), com número atômico 70, integra a série das terras raras. Este metal, de tonalidade prateada, macio e maleável, está presente em diversos minerais, como monazita, xenotima e euxenita (HEDRICK, 2004).

Dentre suas propriedades distintas, destaca-se a habilidade do itérbio de funcionar como sensibilizador para outros íons de terras raras, como o érbio, em mecanismos de conversão ascendente. Isso implica na capacidade do itérbio de capturar fótons e transferir energia para outros íons, favorecendo a emissão luminosa em comprimentos de onda reduzidos (AUZEL, 2004). Tal capacidade é explorada em dispositivos ópticos, incluindo amplificadores de fibra óptica e lasers, pois permite emissões em variadas regiões espectrais, do visível ao infravermelho (RICHARDSON et al., 1997).

No cenário atual, a dopagem de nanopartículas de fluoreto de ítrio com itérbio desperta grande interesse em nanotecnologia e ciência dos materiais. Em sinergia com íons como o érbio, tais nanopartículas manifestam notáveis propriedades de conversão ascendente, postulando-se como promissoras para uso em bioimagens, células solares e fônica integrada (WANG; LIU, 2010). A fusão do itérbio ao fluoreto de ítrio origina

sistemas de robusta estabilidade térmica e elevada resistência à radiação, alargando seu leque de aplicações em potencial (CHEN et al., 2015).

A ampla aplicabilidade do itérbio é atribuída às suas propriedades ópticas intrínsecas, que estão diretamente relacionadas à configuração eletrônica do íon de itérbio e às transições entre seus níveis de energia, conforme ilustrado abaixo.

2.3.4 Níveis de Energia do Itérbio (Yb^{3+})

O íon itérbio, Yb^{3+} , pertencente ao grupo das terras raras, possui uma configuração eletrônica distinta que lhe confere propriedades ópticas interessantes. A configuração eletrônica do íon Yb^{3+} é caracterizada por ter 13 elétrons no seu nível 4f. No entanto, ao discutir níveis de energia e transições eletrônicas, é comum focar em alguns níveis específicos que são particularmente relevantes para aplicações ópticas.

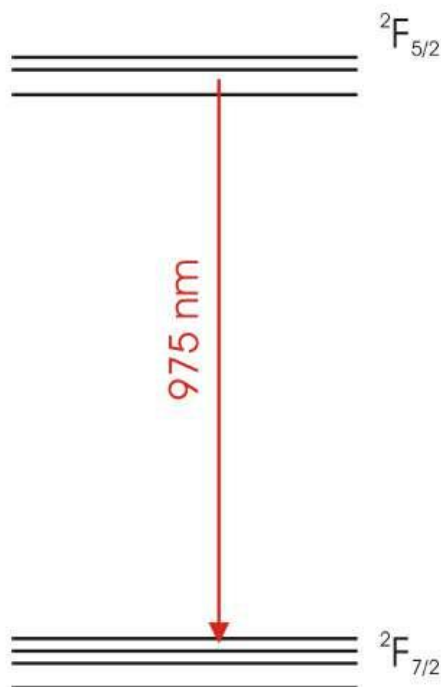


Figura 2.11: Diagrama dos níveis de energia do Yb^{3+} (PINHEIRO, 2021).

Para o íon Yb^{3+} , as transições eletrônicas mais relevantes geralmente ocorrem entre os níveis ${}^2F_{7/2}$ (nível fundamental) e ${}^2F_{5/2}$ (nível excitado), conforme apresentado na figura 2.11. Esta transição, em particular, é responsável pela absorção e emissão no infravermelho próximo, em torno de 980 nm. Em sistemas de conversão ascendente, o íon Yb^{3+} geralmente atua como um sensibilizador, absorvendo fótons e transferindo energia

para outros íons de terras raras, permitindo que eles emitam luz em comprimentos de onda menores.

Vale ressaltar que, enquanto o itérbio é amplamente utilizado em sistemas ópticos devido à sua transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, ele não possui a variedade de transições eletrônicas observadas em outros íons de terras raras, como érbio ou neodímio. Esta relativa simplicidade em suas transições é, de fato, uma das razões pelas quais o itérbio é frequentemente usado como um sensibilizador em sistemas de conversão ascendente: ele é eficaz em absorver fótons e transferir energia sem muitas perdas para outras transições internas.

2.4 *Upconversion*

A Lei de Stokes define que, durante a emissão fluorescente, o comprimento de onda do fóton emitido é sempre mais longo (e, portanto, de menor energia) do que o do fóton absorvido. Isso ocorre devido à perda de energia através de processos não radiativos, como o relaxamento vibracional, antes da reemissão do fóton (LAKOWICZ, 2006). Este princípio é fundamental para compreender a natureza das transições eletrônicas em moléculas e sólidos.

Por outro lado, as emissões anti-Stokes desafiam essa convenção. Nesse processo, a energia do fóton emitido é superior à do fóton absorvido. Isso é possível graças à conversão ascendente, um fenômeno que permite a emissão de luz em um comprimento de onda mais curto após a absorção de dois ou mais fótons de comprimento de onda mais longo (AUZEL, 2004).

Os mecanismos de conversão ascendente são diversificados, e sua compreensão é fundamental para a otimização de materiais que exploram essa propriedade. Entre os mecanismos, destacam-se:

- **Excitação Multipasso:** Aqui, a emissão ocorre após a absorção sequencial de vários fótons por um único íon, sem qualquer transferência de energia entre diferentes íons (WANG; LIU, 2010).
- **Transferência Sequencial em Sólidos Dopados:** Esse mecanismo envolve a transferência de energia entre diferentes íons em um material dopado. A eficiência

deste processo é aprimorada pela proximidade dos íons e pela ressonância entre os níveis de energia dos íons envolvidos (HEER et al., 1995).

- **Conversão Cooperativa:** Nesse caso, dois fótons são absorvidos simultaneamente por dois íons adjacentes, que cooperam para emitir um único fóton de maior energia (GOLDYS; DROZDOWICZ-TOMSIA, 2002).
- **Efeito Avalanche de Fótons:** Este é um mecanismo menos comum e envolve a absorção sequencial de fótons por um íon já excitado, levando à emissão de fótons de maior energia (HEER et al., 2003).

Estes processos refletem a riqueza e variedade das interações entre íons de terras raras em matrizes hospedeiras, e são essenciais para aplicações tecnológicas que vão desde a bioimagem até os dispositivos de telecomunicações (ZHOU et al., 2018).

2.4.1 *Upconversion* Er^{3+} e Yb^{3+}

O fenômeno de *upconversion* é uma manifestação intrigante da física quântica que desafia a tradicional Lei de Stokes. Ele ocorre predominantemente em sistemas dopados com íons de terras raras, onde a absorção de dois ou mais fótons de baixa energia leva à emissão de um único fóton de energia mais alta (WANG; LIU, 2010). Em sistemas dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , o mecanismo é geralmente entendido da seguinte forma:

1. O íon Yb^{3+} atua como um sensibilizador, absorvendo um fóton e se elevando do estado $^2F_{7/2}$ para o estado $^2F_{5/2}$ (HEMMER et al., 2013).
2. A energia é então transferida para um íon Er^{3+} adjacente, que é elevado de seu estado fundamental para um estado excitado.
3. Um segundo fóton é absorvido pelo íon Yb^{3+} , seguido por outra transferência de energia para o Er^{3+} , que é promovido a um nível de energia mais elevado.
4. O íon Er^{3+} então relaxa radiativamente, emitindo um fóton no espectro visível (POLLNAU et al., 2000).

O processo descrito acima por ser observado na figura 2.12.

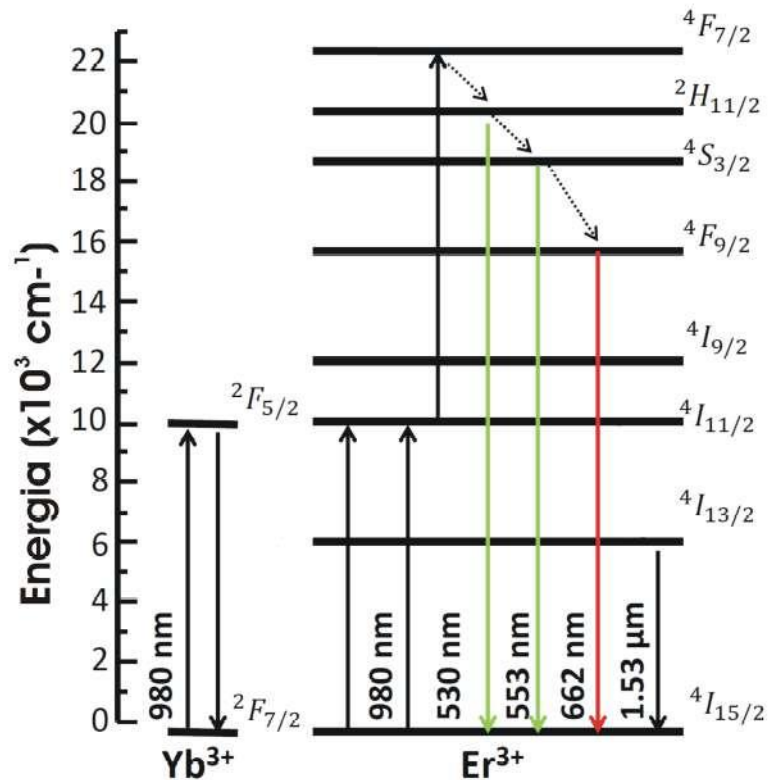


Figura 2.12: Diagrama dos níveis de energia no processo de transferência de energia do $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$. Na figura observa-se todos os comprimentos de onda das emissões de *upconversion* (FALCI, 2017).

O sucesso e a eficiência deste processo são altamente dependentes das condições experimentais, como a concentração de dopantes, o ambiente do hospedeiro e a intensidade da fonte de excitação (HEMMER et al., 2013).

Quando o fenômeno de *upconversion* foi observado pela primeira vez, encontrou-se certo ceticismo devido à sua incompatibilidade com a Lei de Stokes. No entanto, com a confirmação experimental e o aprofundamento na compreensão dos mecanismos subjacentes, sua importância e aplicabilidade tornaram-se inquestionáveis (AUZEL, 2004).

Os íons Er^{3+} e Yb^{3+} são frequentemente escolhidos para sistemas de *upconversion* devido à sua complementaridade energética. A habilidade do Yb^{3+} em agir como um sensibilizador eficaz e a capacidade do Er^{3+} de emitir em regiões desejáveis do espectro tornam-nos uma combinação sinérgica (VETRONE et al., 2009).

A nanoestruturação, especialmente utilizando matrizes como o fluoreto de ítrio, tem aprimorado significativamente as propriedades de *upconversion*. Nanopartículas dopadas

com íons de terras raras têm demonstrado eficiências de conversão ascendente notáveis, com alguns estudos relatando eficiências quânticas externas superiores a 10% para determinados comprimentos de onda de excitação. Esses avanços abrem caminho para aplicações em áreas como imagens médicas, segurança, terapia fotodinâmica e tecnologia de displays (HEMMER et al., 2013).

Desta forma, a exploração e compreensão do fenômeno de *upconversion* em íons Er^{3+} e Yb^{3+} oferecem oportunidades significativas para avanços em diversas frentes da ciência e tecnologia.

Caso seja de interesse do leitor, o Apêndice A.1 apresenta uma revisão bibliográfica dos principais tópicos deste trabalho sobre a interação eletromagnética, bem como a citação de importantes livros para aprofundamento no tema.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A caracterização óptica é um conjunto de processos e técnicas usadas para estudar e medir as propriedades ópticas de um material ou sistema. Essas propriedades incluem, entre outros, absorção, reflexão, refração, dispersão, polarização, e emissão de luz, fornecendo informações críticas sobre a estrutura e o comportamento de um material. Essas caracterizações são ferramentas indispensáveis em muitos campos de pesquisa e desenvolvimento, desde a física e química dos materiais até a biofísica e a engenharia óptica (KITTEL, 2004).

Na caracterização óptica, várias técnicas são empregadas para investigar propriedades ópticas de materiais:

- A **Espectroscopia de absorção** avalia a absorção de luz em diferentes comprimentos de onda, revelando níveis de energia eletrônica e possíveis impurezas (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).
- A **Espectroscopia de emissão** examina a luz emitida por um material quando excitado, sendo essencial para estudo de semicondutores e lasers (DEMTRODER, 2008).
- A **Elipsometria** foca na variação da polarização da luz após interação com um material, sendo crucial para análise de filmes finos (TOMASETTA, 1999).
- A **Microscopia de força fotônica (PFM)** utiliza luz para medir força em partículas, especialmente em estudos nanométricos e biológicos (NOVOTNY; HECHT, 2006).
- A **Medição de índice de refração** observa mudanças na direção da luz ao entrar em um material, ajudando a determinar composição e qualidade óptica.

Estes são apenas alguns exemplos; existem muitas outras técnicas disponíveis para caracterizar as propriedades ópticas de materiais e sistemas. A escolha da técnica adequada é ditada pela natureza do material e propriedades em questão (NOVOTNY; HECHT, 2006).

Para um estudo mais aprofundado sobre o tema, recomenda-se consultar as referências consolidadas citadas anteriormente: (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007; DEMTRODER, 2008; TOMASETTA, 1999; NOVOTNY; HECHT, 2006).

Nas seções subsequentes deste capítulo, abordaremos os métodos de caracterização das nanopartículas de $NaYF_4 : Yb, Er$. Serão detalhadas as técnicas adotadas, os procedimentos para preparação das amostras e os protocolos de medição. Além disso, introduziremos conceitos fundamentais para fornecer uma base sólida às análises e interpretações que se seguirão.

3.1 Método de co-precipitação

A co-precipitação é uma técnica analítica destinada à separação e purificação de componentes em misturas. Fundamenta-se na formação de um precipitado que, durante sua nucleação, incorpora outras substâncias dissolvidas, incluindo aquelas que não formariam precipitados nas condições estabelecidas. Este método é especialmente eficaz para a remoção de contaminações em baixas concentrações e para a recuperação de componentes presentes em quantidades subótimas.

Os mecanismos predominantes de co-precipitação abrangem:

1. **Inclusão:** Incorporação de solutos na estrutura cristalina do precipitado durante seu crescimento.
2. **Oclusão:** Encapsulamento de solutos dentro do precipitado à medida que este se forma.
3. **Adsorção:** Fixação de solutos na superfície externa do precipitado.

A co-precipitação é crucial na síntese de nanocompósitos e na incorporação de íons de terras raras em matrizes, visando propriedades ópticas específicas, entre outras aplicações em nanotecnologia e ciência dos materiais (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

No contexto da síntese de nanopartículas, as características luminescentes são intrinsecamente ligadas a variáveis como estrutura cristalina, tamanho, morfologia da partícula e técnica de síntese. Diversos estudos relatam a produção de nanopartículas

de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ utilizando técnicas variadas, incluindo métodos hidrotérmicos (ZHAO et al., 2008), solvotérmicos (ZENG et al., 2005) e de decomposição térmica (MAI et al., 2006). No entanto, muitos destes métodos exigem solventes orgânicos ou temperaturas elevadas de síntese e tratamento térmico subsequente, potencialmente introduzindo defeitos nas nanopartículas. Esses defeitos podem agir como canais de relaxação não radiativa, reduzindo a eficiência quântica das emissões dos íons de terras raras. A utilização de solventes orgânicos pode ainda levar à formação de subprodutos tóxicos ou resíduos poluentes (ZENG et al., 2005).

Neste cenário, a co-precipitação emerge como uma alternativa sustentável e eficiente para a síntese de nanopartículas de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ para conversão ascendente. Esta técnica é reconhecida por sua simplicidade e capacidade de controle estrutural e morfológico através de parâmetros sintéticos. Assim, a otimização da estrutura, morfologia e tamanho dos nanocristais de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ permite aprimorar as propriedades ópticas do material sintetizado (LOK, 2009).

Para um estudo mais detalhado sobre os princípios e aplicações da co-precipitação, recomenda-se consultar obras como "Quantitative Chemical Analysis" de Daniel C. Harris (HARRIS, 2015).

3.2 Síntese das ($NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}@TiO_2$)

A síntese das nanopartículas conversoras ascendentes de fluoreto de sódio e ítrio, co-dopado com os íons terras-raras itérbio e érbio, foi executada pelo método de co-precipitação, seguindo a síntese ilustrada na figura 3.1. As proporções dos reagentes foram estabelecidas com base em cálculos estequiométricos.

Para este estudo, nanopartículas foram preparadas considerando dois cenários: com e sem a presença do agente quelante citrato de sódio. A etapa 1, representada na figura 3.1, é específica para amostras que incluem citrato de sódio. As amostras contendo citrato são designadas com a nomenclatura "Cnp ou NUC" na tabela 3.1, enquanto aquelas sem citrato são identificadas como "Hnp". Para a amostra com nomenclatura "mPp12", não foi utilizado o agente quelante citrato de sódio e sim o aditivo orgânico polietilenoimino (PEI).

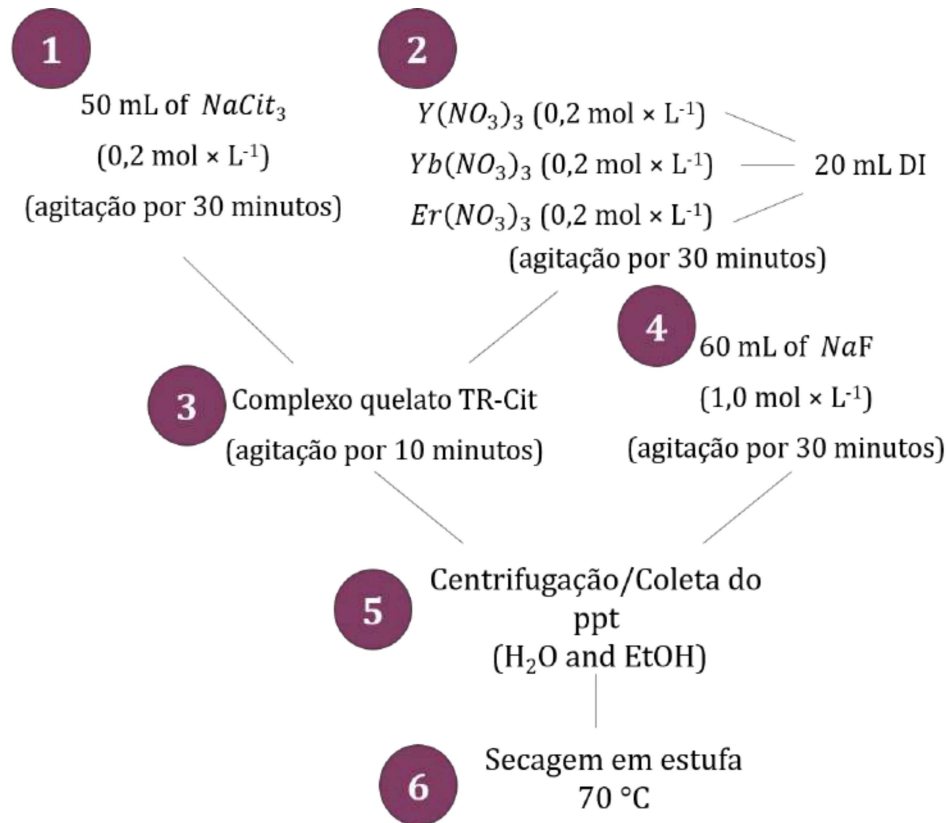


Figura 3.1: Esquema da síntese via método de co-precipitação dos nanocristais analisados neste trabalho.

A síntese das nanopartículas envolveu a preparação de duas variantes de amostras: as com adição de citrato de sódio (amostras Cnp e NUC) e a sem essa adição (amostra Hnp).

Para as amostras nomeadas como Cnp ou NUC na tabela 3.1:

1. 50 mL de uma solução de citrato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparados e agitados magneticamente por 30 minutos.
2. Em um béquer separado, foram preparados 20 mL de solução de nitratos de terras raras $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.
3. A solução de citrato de sódio foi adicionada à solução dos nitratos de terras raras e a mistura foi agitada por mais 10 minutos.
4. Adicionou-se 60 mL de solução de NaF $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e a solução foi agitada magneticamente por 30 minutos à temperatura ambiente.

5. As partículas $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ foram coletadas via centrifugação a 5000 rpm por 10 minutos e lavadas três vezes com água destilada e etanol.
6. O pó foi então seco em estufa a 70°C por 12 horas.

Para a amostra Hnp, o procedimento foi idêntico ao das amostras Cnp e NUC, mas sem a etapa 1. As nanopartículas sintetizadas podem ser observadas na figura 3.2-a.

Após a síntese, as nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb, Er}$ foram dispersas em etanol e submetidas a uma sonicação para assegurar uma dispersão uniforme. A esta suspensão, acetilacetato (Acac) foi adicionado, e a mistura foi novamente sonicada, gerando uma solução de coloração amarelada, figura 3.2-b. Em seguida, isopropóxido de titânio (TTIP) foi incorporado à solução, que foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente, garantindo uma mistura homogênea. O material foi, então, transferido para um dessecador para remover qualquer solvente residual e posteriormente colocado em uma estufa a 100°C , onde permaneceu durante uma noite. No dia seguinte, foi observada a formação de um xerogel avermelhado de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb, Er}@TiO_2 - \text{Acac}$, figura 3.2-c.

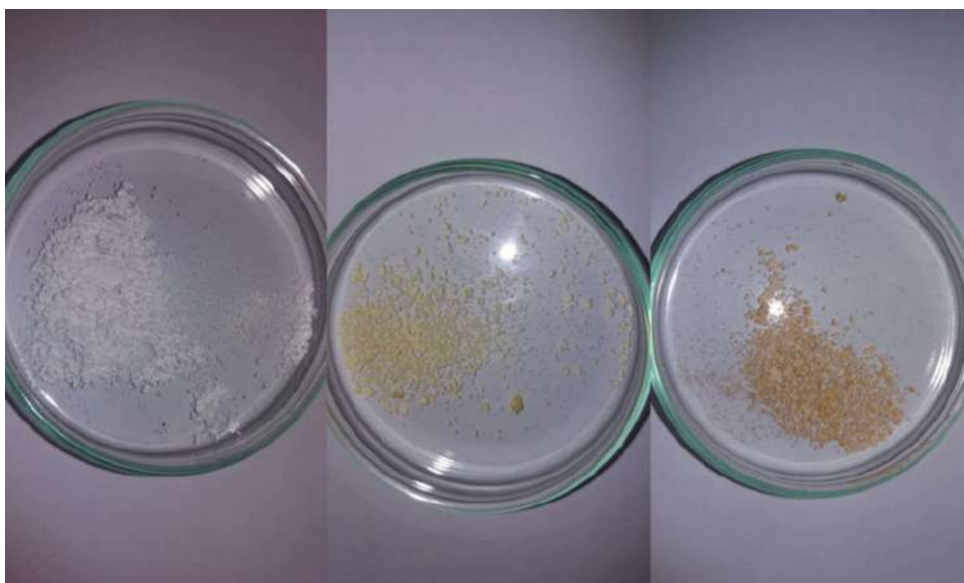


Figura 3.2: Nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb, Er}@TiO_2 - \text{Acac}$. (a) Antes do recobrimento. (b) Após adicionar acetilacetato. (c) Após o recobrimento.

3.3 Preparação das amostras

Para a realização das medições, as amostras em pó foram convertidas em pastilhas sólidas. Este processo envolveu várias etapas, incluindo pesagem precisa e prensagem das

amostras. Utilizou-se uma prensa hidráulica da marca SPECAC, modelo 25T ATLAS TM, para compactar as amostras. Cada amostra foi submetida a uma pressão de 10 toneladas durante 7 minutos para garantir uma pastilha uniforme e bem compactada, como ilustrado na figura 3.3.



Figura 3.3: A esquerda tem-se a prensa Atlas utilizada, seguida da pastilha gerada e por fim o processo de medição.

As propriedades físicas das pastilhas, como massa e espessura, foram controladas para garantir consistência nas medições. Estas informações para os 5 conjuntos de amostras analisados neste estudo estão detalhadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Descrição dos conjuntos a serem analisados. Nomenclatura correspondente a cada amostra, bem como sua espessura e massa.

Conjunto	Nomenclatura	Espessura (mm)	Massa (mg)
1	<i>NUC : Yb</i>	$0,550 \pm 0,005$	$204,00 \pm 0,05$
	<i>NUC : Er</i>	$0,425 \pm 0,005$	$157,70 \pm 0,05$
	<i>NaYF₄ : Branco</i>	$0,555 \pm 0,005$	$205,00 \pm 0,05$
2	<i>g - Hnp</i>	$0,430 \pm 0,005$	$159,10 \pm 0,05$
	<i>Hnp - TiO₂</i>	$0,295 \pm 0,005$	$106,20 \pm 0,05$
3	<i>Cnp</i>	$0,420 \pm 0,005$	$164,20 \pm 0,05$
	<i>Cnp - TiO₂</i>	$0,150 \pm 0,005$	$99,20 \pm 0,05$
4	<i>NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)</i>	$0,430 \pm 0,005$	$157,70 \pm 0,05$
	<i>NUC : Yb, Er(Ar, 500°)</i>	$0,530 \pm 0,005$	$195,50 \pm 0,05$
	<i>NUC : Yb, Er(HT, 200°)</i>	$0,635 \pm 0,005$	$234,00 \pm 0,05$
5	<i>mPp12</i>	$0,290 \pm 0,005$	$101,50 \pm 0,05$

3.4 UV-Vis

No Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da UFJF, são realizadas avaliações de absorção óptica utilizando uma gama de três espectrômetros distintos. Cada um desses equipamentos é especializado para operar em diferentes faixas do espectro eletromagnético, permitindo uma caracterização abrangente do material em estudo. Todos os espectrômetros são compostos por três componentes críticos, que podem ser adaptados ou modificados de acordo com as necessidades específicas da investigação:

1. **Fonte de Radiação:** Este é o componente que fornece a radiação eletromagnética para a experiência. Ele pode variar desde lâmpadas de halogênio até lasers de alta potência, dependendo da faixa espectral de interesse. A qualidade da medição é altamente sensível à estabilidade e à intensidade desta fonte de luz.
2. **Elemento Dispersor:** Este componente é responsável por separar as diferentes frequências de luz emitidas pela fonte de radiação. Ele pode ser um prisma óptico, uma grade de difração, um conjunto de filtros ópticos ou até mesmo um interferômetro. Para medidas no espectro ultravioleta-visível (UV-Vis), a grade de difração é frequentemente a escolha preferida devido à sua alta eficiência e capacidade de separação espectral.
3. **Detector:** O detector é o componente que mede a intensidade da radiação eletromagnética após a interação com a amostra. Vários tipos de detectores podem ser usados, cada um com suas próprias vantagens e limitações. Estes incluem fotomultiplicadores, câmeras de dispositivo de carga acoplada (CCD), fotodiodos de silício e outros detectores especializados para diferentes regiões do espectro eletromagnético.

A Figura 3.4 oferece uma visão geral do design básico de um espectrômetro, ilustrando os componentes principais e o fluxo da radiação eletromagnética através do aparelho.

Entre os vários instrumentos disponíveis no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM), o espectrômetro UV-2550 da Shimadzu é particularmente notável. Como mostrado na Figura 3.5, este equipamento é especializado para estudos no domínio ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. O UV-2550 está equipado com um detector de diodo de silício e utiliza duas fontes distintas de radiação: uma lâmpada de Deutério

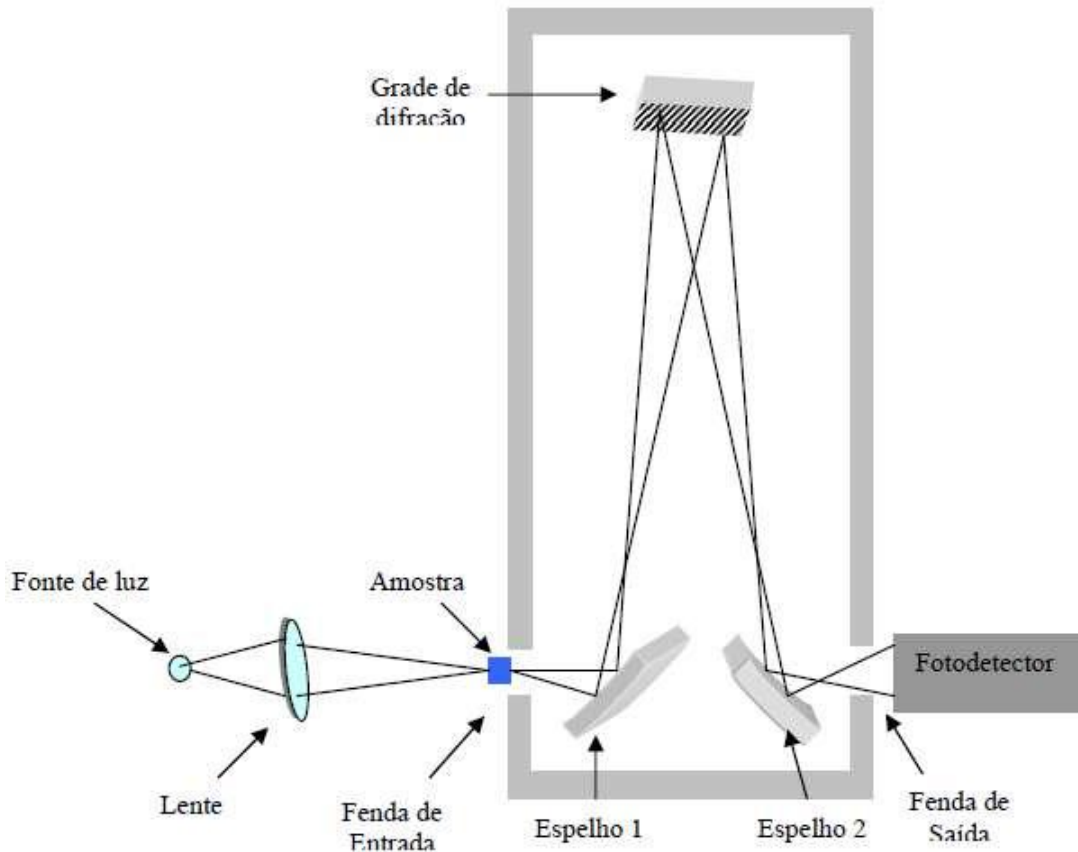


Figura 3.4: Diagrama esquemático representando a arquitetura de um espectrômetro. Fonte: (FALCI, 2017).

para o intervalo de 190 nm a 350 nm e uma lâmpada de Halogênio para o intervalo de 350 nm a 1100 nm. Com uma resolução espectral notável de 0.1 nm, este espectrômetro é capaz de realizar medidas precisas de diversos parâmetros ópticos, incluindo absorvância, transmitância e refletância.

3.5 FTIR-NIR

Para estudos na região do infravermelho próximo (NIR), o Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) está equipado com o espectrofotômetro MPA FT-NIR da Bruker, como pode ser visto na Figura 3.6.

Este espectrofotômetro é notável por várias características. Primeiramente, ele incorpora uma esfera integradora, que coleta a radiação de maneira eficaz e proporciona medidas mais precisas. Além disso, o MPA FT-NIR possui dois detectores especializados para diferentes intervalos de comprimento de onda. O detector de Sulfeto de Chumbo



Figura 3.5: Espectrômetro UV-2550 da Shimadzu, com capacidade de operação em um intervalo espectral que vai de 190 nm a 1100 nm.



Figura 3.6: Espectrofotômetro MPA FT-NIR da Bruker, operando em um espectro de absorção óptica que vai de 780 nm até 2780 nm.

(PbS) é utilizado para a faixa espectral que varia de 780 nm a 2780 nm. Já o detector de Arsenieto de Gálio e Índio (InGaAs) é empregado para comprimentos de onda entre 650 nm e 1725 nm. Com uma resolução espectral de 2 cm^{-1} , o MPA FT-NIR é uma ferramenta de alta precisão para estudos ópticos em materiais diversos.

3.6 FTIR-MIR

No Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM), o espectrofotômetro VERTEX-70 FT-MIR da Bruker é o instrumento escolhido para investigações na região do infravermelho médio (MIR). Este equipamento, como mostrado na Figura 3.7, opera em uma



Figura 3.7: Espectrofotômetro VERTEX-70 FT-MIR da Bruker, abrangendo uma faixa de absorção óptica de 8000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Tabela 3.2: Intervalos de absorção óptica dos instrumentos disponíveis no LEM.

Equipamento	Faixa de Absorção
UV-2550	190 <i>nm</i> a 1100 <i>nm</i>
MPA	780 <i>nm</i> a 2780 <i>nm</i>
Vertex	8000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}

faixa espectral que vai de 8000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} e oferece uma alta resolução espectral de $0,1\text{ cm}^{-1}$.

Ao contrário do espectrômetro UV-2550 da Shimadzu, que é dedicado às regiões ultravioleta e visível, tanto o VERTEX-70 FT-MIR quanto o MPA FT-NIR empregam um interferômetro de Michelson. Este método de espectroscopia Fourier-Transform (FT) gera um interferograma que, após a aplicação da Transformada de Fourier, fornece o espectro desejado de transmitância e/ou absorbância.

A seleção do equipamento apropriado para medição da absorção óptica depende amplamente do conhecimento prévio sobre a amostra em estudo. Em cenários onde essa informação não está disponível ou é incerta, é recomendável conduzir testes preliminares em todos os três espectrômetros. No entanto, quando a região espectral de interesse é conhecida, a amostra pode ser diretamente avaliada no equipamento mais adequado. A Tabela 3.2 lista os intervalos de absorção óptica que podem ser estudados com os equipamentos disponíveis no LEM.

3.7 Fotoluminescência

A técnica da fotoluminescência, que envolve a emissão de luz após a absorção de radiação, tem uma história rica que remonta à descoberta da luminescência por Sir George Gabriel Stokes em 1852. Embora o fenômeno da luminescência tenha sido observado antes, foi Stokes que o descreveu cientificamente. Posteriormente, a descoberta do efeito fotoelétrico por Heinrich Hertz em 1888 acrescentou outra camada de entendimento, que foi seguida pela formalização da técnica de fotoluminescência por Eilhardt Wiedemann no mesmo ano (STOKES, 1852), (HERTZ, 1887).

Ao longo do século XX, a técnica de fotoluminescência sofreu transformações substanciais, especialmente com o advento de tecnologias de emissão estimulada, como os lasers. Estes avanços elevaram a fotoluminescência a um instrumento fundamental em diversas disciplinas científicas, incluindo a física de semicondutores, química de materiais e biofísica (SILFVAST, 2008).

Um dos aspectos cruciais da fotoluminescência é a sua sensibilidade à composição material. Em semicondutores, por exemplo, um fóton é absorvido, elevando os portadores de carga a um estado excitado acima da banda proibida. Este estado excitado é seguido por uma série de processos de relaxamento, incluindo a termalização, durante a qual a energia é redistribuída na forma de fônons, antes da eventual recombinação e emissão de um fóton (KIRA; JAHNKE; KOCH, 1999).

Vale ressaltar que a fotoluminescência é apenas um dos vários possíveis canais de relaxamento em um sistema excitado. Há outros mecanismos de decaimento, que podem ser radiativos ou não-radiativos, como a emissão de fônons e processos Auger.

A energia do fóton emitido em uma transição direta, onde o momento é conservado, pode ser calculada através da seguinte equação de Planck-Einstein:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (3.1)$$

Esta equação foi originalmente derivada de um dos trabalhos mais inovadores de Albert Einstein em 1905, que expandiu a teoria quântica da radiação de Max Planck. Aqui, h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz emitida, e E_2 e E_1 são os níveis

de energia inicial e final, respectivamente. Esta fórmula não apenas quantifica a energia do fóton emitido, mas também solidifica o conceito de que a luz é feita de partículas discretas, ou quanta, conhecidas como fótons, um conceito fundamental na física quântica (KLINGSHIRN, 2012).

3.8 Tempo de Vida

O estudo do tempo de vida de elétrons em estados excitados é crucial para entender o fenômeno da fotoluminescência, que é particularmente relevante em materiais como semicondutores, nanoestruturas e materiais dopados com íons de terras raras. Esta análise é fundamental tanto do ponto de vista teórico quanto para aplicações práticas em dispositivos optoeletrônicos (SILFVAST, 2008).

O tempo de vida (τ) em fotoluminescência se refere ao tempo médio necessário para que um portador de carga excitado (como um elétron ou um buraco) retorne ao seu estado de energia fundamental, emitindo um fóton. Este parâmetro é essencial para compreender a dinâmica de decaimento de estados excitados em um material e tem ampla aplicação em dispositivos como LEDs, lasers e detectores de fótons (SILFVAST, 2008).

Teoria do Tempo de Vida

Matematicamente, o tempo de vida é determinado pela taxa de decaimento (Γ) de estados excitados, conforme a equação:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma}$$

A dinâmica do decaimento dos portadores de carga excitados $N(t)$ em função do tempo t é descrita pela equação diferencial:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N(t)}{\tau}$$

que leva a uma solução exponencial decrescente:

$$N(t) = N(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Tempo de Vida Efetivo

Em sistemas reais, o tempo de vida efetivo (τ_{efetivo}) é influenciado por vários mecanismos de decaimento:

$$\frac{1}{\tau_{\text{efetivo}}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n}$$

Cada τ_i corresponde a um mecanismo de decaimento específico, como recombinação radiativa ou não radiativa.

Relação com Taxas de Recombinação e Eficiência de Emissão

O tempo de vida dos elétrons é diretamente relacionado às taxas de recombinação radiativa (γ_r) e não radiativa (γ_{nr}), expressas na fórmula:

$$\tau = \frac{1}{\gamma_{nr} + \gamma_r}$$

A eficiência quântica (η) do processo é então dada por:

$$\eta = \frac{\gamma_r}{\gamma_{nr} + \gamma_r}$$

A compreensão do tempo de vida dos elétrons é essencial para o desenvolvimento e a otimização de dispositivos optoeletrônicos, como LEDs de alta eficiência e detectores de fótons sensíveis. Além disso, o estudo do tempo de vida oferece *insights* sobre as propriedades intrínsecas dos materiais, como a presença de defeitos ou impurezas.

Para uma análise mais aprofundada, as obras de Kira, Jahnke e Koch (1999) em "*Quantum Theory of Secondary Emission in Optically Excited Semiconductor Quantum Wells*" e de Klingshirn (2012) em "*Semiconductor Optics*" são recursos valiosos que fornecem fundamentação teórica e prática essencial para este campo de estudo.

3.8.1 Montagem Luminescência e Tempo de Vida

O experimento para as medições de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo é configurado conforme o esquema apresentado na figura 3.8.

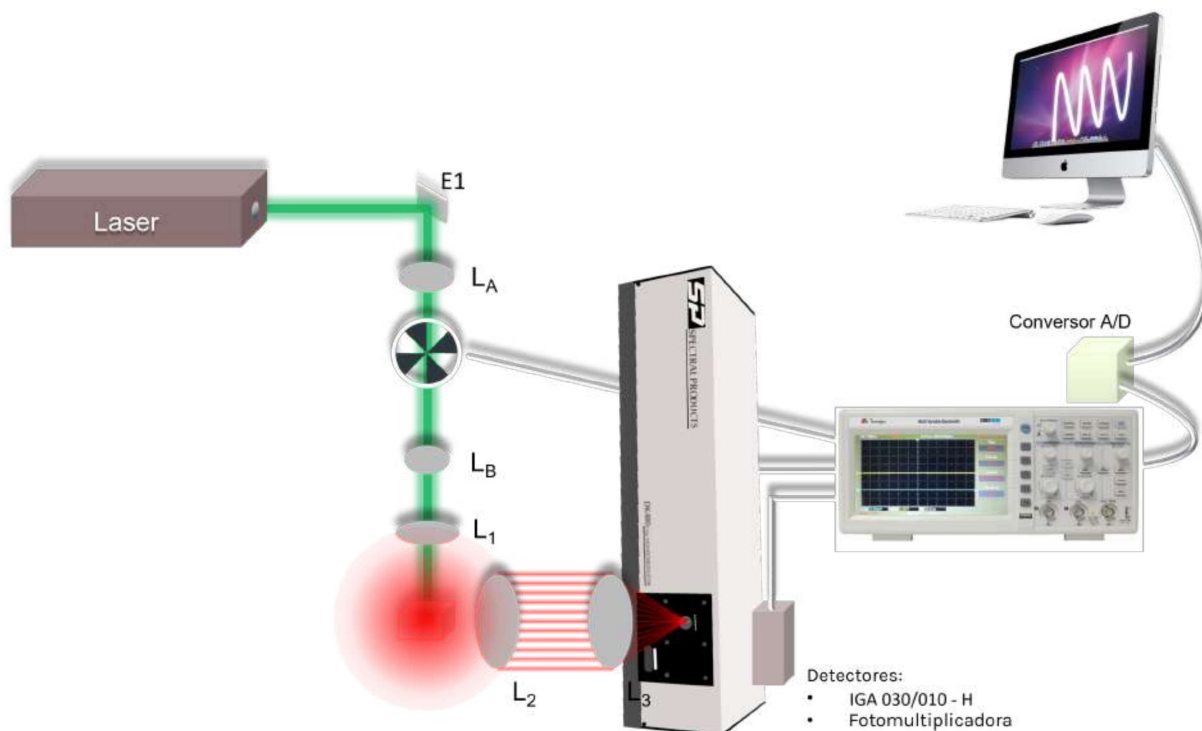


Figura 3.8: Desenho esquemático da montagem experimental para as técnicas de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo. Fonte: Criado pela própria autora.

A montagem conta com quatro lasers para a excitação das amostras, cada um com características específicas:

- **Laser de gás de He-Cd:** Opera com comprimento de onda de 325 nm, fabricado pela Kimmon, e possui uma potência de saída de 30 mW.
- **Laser semiconductor SC:** Este laser, fabricado por Beijing Diode Pumped Laser Technology, opera em 532 nm com uma potência de 1,3 W.
- **Laser semiconductor IZI:** Fabricado pela Power Technology, este laser opera em 808 nm com uma corrente variável entre 0 e 2000 mA.
- **Laser semiconductor padrão:** Opera em 980 nm e tem uma potência de 1,3 W.

Estes lasers são montados em uma mesa óptica fixa e sua seleção é feita ajustando a posição do espelho E1. No sistema óptico, cinco lentes (L_1 , L_2 , L_3 , L_A e L_B) estão posicionadas estrategicamente para focalizar a luz do laser na amostra e a luminescência na entrada do monocromador.

O monocromador utilizado é o modelo DK-480 da Spectral Products, um tipo Czerny-Turner com ajuste de fenda e três redes de difração, descritas abaixo:

- **Rede 1 (G1):** Com 600 linhas/mm, possui Blaze em 500 nm com eficiência relativa (R) de 80%. Sua região de atuação varia de 350 nm a 1300 nm, com $R > 30\%$.
- **Rede 2 (G2):** Também com 600 linhas/mm, tem Blaze em 1600 nm com $R = 93\%$. Sua região de atuação é de 950 nm a 3000 nm, com $R > 30\%$.
- **Rede 3 (G3):** Com uma densidade de 2400 linhas/mm, tem Blaze em 240 nm e $R = 70\%$. Sua região de atuação é de 180 nm a 680 nm, com $R > 30\%$.

O Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) dispõe de três diferentes detectores para esta montagem. Eles variam significativamente em suas características. Notavelmente, a relação entre as intensidades de resposta dos detectores IGA-030-H e IGA-010-H é da ordem de 10^{-14} , devido à diferença nas áreas ativas de cada detector. Além disso, o tempo de resposta do detector IGA-010-H é muito menor em comparação com o IGA-030-H, tornando-o mais apropriado para medidas de fotoluminescência resolvida no tempo. Ambos detectores mencionados anteriormente são utilizados para análise de emissão na região do IR (800 - 1700 nm). Quando é necessário analisar emissões e tempo de vida no visível, utiliza-se a a fotomultiplicadora do modelo: Spectral Products, atuando entre 185 nm e 1100 nm, de alta voltagem (HV) ajustável entre 0 V e 1000 V.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, o foco recai sobre a apresentação e análise dos resultados obtidos na pesquisa, que examina as propriedades ópticas de nanopartículas de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ em distintas configurações. Investigam-se as nanopartículas tanto em sua forma intrínseca quanto quando revestidas com uma camada de TiO_2 . A pesquisa aprofunda-se na compreensão do comportamento óptico em diferentes fases cristalinas: cúbica, hexagonal e uma composição mista das duas. O intuito é discernir qual estrutura cristalina oferece a maior eficiência óptica, visando potenciais aplicações em áreas como fotônica e fotocatalise.

As nanopartículas em estudo foram sintetizadas através do método de co-precipitação, conforme detalhado na seção 3.1. A síntese, bem como as análises estruturais e morfológicas, foram executadas na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), sob supervisão da coorientadora deste projeto, descrito na seção 3.2.

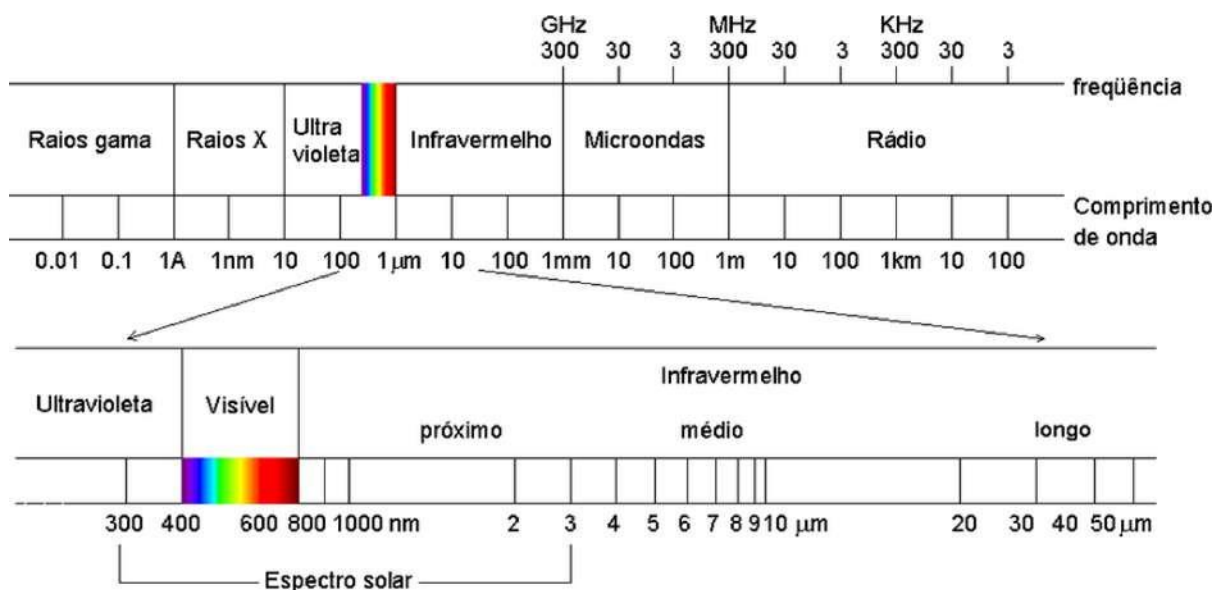


Figura 4.1: Espectro eletromagnético (FALCI, 2017).

A caracterização óptica foi realizada na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) pela autora. Esta etapa da investigação abrangeu uma extensa gama de regiões espectrais (figura 4.1), incluindo o Ultravioleta (Uv), Visível (Vis), Infravermelho (IR), Infravermelho Próximo (NIR) e Infravermelho Médio (MIR). O foco dessa caracterização consistiu em elucidar o mecanismo de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} , bem como

entender suas propriedades ópticas nos processos físicos de absorção e emissão, em diferentes comprimentos de onda. As análises são fundamentais para compreender como os íons interagem com a matriz cristalina, examinar o impacto da presença de citrato na modulação de fase e entender o papel da molécula de acetilacetato (acac) na transferência de carga para o semicondutor TiO_2 . Este conjunto abrangente de caracterizações fornece dados valiosos que são essenciais para otimizar o desenvolvimento do material e direcionamento de aplicações futuras.

4.1 Nomenclatura

No total, o grupo de pesquisa responsável produziu 11 pastilhas. Para simplificar a análise e interpretação dos resultados, essas pastilhas foram classificadas em cinco grupos distintos. A categorização baseou-se na estrutura cristalina das pastilhas, conforme detalhado na tabela 4.1. Este sistema de agrupamento foi desenvolvido para facilitar a compreensão das relações entre as propriedades estruturais e as performances ópticas observadas em cada conjunto de amostras.

Tabela 4.1: Descrição dos conjuntos de amostras submetidos à análise. A tabela fornece informações sobre a estrutura cristalina correspondente a cada amostra, além de incluir sua nomenclatura adotada e a composição química.

Conjunto	Estrutura Cristalina	Nomenclatura	Composição
1	Matriz	$NaYF_4$: Branco	$NaYF_4$
	Matriz	NUC : Yb	$NaYF_4$: Yb
	Matriz	NUC : Er	$NaYF_4$: Er
2	Cúbica	$g - Hnp$	$NaYF_4$: Er, Yb
	Cúbica	$Hnp - TiO_2$	$NaYF_4$: Er, Yb@ TiO_2
3	Cúbica e Hexagonal	Cnp	$NaYF_4$: Er, Yb
	Cúbica e Hexagonal	$Cnp - TiO_2$	$NaYF_4$: Er, Yb@ TiO_2
4	Cúbica e Hexagonal	NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)	$NaYF_4$: Er, Yb
	Cúbica e Hexagonal	NUC : Yb, Er(Ar, 500°)	$NaYF_4$: Er, Yb
	Cúbica e Hexagonal	NUC : Yb, Er(HT, 200°)	$NaYF_4$: Er, Yb
5	Hexagonal	$mPp12$	$NaYF_4$: Er, Yb

Na tabela 4.1, cinco conjuntos distintos de nanopartículas são classificados:

- **Conjunto 1:** Foca no comportamento intrínseco da matriz da nanopartícula. A amostra " $NaYF_4$: Branco" representa a matriz em sua forma pura, sem dopantes.

Amostras da matriz dopadas individualmente com itérbio (" $NUC : Yb$ ") e érbio (" $NUC : Er$ ") também foram sintetizadas para investigar a interação da matriz com cada íon de terra rara isoladamente.

- **Conjunto 2:** As estruturas cristalinas são totalmente cúbicas. A amostra " $g-Hnp$ " é composta apenas pelo núcleo ($NaYF_4 : Er, Yb$), enquanto " $Hnp - TiO_2$ " indica a configuração *core-shell*, com núcleo revestido de $TiO_2 - acac$.
- **Conjunto 3:** Abrange nanopartículas com estruturas cristalinas misturando fases cúbicas e hexagonais. " Cnp " denota o núcleo ($NaYF_4 : Er, Yb$) da nanopartícula, e " $Cnp - TiO_2$ " a variante *core-shell*. O diferencial é a introdução do citrato de sódio no primeiro passo da síntese, atuando como modulador de fase.
- **Conjunto 4:** Semelhante ao terceiro em termos de estruturas cristalinas, o conjunto 4 foca no núcleo das nanopartículas sob diferentes condições de síntese para favorecer a formação da fase hexagonal. " $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ " tem proporção ampliada de citrato, enquanto " $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ " foi tratada sob atmosfera de argônio a $500^\circ C$, e " $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ " passou por tratamento térmico a $200^\circ C$.
- **Conjunto 5:** Caracterizado por uma única nanopartícula de estrutura cristalina exclusivamente hexagonal, " $mPp12$ ". Diferente de " Cnp ", esta amostra utiliza polietilenoimino (PEI) em vez de citrato de sódio como modulador de fase.

Portanto, esses cinco conjuntos proporcionam uma visão abrangente sobre nanopartículas em diversas configurações de síntese e estruturas cristalinas, oferecendo *insights* sobre o comportamento de cada variante. O objetivo final é orientar a síntese em direção a materiais bem caracterizados e maximizar seu potencial óptico.

4.2 Análise térmica, estrutural e morfológica

Na figura 4.2 apresenta-se as curvas TGA e DSC das amostras como preparadas (pó) $g-Hnp$, Cnp e $Cnp - TiO_2$. A curva TGA da amostra $Cnp - TiO_2$ (Figura 4.2 (a)) apresenta dois estágios de perda de peso: o primeiro estágio de perda de massa (2,52%) ocorreu até $200^\circ C$ enquanto o segundo (2,55%) ocorreu entre 200 e $550^\circ C$. A perda de peso

observada a 135°C é atribuída à liberação de água adsorvida e decomposição de íons nitrato. A segunda perda de peso, observada a 240°C, pode estar relacionada à decomposição de moléculas de Acac interagindo com a superfície à base de TiO_2 de $NaYF_4 : Yb, Er$, bem como à decomposição de íons citrato (agente de cobertura).

As curvas DSC das amostras $g-Hnp$, Cnp e $Cnp-TiO_2$ na figura 4.2 (b) apresentam um pico exotérmico fraco em torno de 250°C associado à transição de fase cristalina entre a fase cúbica de baixa temperatura cineticamente estável ($\alpha - NaYF_4 : Yb, Er$) e a fase hexagonal termodinamicamente estável ($\beta - NaYF_4 : Yb, Er$). Além disso, a curva DSC da amostra $g-Hnp$ apresenta um pico endotérmico a 390°C, relacionado com a rápida eliminação da água e decomposição dos íons nitrato, sugerindo uma fraca interação entre as espécies adsorvidas na superfície e os cristais $NaYF_4 : Yb, Er$. O pico endotérmico a 695°C é designado como a transição de fase hexagonal para a fase cúbica de alta temperatura ($HT - NaYF_4 : Yb, Er$). Comportamento semelhante foi observado para a amostra Cnp .

A Figura 4.2 ilustra as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) das amostras $g-Hnp$, Cnp e $Cnp-TiO_2$ em sua forma preparada como pó. Na análise TGA da amostra $Cnp-TiO_2$ (Figura 4.2 (a)), observam-se dois estágios distintos de perda de massa: um de 2,52% até 200°C e outro de 2,55% entre 200 e 550°C. A redução de peso a 135°C é atribuída à liberação de água adsorvida e à decomposição de íons nitrato. A segunda perda de massa, registrada a 240°C, pode estar relacionada à decomposição de moléculas de Acac na superfície de TiO_2 de $NaYF_4 : Yb, Er$ e a íons citrato (agente de cobertura).

Nas curvas DSC (Figura 4.2 (b)), as amostras $g-Hnp$, Cnp e $Cnp-TiO_2$ apresentam um pico exotérmico próximo a 250°C, que é associado à transição de fase cristalina da fase cúbica de baixa temperatura ($\alpha - NaYF_4 : Yb, Er$) para a fase hexagonal estável ($\beta - NaYF_4 : Yb, Er$). Adicionalmente, a curva DSC da amostra $g-Hnp$ exibe um pico endotérmico a 390°C, indicativo da rápida eliminação de água e decomposição dos íons nitrato, sugerindo uma interação fraca entre as espécies adsorvidas e os cristais $NaYF_4 : Yb, Er$. Um pico endotérmico a 695°C é observado, correspondendo à transição de fase da hexagonal para a cúbica de alta temperatura ($HT - NaYF_4 : Yb, Er$), um

comportamento similar ao notado na amostra *Cnp*. Estes resultados fornecem informações valiosas sobre as transformações físicas e químicas que ocorrem nas amostras sob condições de aquecimento controlado.

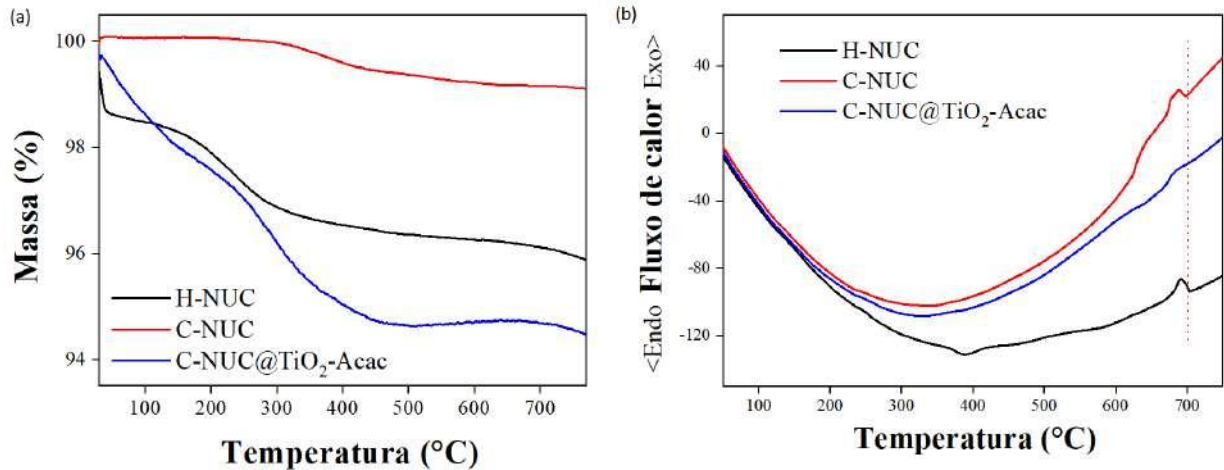


Figura 4.2: (a) e (b): Curvas de TGA-DSC respectivamente das amostras *H-NUC*, *C-NUC* e *C-NUC@TiO₂-Acac*.

Para identificar as fases cristalinas das partículas sintetizadas, foram realizadas análises de difração de raios-X de pó *in situ* (XRPD) nas amostras *g* – *Hnp* e *Cnp*. Os padrões de XRPD, obtidos nas temperaturas de 30, 300, 500 e 750°C, estão representados na Figura 4.3 em (a) e (b). Adicionalmente, os padrões de XRPD das amostras *H-NUC@TiO₂-Acac* e *Cnp – TiO₂*, capturados à temperatura ambiente, também são exibidos na mesma figura (Figura 4.3 em (a) e (b)) na curva em rosa. Estes dados são essenciais para entender as transformações estruturais que ocorrem nas amostras sob diferentes condições térmicas, fornecendo uma visão clara da evolução das fases cristalinas ao longo do aumento da temperatura.

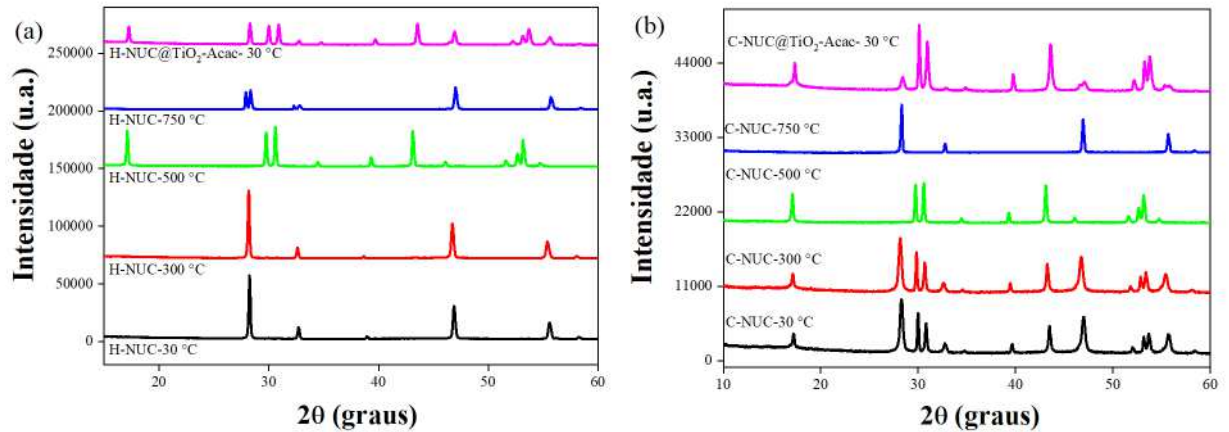


Figura 4.3: XRPD em 30,300, 500 e 750 ° C em (a) para as amostras com estruturas cúbicas e em (b) para as amostras predominantemente hexagonal.

A análise de difração de raios-X de pó *in situ* (XRPD) da amostra $g - Hnp$, conforme ilustrado na Figura 4.3 (a), revelou que o pó, como preparado, cristaliza no sistema cúbico. Não houve transição de fase até 300°C, mas a cristalização no sistema hexagonal ocorreu quando o pó foi aquecido até 500°C. A falta de um agente de cobertura durante a síntese pode favorecer a estabilização da fase cúbica, que é menos estável termodinamicamente em temperaturas mais baixas, em detrimento da estrutura hexagonal. A 750°C, o padrão de XRPD indica a cristalização da fase cúbica de alta temperatura.

Em contrapartida, os padrões de XRPD da amostra Cnp na Figura 4.3 (b) mostram, em temperatura ambiente e a 300°C, picos relacionados à mistura das fases cúbica ($\alpha - NaYF_4 : Yb, Er$) e hexagonal ($\beta - NaYF_4 : Yb, Er$). A 500°C, os picos de difração são correspondentes à fase hexagonal, enquanto que a 750°C, os picos indicam a fase cúbica de alta temperatura, $\alpha_{HT} - NaYF_4 : Yb, Er$.

A amostra $g - Hnp$ na Figura 4.3 (a) demonstra que a fase cúbica é formada na ausência de agentes orgânicos na síntese de $NaYF_4 : Yb, Er$. Os agentes orgânicos atuam modulando as taxas de difusão iônica e o crescimento cristalino, reduzindo-os, e, conseqüentemente, podem alterar o equilíbrio químico para favorecer a formação da fase cristalina mais estável termodinamicamente, neste caso, a fase $\beta - NaYF_4 : Yb, Er$.

Além disso, o tamanho e a morfologia das amostras $g - Hnp$, Cnp , $Cnp - TiO_2$ e $Hnp - TiO_2$ foram investigados por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM). Estas imagens são apresentadas na Figura 4.4, fornecendo uma visão detalhada da

morfologia das amostras.

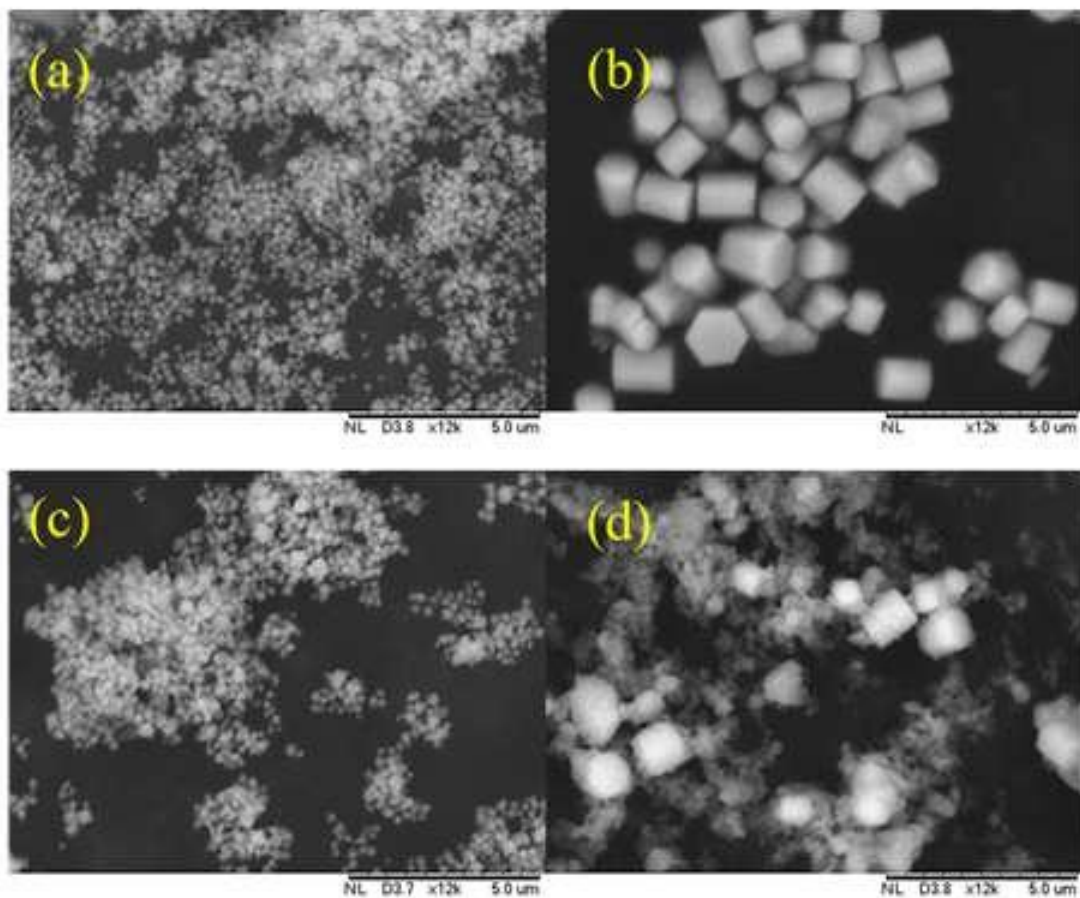


Figura 4.4: Imagens em (a) $g - Hnp$, (b) Cnp , (c) $Cnp - TiO_2$ e (d) $Hnp - TiO_2$.

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) da amostra $g - Hnp$, exibida na Figura 4.4 em (a), revela a formação de microcristais com formato cúbico e dispersão uniforme, com dimensões aproximadas de 100 nm. Por outro lado, a imagem SEM da amostra Cnp na Figura 4.4 em (b) ilustra a geração de micropartículas monodispersas em forma de bastonete, com seção hexagonal e diâmetro de superfície variando entre 0,6 e 0,9 μm . As amostras revestidas, apresentadas em (c) e (d), mantêm a morfologia básica, mas exibem alterações na rugosidade superficial. Esta observação indica a formação bem-sucedida das heteroestruturas $Cnp - TiO_2$ e $Hnp - TiO_2$, além de evidenciar um certo grau de aglomeração, provavelmente resultante da interação entre as moléculas de Acac adsorvidas nas superfícies das partículas.

Em conclusão, esta seção de análises SEM revela informações valiosas sobre a morfologia das partículas sintetizadas. A obtenção de microcristais cúbicos e micropartículas em forma de bastonete com distribuições monodispersas destaca a eficácia dos métodos de

síntese empregados. Além disso, a preservação da morfologia com alterações superficiais nas amostras revestidas aponta para a formação efetiva de heteroestruturas, um aspecto crucial para aplicações em nanotecnologia. Estas observações sublinham a importância do controle preciso das condições de síntese para alcançar as propriedades morfológicas desejadas nas nanopartículas, sendo um passo fundamental para o desenvolvimento de materiais avançados com aplicações específicas.

4.3 Absorção Óptica

Nesta seção, são apresentados os resultados e discussões pertinentes às medidas de absorção óptica nas regiões do ultravioleta (Uv), visível (Vis), infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR). Os instrumentos utilizados para realizar essas medições foram descritos nas seções 3.4, 3.5 e 3.6, englobando uma faixa espectral de 200 a 25.000 nm. Os dados são dispostos individualmente para cada região espectral e expressos em termos do coeficiente de absorção, calculado conforme a equação A.6, considerando as espessuras das amostras listadas na tabela 3.1. Para facilitar a análise, os resultados referentes aos cinco grupos de amostras, categorizados na tabela 4.1, são apresentados de forma individualizada, permitindo uma observação detalhada das mudanças nas intensidades das bandas de energia associadas aos íons Yb^{3+} e Er^{3+} .

4.3.1 Uv-Vis

O primeiro instrumento utilizado foi um espectrômetro da Shimadzu, ilustrado na figura 3.5 e com especificações detalhadas na seção 3.4. Este equipamento coletou dados espectrais no intervalo de 200 nm a 900 nm, com os espectros apresentados nas figuras 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

Conjunto 1

Os espectros das figuras 4.5 e 4.6 revelam a caracterização óptica da matriz cristalina de $NaYF_4$, um material comumente utilizado como hospedeiro para íons lantanídeos como Yb^{3+} e Er^{3+} , representando o conjunto 1 da tabela 4.1.

O espectro 4.5 mostra que a amostra $NaYF_4$: Branco, sem dopantes, é praticamente transparente nas regiões do ultravioleta, visível e início do infravermelho. Absorções significativas desta matriz ocorrem abaixo de 200 nm, atribuídas às transições eletrônicas dos átomos de flúor e ítrio que compõem a matriz (WANG; LIU, 2010).

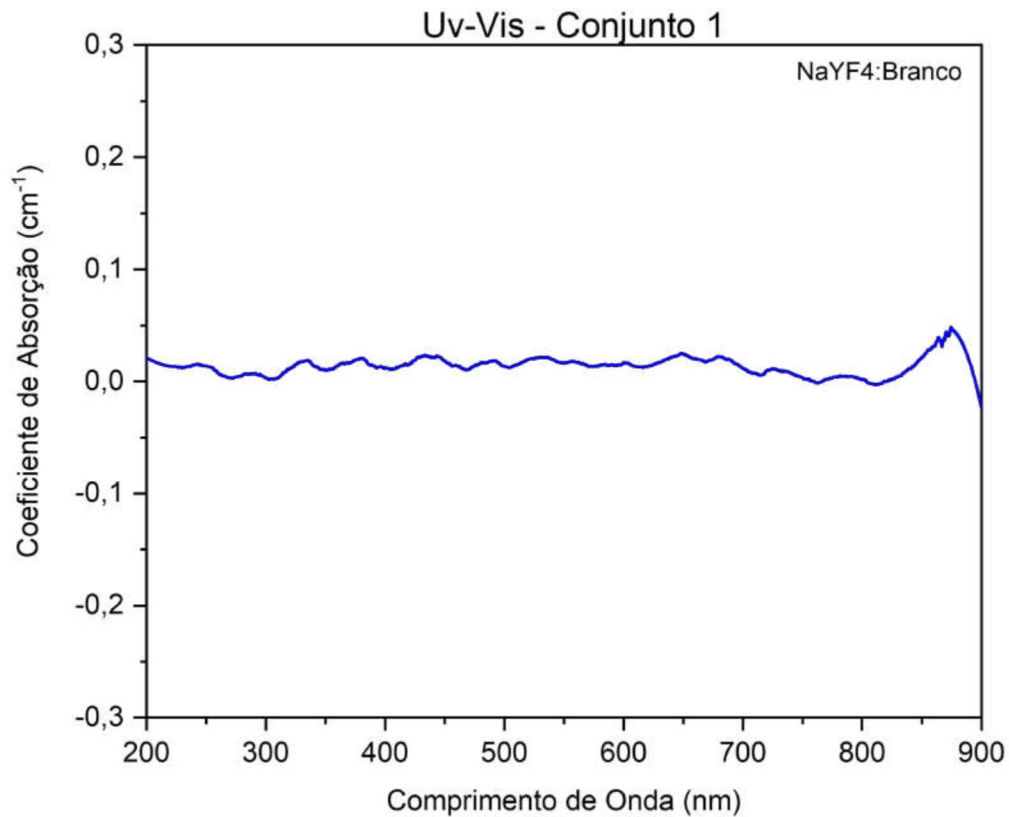


Figura 4.5: Espectro do coeficiente de absorção para a amostra $NaYF_4$: Branco do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.

No espectro da figura 4.6, duas curvas são apresentadas: uma representando a matriz dopada com Er^{3+} (curva em preto) e a outra com Yb^{3+} (curva em vermelho). Ambas as curvas exibem modificações nas características de absorção em comparação com a matriz não dopada, vista na figura 4.5. Em particular, a presença de Yb^{3+} induz absorções notáveis em torno de 980 nm no infravermelho próximo, uma região fora do espectro apresentado. Já o Er^{3+} exibe absorções nas suas regiões típicas, aproximadamente em 525 e 545 nm (${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 660 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 800 nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), como é evidente na curva em preto. Adicionalmente, a curva correspondente ao Er^{3+} mostra intensidades significativas entre 300 a 500 nm.

É importante destacar que, embora a matriz $NaYF_4$ seja transparente na região de 300 a 500 nm, modificações nas propriedades de absorção são observadas quando dopada com íons de terra rara. Diversas razões são apontadas na literatura científica para essas mudanças, incluindo:

- **Ambiente de Coordenação:** A matriz de $NaYF_4$ cria um ambiente de coordenação que pode influenciar as propriedades de absorção de Er^{3+} .
- **Interações de Campo Cristalino:** A estrutura cristalina da matriz gera um campo cristalino em torno dos íons de Er^{3+} , resultando em desdobramentos de nível de energia que alteram as características de absorção.
- **Interação com Outros Íons Dopantes:** A presença de íons como Yb^{3+} pode levar a processos de transferência de energia, afetando a absorção e emissão de Er^{3+} .
- **Solubilidade e Dispersão:** A solubilidade e dispersão das nanopartículas na matriz de $NaYF_4$ também podem impactar as propriedades ópticas.

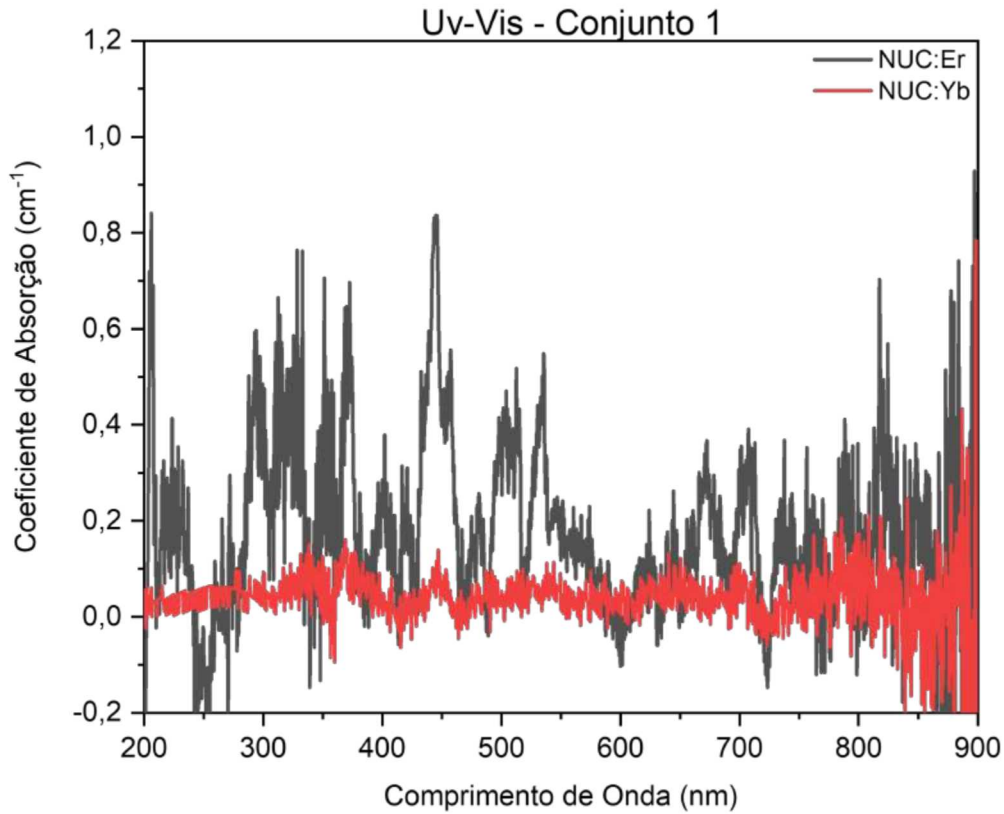


Figura 4.6: Espectros dos coeficiente de absorção para as amostras $NUC : Er$ (curva em preto) e $NUC : Yb$ (curva em vermelho) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.

Portanto, apesar da transparência da matriz $NaYF_4$ no domínio Uv-Vis, sua interação com íons dopantes como Er^{3+} afeta significativamente as propriedades de absorção do compósito. Este fenômeno é corroborado por outros estudos e espectros de diferentes regiões do espectro eletromagnético, sendo a justificativa apresentada amplamente aplicável para entender sinais como os observados entre 300 a 500 nm da curva em preto do espectro 4.6 (GUNASEELAN et al., 2018), (ZHOU et al., 2017).

Conjunto 2

No espectro apresentado na Figura 4.7, as curvas da região Uv-Vis correspondem ao conjunto 2 da tabela 4.1. As amostras $g - Hnp$ e $Hnp - TiO_2$ possuem estrutura cristalina totalmente cúbica. Adicionalmente, a amostra revestida com TiO_2 inclui uma molécula de acac, cujo objetivo é interagir eletronicamente com o semicondutor.

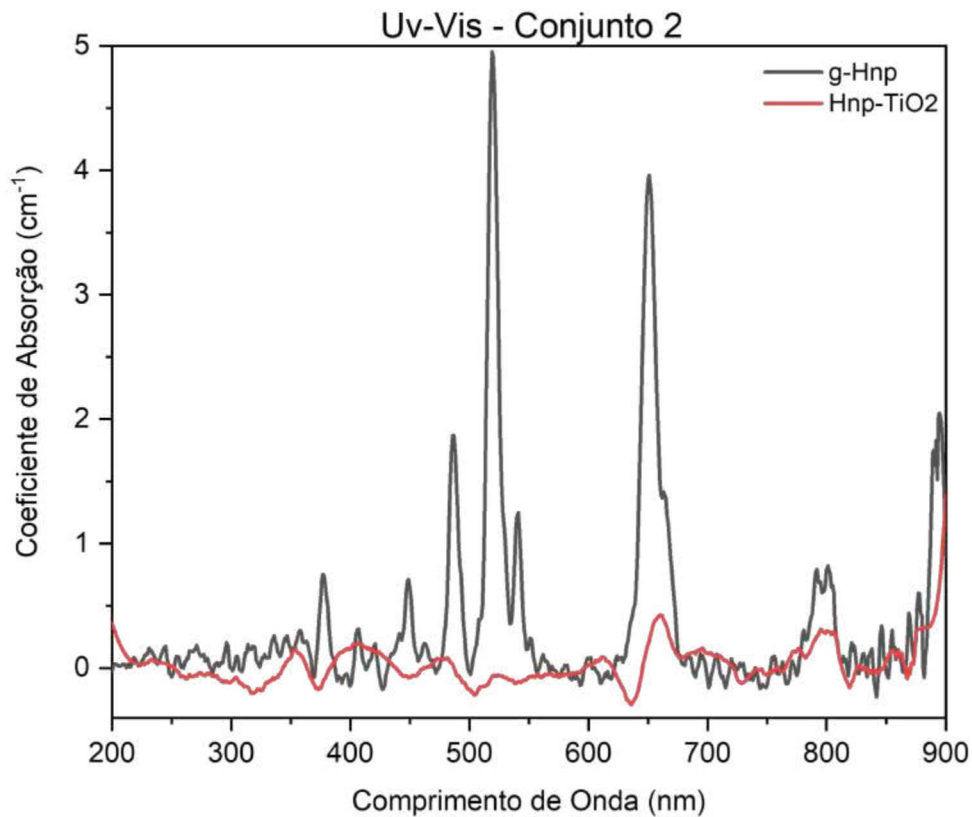


Figura 4.7: Espectros dos coeficientes de absorção para as amostras $g - Hnp$ (curva em preto) e $Hnp - TiO_2$ (curva em vermelho) do conjunto 2 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.

A absorção de luz da amostra $g - Hnp$, representada pela curva em preto da figura 4.7, ocorre em várias regiões do espectro óptico, especificamente em torno de 380, 450, 520, 660, 800 e 900 nm. Estes picos podem ser explicados por vários fatores, incluindo:

- **380 nm e 450 nm:** Transições eletrônicas de Er^{3+} entre os estados $^2H_{11/2}$ e $^4I_{15/2}$ ou $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$, respectivamente.
- **520 nm:** Transições eletrônicas do Er^{3+} do estado $^2H_{11/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$.
- **660 nm:** Absorção associada às transições eletrônicas do Er^{3+} entre o estado $^4F_{9/2}$ e o estado fundamental $^4I_{15/2}$.
- **800 nm e 900 nm:** Os íons Yb^{3+} funcionam como sensibilizadores para Er^{3+} , absorvendo energia e transferindo-a para Er^{3+} .

- **Interação com a Matriz:** A matriz de NaYF_4 influencia as propriedades de absorção dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} .

No espectro em vermelho da figura 4.7, observa-se a ausência de picos de absorção na amostra $\text{Hnp} - \text{TiO}_2$ em comparação com a amostra sem revestimento, devido a fatores como:

- **Roubo de Energia pelo TiO_2 :** O revestimento de TiO_2 pode capturar os fótons antes de serem absorvidos pelos íons Er^{3+} e Yb^{3+} .
- **Interação com Acetilacetato (acac):** A molécula de acac pode modificar as propriedades eletrônicas dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , afetando a absorção no espectro.
- **Efeitos de Interface:** As interações de interface entre NaYF_4 , TiO_2 e acac podem resultar em novos estados eletrônicos que influenciam a absorção de luz.

Conjunto 3

No espectro apresentado na Figura 4.8, as curvas da região Uv-Vis correspondem ao conjunto 3 da tabela 4.1. As amostras Cnp e $\text{Cnp} - \text{TiO}_2$ deste conjunto contêm citrato de sódio em sua composição, utilizado como modulador de fase para induzir uma estrutura cristalina hexagonal. Adicionalmente, a amostra revestida com TiO_2 incorpora uma molécula de acac para interação eletrônica com o semiconductor.

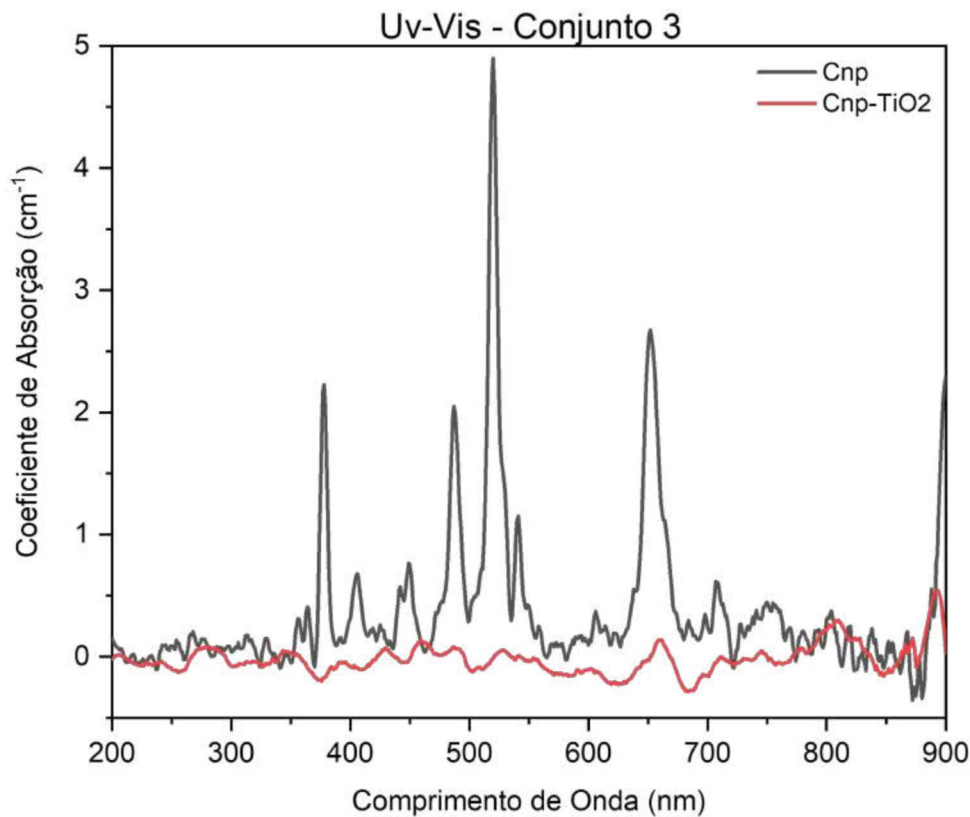


Figura 4.8: Espectros dos coeficientes de absorção para as amostras Cnp (curva em preto) e $Cnp - TiO_2$ (curva em vermelho) do conjunto 3 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.

A absorção de luz da amostra Cnp , com estrutura cristalina alterada pelo citrato de sódio, exibe propriedades distintas em comparação à amostra $g - Hnp$ do conjunto 2. O espectro em preto da figura 4.8 indica que a amostra Cnp absorve na faixa de 350 a 550 nm, com um pico mais intenso em torno de 520 nm. Esta absorção é atribuída às transições eletrônicas do íon Er^{3+} , especialmente entre os estados $^2H_{11/2}$ e $^4I_{15/2}$. Outra região de emissão, entre 640 e 680 nm com um pico em 650 nm, pode estar associada às transições do Er^{3+} entre o estado $^4F_{9/2}$ e o estado fundamental $^4I_{15/2}$.

Curiosamente, a amostra Cnp não exibe um pico de absorção em 800 nm, típico para o Yb^{3+} . Este fenômeno é atribuído ao efeito do citrato de sódio, que atua como modulador de fase e altera a estrutura cristalina, impactando assim as propriedades ópticas dos íons dopantes. A ausência dessas absorções sugere que o citrato de sódio pode influenciar significativamente a absorção de Yb^{3+} , potencialmente devido a alterações no ambiente de coordenação ou interações de campo cristalino.

Na curva em vermelho da figura 4.8, observa-se a amostra $Cnp - TiO_2$. A ausência de picos de absorção nesta amostra de $NaYF_4 : Er, Yb$ revestida com TiO_2 e acoplada com uma molécula de acetilacetato (acac) pode ser resultado de uma combinação de fatores, conforme ocorreu na amostra recoberta da figura 4.7. O revestimento de TiO_2 atua absorvendo fótons que seriam capturados pelos íons dopantes. Além disso, a presença do acac e o uso do citrato de sódio como modulador de fase alteram as propriedades eletrônicas e a estrutura cristalina dos íons dopantes, respectivamente.

Conjunto 4

No espectro mostrado na figura 4.9, as curvas da região Uv-Vis correspondem ao conjunto 4 da tabela 4.1. A distinção deste conjunto em relação ao anterior reside no fato de que as amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos para obter uma base majoritariamente hexagonal. A curva em azul refere-se à amostra $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$, que passou por tratamento hidrotérmico, mas sua estrutura ainda se manteve como uma mistura das fases cúbica e hexagonal. Em contraste, a amostra $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$, representada pela curva em vermelho, mostra um colapso da estrutura devido à baixa intensidade de absorção. Apesar de uma boa conversão de fase de cúbica para hexagonal, devido ao aumento significativo da concentração de citrato de sódio, a estrutura perdeu os valores de referência dos seus dopantes, e nenhum sinal foi observado.

Por fim, a curva em preto corresponde à amostra $NUC : Yb, Er(1 : 1,5)$, que foi preparada com uma concentração de citrato de sódio de 1:1,5 e ainda assim continuou com uma mistura de fases. Nota-se que a curva em preto apresenta uma intensidade menor quando comparada à amostra Cnp da figura 4.8, sugerindo que o aumento de citrato não teve um efeito significativo na preparação da amostra, ao invés disso, o sinal ficou ainda mais fraco.

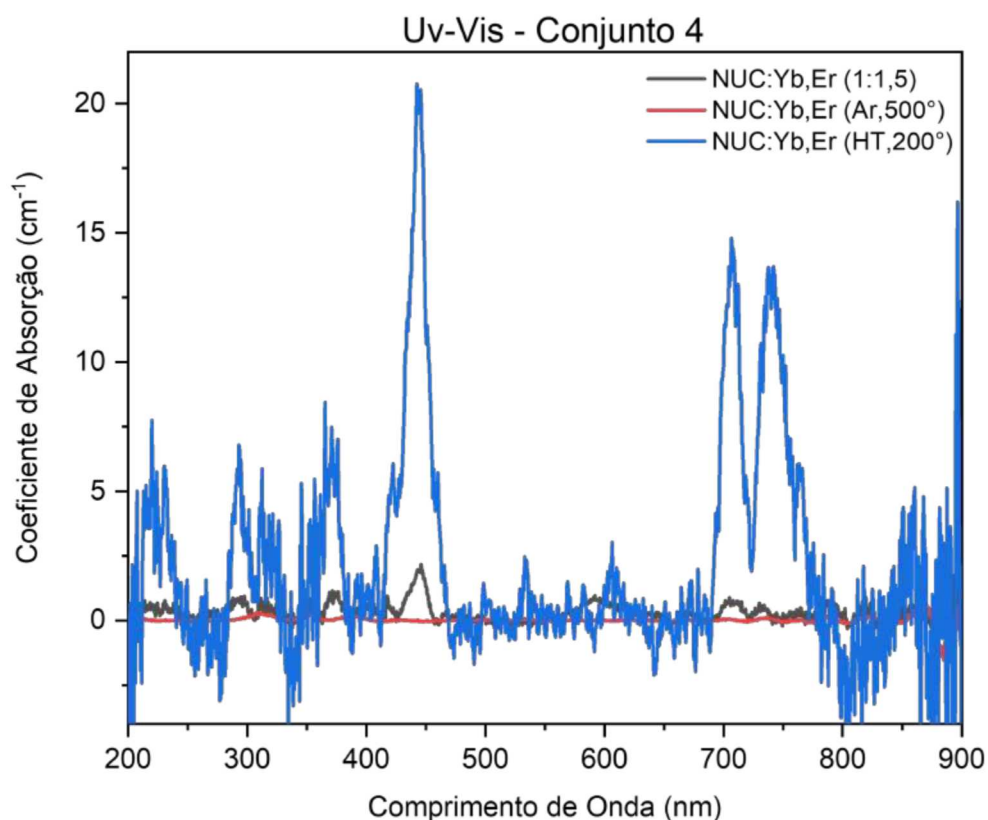


Figura 4.9: Espectros dos coeficientes de absorção para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.

Conjunto 5

No espectro apresentado na figura 4.10, as curvas da região Uv-Vis correspondem ao conjunto 5 da tabela 4.1. A amostra $mPp12$ possui uma estrutura cristalina totalmente hexagonal, diferenciando-se por utilizar o aditivo orgânico polietilenoimina (PEI) em sua composição, no lugar do citrato de sódio, atuando na modulação de fase.

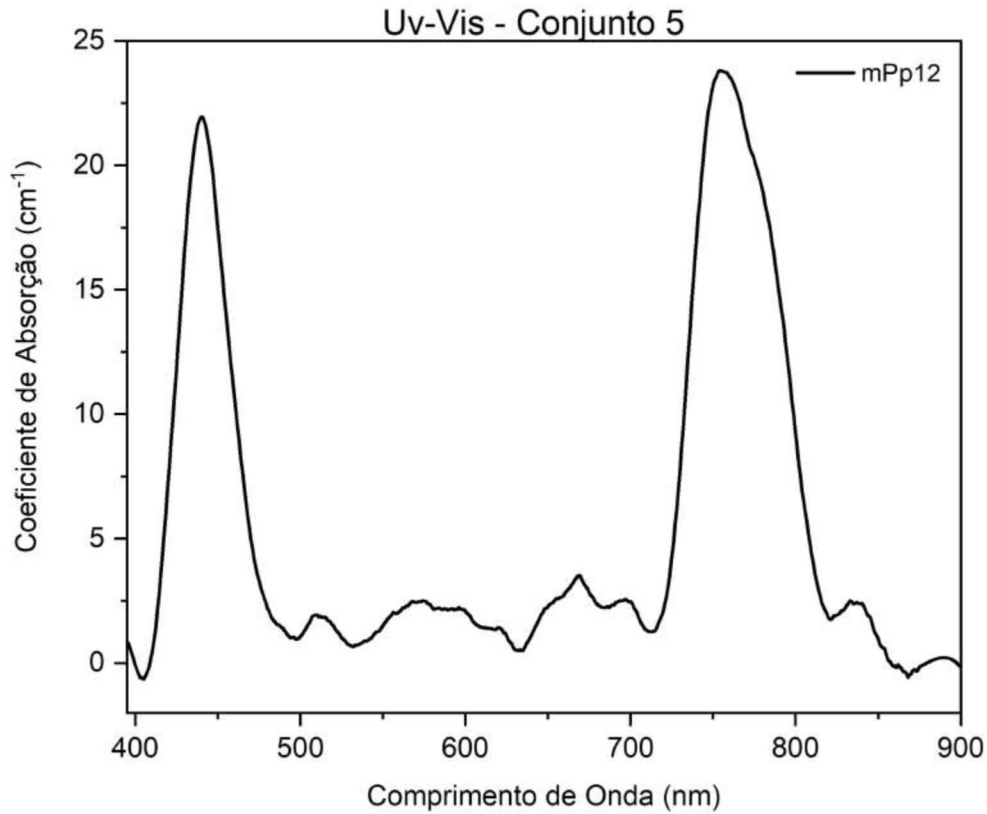


Figura 4.10: Espectro do coeficiente de absorção para a amostra *mPp12* (curva em preto) do conjunto 5 da tabela 4.1, na região do Uv-Vis.

A absorção da amostra *mPp12* na faixa de 400 a 500 nm e 700 a 800 nm é atribuída a várias transições eletrônicas dos íons de terras raras dopantes e às características do polietilenoimina (PEI). A análise de cada uma dessas regiões é a seguinte:

- **400 a 500 nm:**

- Transições de íons Érbio (Er^{3+}), como ${}^4F_{7/2,9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ocorrem nesta faixa.
- O PEI, sendo um polímero orgânico, pode apresentar características de absorção nesta região, dependendo de sua estrutura molecular e possíveis modificações.

- **700 a 800 nm:**

- A co-dopagem de Yb^{3+} com Er^{3+} pode levar a uma transferência de energia entre os dois íons, resultando em absorções secundárias.
- Transições de Er^{3+} , como ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, também são observadas neste intervalo.

4.3.2 NIR

Na continuação da análise espectral, utilizou-se o espectrômetro da Bruker, ilustrado na figura 3.6 e detalhado na seção 3.5. Este aparelho possibilitou a captura de dados na faixa de 4000 cm^{-1} a 12000 cm^{-1} . As figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 fornecem uma análise detalhada da absorção óptica nas regiões do infravermelho próximo (NIR).

Conjunto 1

Nos espectros da figura 4.11, as curvas da região NIR correspondem ao conjunto 1 da tabela 4.1.

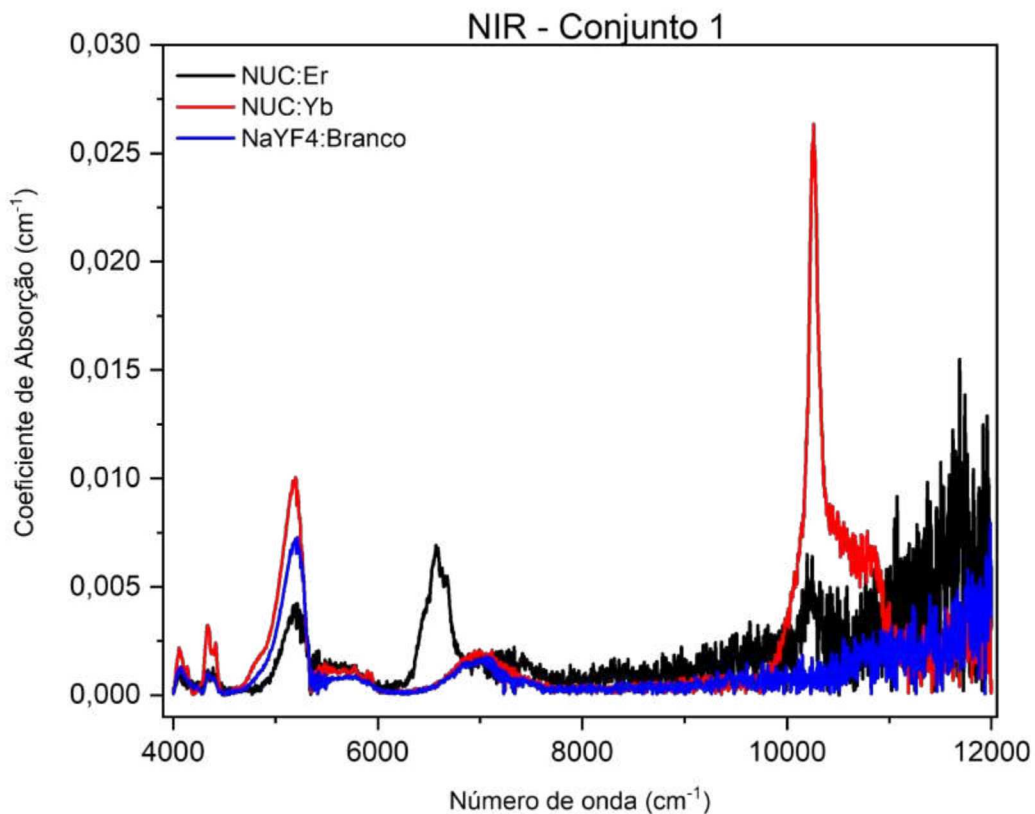


Figura 4.11: Espectros dos coeficientes de absorção para as amostras NaYF_4 : Branco (curva em azul), NUC:Er (curva em vermelho) e NUC:Yb (curva em preto) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho próximo (NIR).

A amostra NaYF_4 : Branco, sem dopantes, representada pela curva azul, exibe picos de absorção em 4065 , 4400 , 5200 , 5700 e 7000 cm^{-1} . O pico em 4065 cm^{-1} pode estar associado a modos vibracionais superficiais, enquanto o pico em 4400 cm^{-1} pode ser devido

a defeitos ou interações específicas na superfície das nanopartículas. Os picos em 5200 e 5700 cm^{-1} sugerem alterações dos modos vibracionais devido ao tamanho nanométrico. O pico em 7000 cm^{-1} é provavelmente relacionado a harmônicas ou combinações de modos vibracionais (CHANG et al., 2013).

A amostra dopada com Érbio ($NUC : Er$), representada pela curva preta, apresenta um pico em 4065 cm^{-1} , relacionado também a modos vibracionais superficiais. O pico em 4400 cm^{-1} indica mudanças sutis provocadas pela dopagem com Er. Os picos em 5200 e 5700 cm^{-1} podem ser influenciados pelo campo cristalino do Érbio, modificando os modos vibracionais. A emissão em 6560 cm^{-1} é uma manifestação da transição do Er nos estados $^2H_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$.

A amostra dopada com Itérbio ($NUC : Yb$), indicada pela curva vermelha, revela que os picos em 4065 e 4400 cm^{-1} estão em concordância com aqueles da matriz pura, demonstrando que os modos vibracionais superficiais não sofrem alterações significativas com a presença de Yb. Os picos em 5200 e 5700 cm^{-1} podem estar associados a mudanças dos modos vibracionais devido ao campo cristalino do Yb. O pico em 7000 cm^{-1} indica a presença de harmônicas ou combinações de modos vibracionais influenciadas pela dopagem com Yb. O pico em 10250 cm^{-1} é indicativo de transições eletrônicas do Yb na transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, ilustrando as alterações nas propriedades ópticas da matriz resultantes da dopagem (SUYVER et al., 2006).

Conjunto 2 e 3

Nos espectros apresentados na figura 4.12, as curvas da região NIR correspondem ao conjunto 2 e 3 da tabela 4.1.

A amostra $g-Hnp$, composta pelo núcleo $NaYF_4 : Er, Yb$ e representada pela curva preta, exhibe uma série de picos de absorção. O pico a 4100 cm^{-1} pode estar associado a modos vibracionais da matriz de $NaYF_4 : Branco$ conforme visto anteriormente. A intensificação da absorção em torno de 5170 cm^{-1} reflete a influência dos íons de Érbio e Itérbio, potencialmente modificando a assinatura vibracional do hospedeiro. A emissão em 6560 cm^{-1} corresponde à transição do Érbio (Er), e o pico em 10250 cm^{-1} reflete a transição eletrônica do Itérbio (Yb), ambos indicando mudanças ópticas devido à dopagem

(SUYVER et al., 2006).

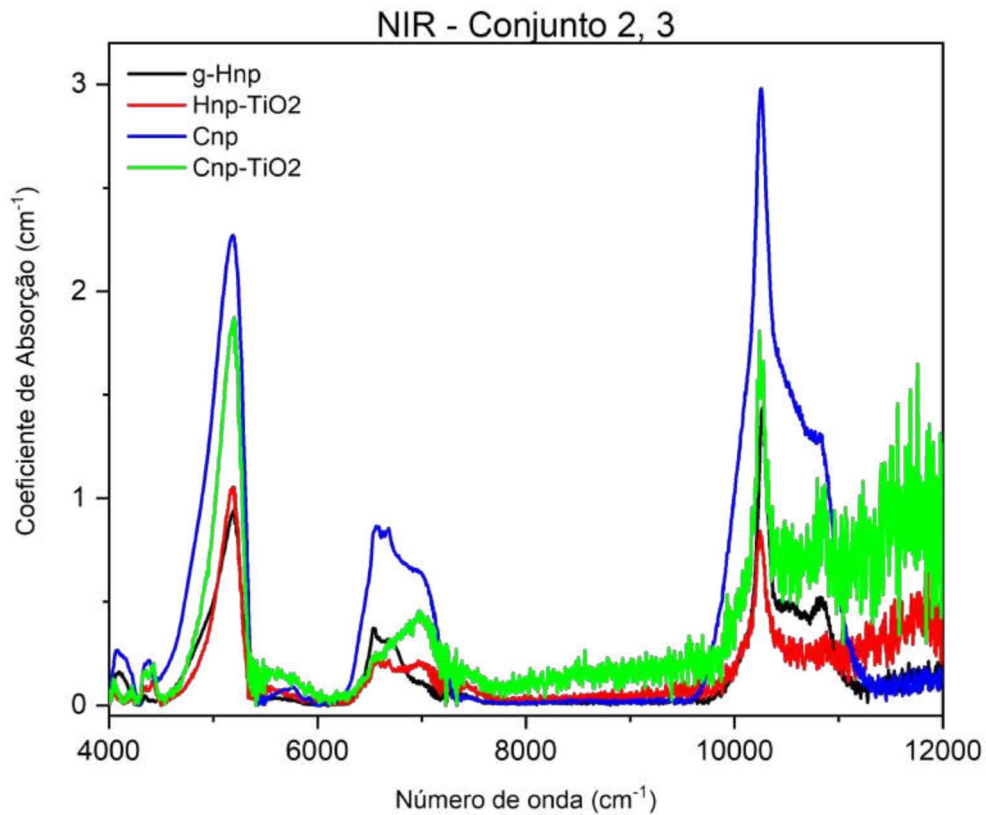


Figura 4.12: Espectros dos coeficientes de absorção para as amostras do conjunto 2: $g - Hnp$ (curva em preto) e $Hnp - TiO_2$ (curva em vermelho), do conjunto 3: Cnp (curva em azul) e $Cnp - TiO_2$ (curva em verde) da tabela 4.1, na região do infravermelho próximo (NIR).

Na amostra $Hnp - TiO_2$, que possui uma configuração *core-shell* revestida por $TiO_2 - acac$, representada pela curva vermelha, nota-se a ausência de uma emissão notável em 4100 cm^{-1} , o que pode ser atribuído às alterações nas propriedades de absorção ocasionadas pelo revestimento de TiO_2 . O pico em 4400 cm^{-1} sugere a preservação das características estruturais da matriz $NaYF_4$ apesar do revestimento. Em relação às demais emissões, estas apresentam um padrão similar à amostra não revestida, mas com uma diminuição nas intensidades das emissões do Érbio em 6560 cm^{-1} e do Itérbio em 10250 cm^{-1} . Tal redução é provavelmente associada à presença do revestimento de TiO_2 , que pode influenciar a interação luz-matéria, alterando os mecanismos de transferência de energia entre os íons de terras raras e a matriz hospedeira e, por conseguinte, as eficiências de emissão. Essas alterações são consistentes com o impacto de interfaces e camadas de

passivação no comportamento óptico de nanopartículas dopadas.

Nas amostras Cnp e $Cnp - TiO_2$, representadas pelas curvas em azul e verde, respectivamente, as regiões de absorção são semelhantes às observadas nas amostras das curvas preta e vermelha. Contudo, devido à estrutura interna mista de fases cúbica e hexagonal, espera-se que a amostra Cnp sem revestimento apresente, de forma geral, uma intensidade de absorção aumentada, sobretudo nas regiões correspondentes às transições dos íons Érbio (Er) e Itérbio (Yb). Essa expectativa é confirmada pelas intensidades observadas em 6560 cm^{-1} e 10250 cm^{-1} . Da mesma forma, na amostra $Cnp - TiO_2$, observa-se uma diminuição na intensidade das emissões, semelhante ao comportamento da amostra $Hnp - TiO_2$, o que pode ser atribuído ao revestimento de TiO_2 . Tal redução pode ser consequência da modificação das interações entre os íons dopantes e a matriz, bem como da influência do revestimento na eficiência de transferência de energia luminescente, ilustrando o impacto significativo das camadas de revestimento nas propriedades ópticas de nanomateriais dopados (VUONG et al., 2023).

Conjunto 4

Nos espectros mostrados na figura 4.13, as curvas da região NIR correspondem ao conjunto 4 da tabela 4.1.

- **Amostra NUC : Yb, Er(1 : 1, 5):**
 - **5200 cm^{-1} :** Associado às transições do íon Er^{3+} para os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$.
 - **6500 cm^{-1} :** Reflete as transições $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} .
 - **10250 cm^{-1} :** Corresponde à transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} .
- **Amostra NUC : Yb, Er(Ar, 500°):**
 - **4065 cm^{-1} :** Pode refletir os modos vibracionais da matriz ou vibrações de rede modificadas pelos íons dopantes.
 - **4400 cm^{-1} :** Indica defeitos estruturais ou modos vibracionais de superfície.
 - **5200 cm^{-1} :** Associado às transições do Er^{3+} .

- **7070 cm^{-1}** : Pode estar relacionado a transições eletrônicas de Er^{3+} ou a combinações de modos vibracionais.
 - **10250 cm^{-1}** : Transição de Yb^{3+} , indicando transferência de energia para Er^{3+} .
- **Amostra NUC : Yb, Er(HT, 200°)**:
 - **6550 cm^{-1}** : Variação das transições $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} devido ao tratamento térmico.
 - **10250 cm^{-1}** : Maior intensidade na absorção da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} , sugerindo maior eficiência (BASTOS et al., 2022).

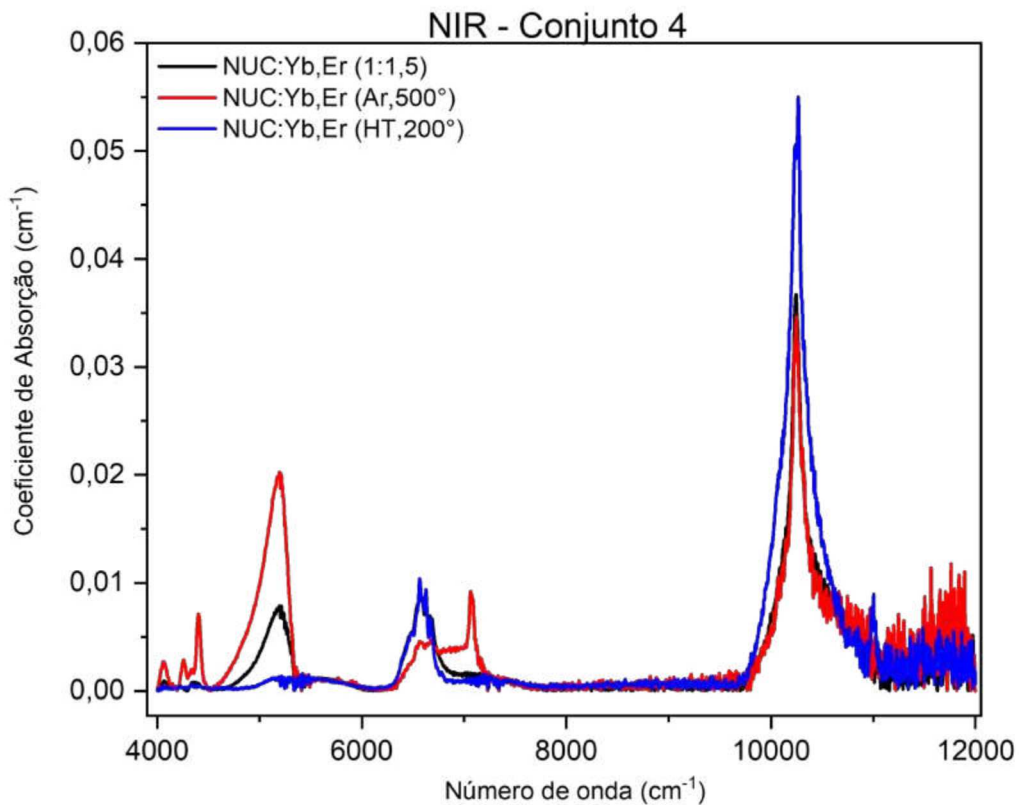


Figura 4.13: Espectros dos coeficiente de absorção para as amostras $\text{NUC} : \text{Yb}, \text{Er}(1 : 1, 5)$ (curva em preto), $\text{NUC} : \text{Yb}, \text{Er}(\text{Ar}, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $\text{NUC} : \text{Yb}, \text{Er}(\text{HT}, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do infravermelho próximo (NIR).

Conjunto 5

No espectro mostrado na figura 4.14, a curva da região NIR corresponde ao conjunto 5 da tabela 4.1.

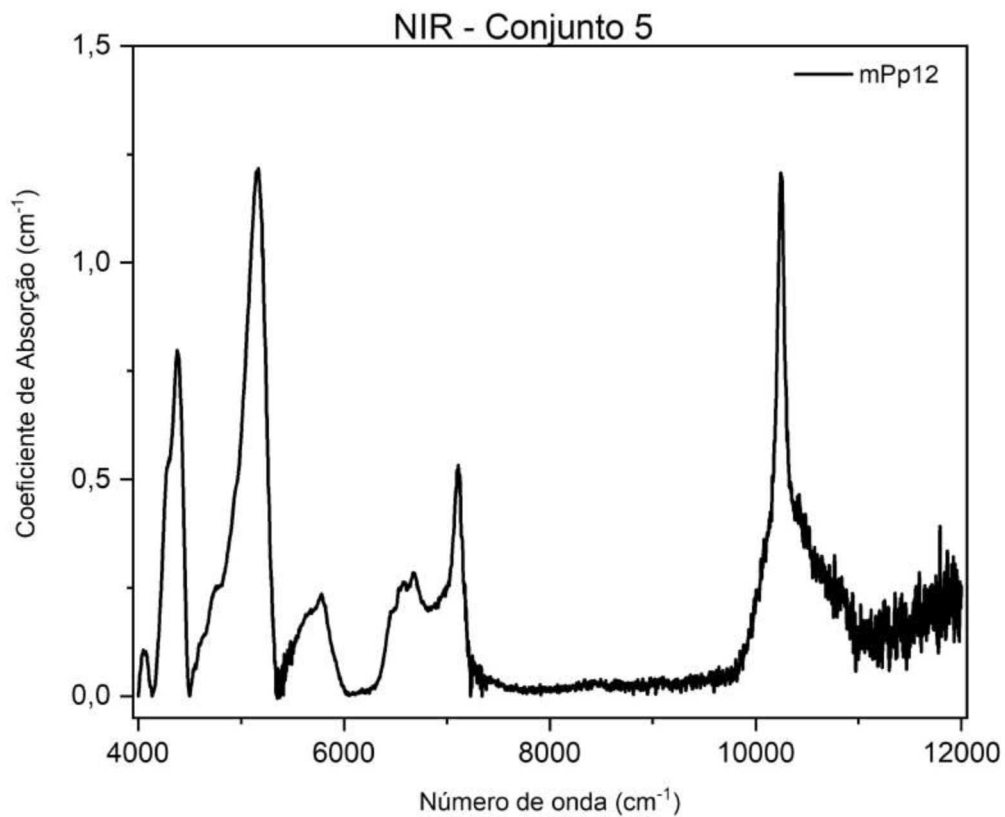


Figura 4.14: Espectro do coeficiente de absorção para a amostra *mPp12* (curva em preto) do conjunto 5 da tabela 4.1, na região do infravermelho próximo (NIR).

Para a amostra *mPp12*, que apresenta uma estrutura cristalina exclusivamente hexagonal e utiliza polietilenoimino (PEI) em vez de citrato de sódio como modulador de fase, as absorções significativas podem ser interpretadas da seguinte maneira:

- **Amostra *mPp12*:**

- **4065 cm^{-1} :** Este pico pode refletir modos vibracionais intrínsecos da matriz NaYF_4 ou a interação dos modos vibracionais com os íons dopantes.
- **4400 cm^{-1} :** A maior intensidade neste pico em comparação com as outras amostras pode indicar uma presença mais significativa de defeitos superficiais ou interações específicas da superfície devido ao uso de PEI.
- **5200 cm^{-1} :** Associado às transições eletrônicas do íon Er^{3+} , este pico pode ser influenciado pela matriz hexagonal e pelo ambiente químico modificado pelo PEI.

- **5700 cm^{-1}** : Embora fraco, esse pico sugere uma interação mínima na região, possivelmente uma característica da matriz que é menos afetada pelo PEI.
- **6700 cm^{-1}** : Reflete as transições ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} .
- **7200 cm^{-1}** : Pode ser resultado de harmônicas ou combinações de modos vibracionais, agora distintamente alterados pela presença do PEI na síntese.
- **10250 cm^{-1}** : Corresponde à transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} (VUONG et al., 2023).

4.3.3 MIR

O espectros de absorção das figuras 4.15 e 4.16, mostram o sinal das amostras para a região do infravermelho médio (MIR), realizado no espectrômetro apresentado na figura 3.7.

Conjunto 1

A análise técnica dos espectros do Conjunto 1 apresentados na figura 4.15, revela uma concordância com os efeitos típicos em materiais dopados com íons de terras raras observados em estudos espectroscópicos. Uma interpretação mais refinada, no entanto, poderia ser alcançada considerando aspectos adicionais: a absorção em 2300 cm^{-1} , geralmente atribuída ao CO_2 ambiental, mostra uma atenuação na intensidade nas amostras dopadas. Isso não só pode ser explicado pela densidade eletrônica aumentada devido à presença dos íons dopantes, mas também pela alteração da química da superfície que pode promover uma adsorção mais forte de CO_2 ou facilitar reações na superfície, potencialmente formando carbonatos ou outros compostos (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

A incorporação de íons como Er^{3+} e Yb^{3+} provoca mudanças na estrutura eletrônica da matriz hospedeira, influenciando suas propriedades ópticas. Essas alterações podem afetar a polarizabilidade do material e, conseqüentemente, como ele interage com as moléculas de CO_2 , levando a variações nas intensidades de absorção registradas. Além disso, a presença de íons de terras raras pode induzir defeitos ou criar sítios de adsorção na matriz de fluoreto, servindo como locais para a adsorção de CO_2 e modificando a

energia de superfície, o que, por sua vez, poderia influenciar a absorção e a dissociação de moléculas de CO_2 .

É evidente que há uma distinção entre amostras dopadas e não dopadas; amostras que não são dopadas ou que são dopadas com íons que não modificam a densidade eletrônica ou as propriedades de superfície de forma significativa tendem a não apresentar a mesma redução na intensidade do pico de CO_2 . Isso indica que a presença de determinados íons de terras raras afeta diretamente a reatividade do material em relação ao CO_2 ambiental.

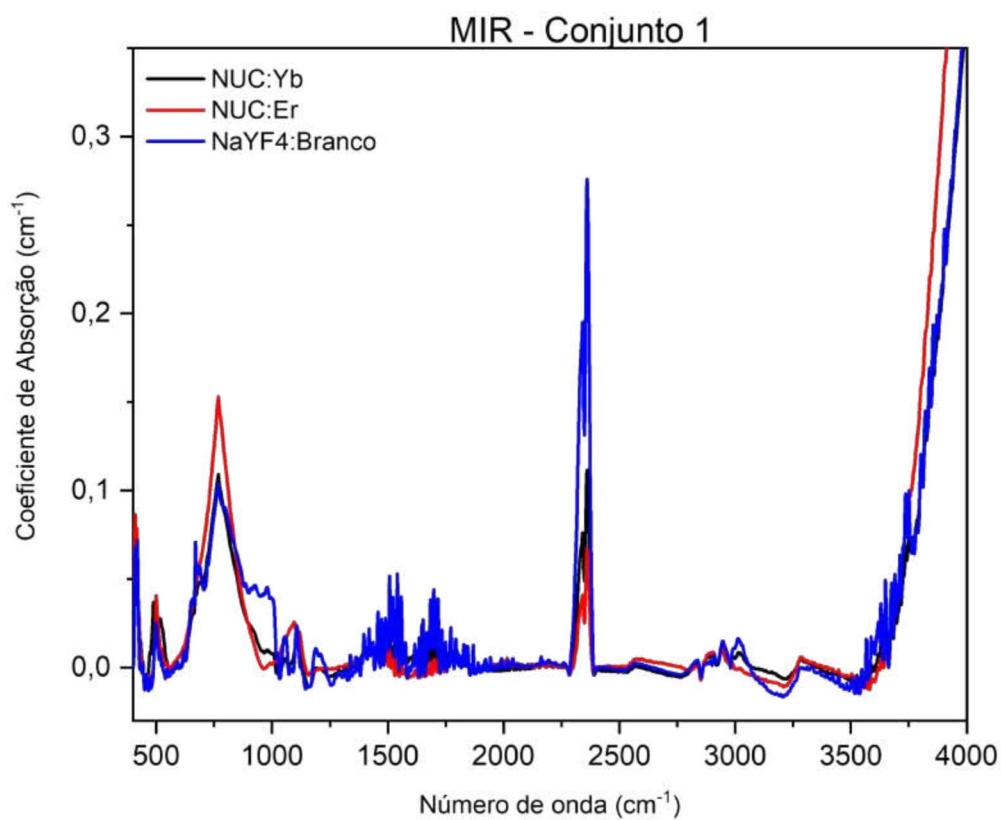


Figura 4.15: Espectros do coeficiente de absorção para as amostras $NaYF_4$: Branco (curva em azul), NUC : Er (curva em vermelho) e NUC : Yb (curva em preto) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho médio (MIR)).

Conjunto 2, 3, 4 e 5

A análise dos espectros na região do infravermelho médio (MIR), apresentada na figura 4.16, engloba os conjuntos 2, 3, 4 e 5 e destaca as características vibracionais intrínsecas à matriz hospedeira, $NaYF_4$. Nesta faixa espectral de 500 a 4000 cm^{-1} , as amostras de todos os conjuntos exibem padrões de absorção semelhantes tanto em

localização quanto em forma, diferindo primariamente na intensidade dos picos. Isso sugere que as variações observadas no coeficiente de absorção são influenciadas pela estrutura cristalina da matriz, densidade e orientação dos cristais, bem como pela presença de defeitos e impurezas, em vez de modificações substanciais promovidas pelos íons dopantes Er e Yb ou pelos compostos adicionais como TiO_2 e Acac.

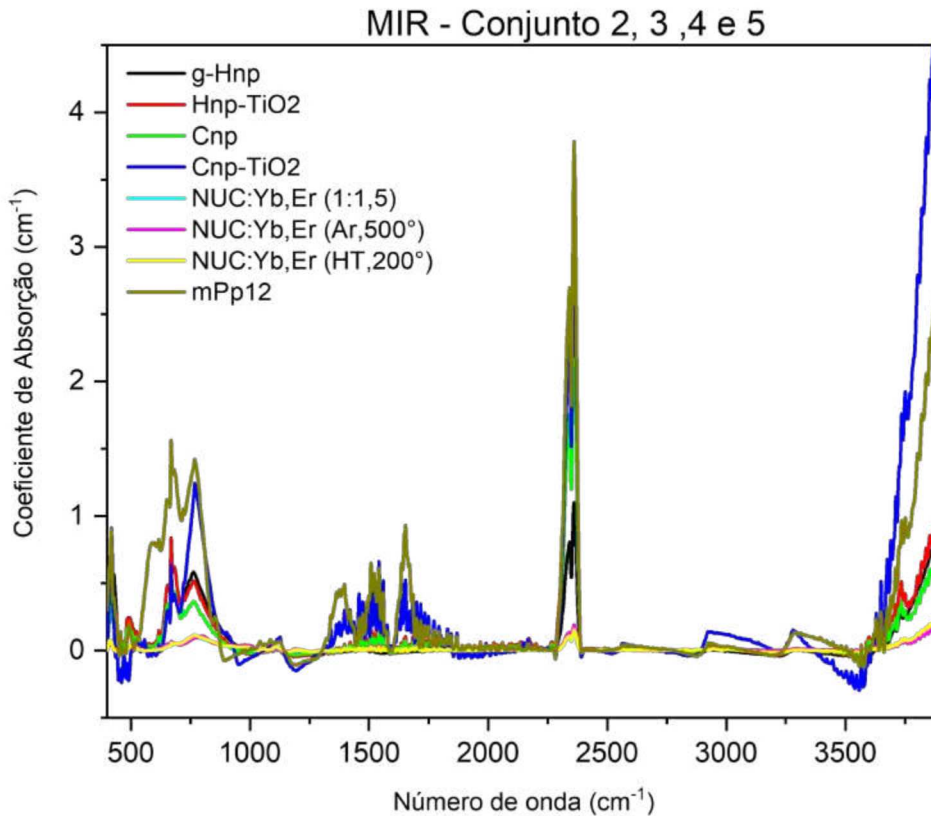


Figura 4.16: Espectros dos coeficiente de absorção para as amostras $g - Hnp$ (curva em preto) e $Hnp - TiO_2$ (curva em vermelho) do conjunto 2. Para as amostras Cnp (curva em verde) e $Cnp - TiO_2$ (curva em azul) do conjunto 3. Para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em azul claro), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em rosa) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em amarelo) do conjunto 4. E por fim a amostra $mPp12$ (curva em marrom) do conjunto 5, da tabela 4.1, na região do infravermelho médio (MIR)).

Esses resultados unificados reforçam a compreensão de que a matriz desempenha o papel principal nas propriedades vibracionais observadas nos espectros MIR, com os íons dopantes e revestimentos impactando apenas marginalmente nessas características específicas.

Então temos que as bandas absorvidas em 4.16, podem ser associadas às seguintes possíveis origens:

- **500 a 1000 cm^{-1} :**
 - Estas bandas podem estar associadas aos modos vibracionais dos íons flúor, bem como aos modos vibracionais relacionados a deformações e estiramentos das ligações na estrutura do NaYF_4 .
 - Também podem indicar modos vibracionais relacionados à presença de grupos ou impurezas introduzidos durante o método de co-precipitação.

- **1250 a 2000 cm^{-1} :**
 - Esta região é comumente associada às vibrações de estiramento de ligações C-H, caso haja resíduos orgânicos na amostra.
 - No entanto, pode também estar relacionada a outros modos vibracionais da estrutura do NaYF_4 ou a impurezas.

- **Pico intenso em 2300 cm^{-1} :**
 - Esta banda é típica das vibrações de estiramento do gás carbônico (CO_2). Isso sugere que a amostra pode ter absorvido CO_2 do ambiente.

- **Leve intensidade centrada em 3000 e 3250 cm^{-1} :**
 - Estas bandas são típicas das vibrações de estiramento de ligações O-H (geralmente em torno de 3200-3500 cm^{-1}) e C-H (aproximadamente 2800-3000 cm^{-1}).
 - A presença dessas bandas pode indicar a presença de água ou grupos hidroxila na superfície da amostra ou resíduos orgânicos, respectivamente.

(ZHAO et al., 2008), (YANG et al., 2016b), (ZENG et al., 2005)

4.4 Fotoluminescência IR

Os resultados obtidos nas medições de fotoluminescência serão apresentados a seguir. Para a realização desta técnica, utilizaram-se lasers de 532, 808 e 980 nm como fontes de excitação das amostras em estudo, conforme descrito na figura 3.8. Estes lasers foram

escolhidos por cobrirem as principais absorções ópticas nas regiões do Uv-Vis e NIR, observadas nas medições do coeficiente de absorção. Embora as emissões dos íons de Érbio (Er) e Itérbio (Yb) sejam reconhecidas na literatura, conforme discutido nas seções 2.3.1, 2.3.3 e 2.4.1, o propósito dessas medições é validar essas emissões, comparar as intensidades entre as diferentes amostras sintetizadas e investigar o comportamento da transferência de energia entre os íons e a matriz hospedeira. Além disso, analisa-se como essa transferência de energia é afetada nos conjuntos 2 e 3 após o revestimento com dióxido de titânio (TiO_2) e a molécula de acac, observando-se os efeitos desses revestimentos na eficiência luminescente.

No conjunto 4, examina-se o impacto de diferentes tratamentos térmicos na intensidade de emissão. Enquanto isso, no conjunto 5, avalia-se a emissão de uma amostra com estrutura cristalina integralmente hexagonal. Esta técnica é empregada com o intuito de entender como a morfologia das nanopartículas, seja cúbica ou hexagonal, e a presença ou ausência de revestimento influenciam a intensidade da fotoluminescência. Essas análises são fundamentais para elucidar o papel da morfologia e composição no comportamento óptico das nanopartículas.

A configuração das amostras para essas medições envolveu a acomodação das pastilhas em um suporte, como ilustrado na figura 4.17. Este arranjo assegura que as amostras sejam posicionadas de maneira adequada para a excitação e detecção precisas das emissões luminescentes, permitindo uma análise detalhada e comparativa do comportamento óptico das diferentes composições e tratamentos das nanopartículas.

Para otimizar a captação da luz emitida pela amostra, ilustrada na figura 4.18, a pastilha foi posicionada verticalmente em um ângulo de 90° em relação ao plano da mesa óptica. Além disso, estabeleceu-se um ângulo de 45° entre o feixe do laser incidente e as lentes focalizadoras (L2 e L3), localizadas na entrada do monocromador. Essa configuração é detalhada no *setup* apresentado na figura 3.8. Este arranjo angular específico foi escolhido para garantir que a luz emitida pela amostra fosse eficientemente captada e direcionada para o sistema de detecção. O ângulo de 45° entre o laser e as lentes ajuda a maximizar a interação entre o feixe de excitação e a amostra, enquanto o posicionamento vertical da pastilha permite uma melhor captação da luz emitida, minimizando as perdas e melhorando

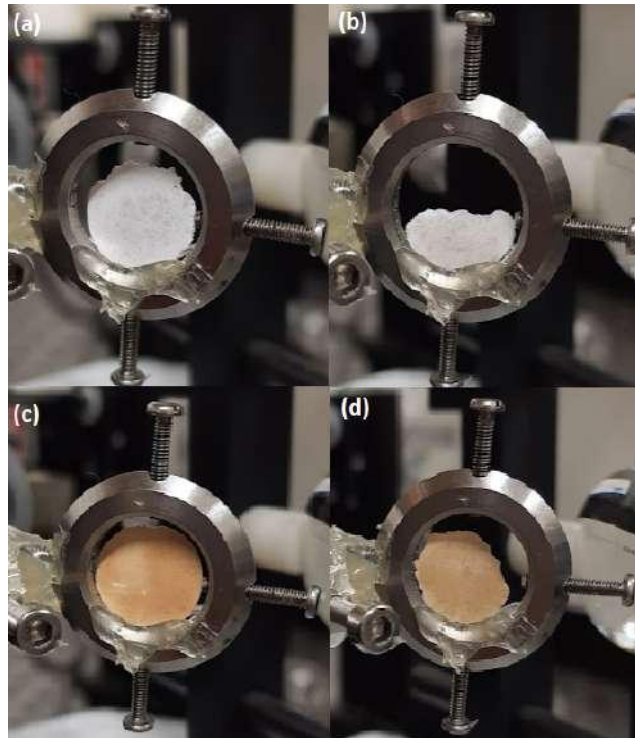


Figura 4.17: Foto da pastilha no porta amostra. As amostras apresentadas em (a) e (c) correspondem ao conjunto 2, $g - Hnp$ e $Hnp - TiO_2$, respectivamente. Já as amostras apresentadas em (b) e (d) correspondem ao conjunto 3, Cnp e $Cnp - TiO_2$, respectivamente.

a precisão e a eficiência da medição de fotoluminescência.

Foram realizados testes iniciais para avaliar a homogeneidade da emissão luminosa das pastilhas, através da análise de diferentes pontos em suas superfícies. Verificou-se que a intensidade do sinal permanecia constante, independentemente da área da pastilha examinada. Devido a esta uniformidade e considerando outros fatores experimentais, como a espessura das pastilhas e o alinhamento do equipamento, optou-se por realizar uma única medição para cada amostra, já que a emissão de luz era suficientemente intensa para análise.

É importante ressaltar que, nos conjuntos de amostras examinados, estabeleceu-se uma configuração específica do equipamento, incluindo a potência do laser, a abertura das fendas e a sensibilidade do detector, entre outros parâmetros. Esse procedimento permitiu a comparação consistente entre amostras do mesmo grupo, submetidas às mesmas configurações. Além disso, quando vários conjuntos são apresentados em um único espectro, isso indica que eles foram submetidos às mesmas configurações de equipamento, possibilitando uma comparação direta entre eles. Essa abordagem assegura a confiabilidade dos resultados e a validade das comparações feitas, contribuindo para uma análise mais

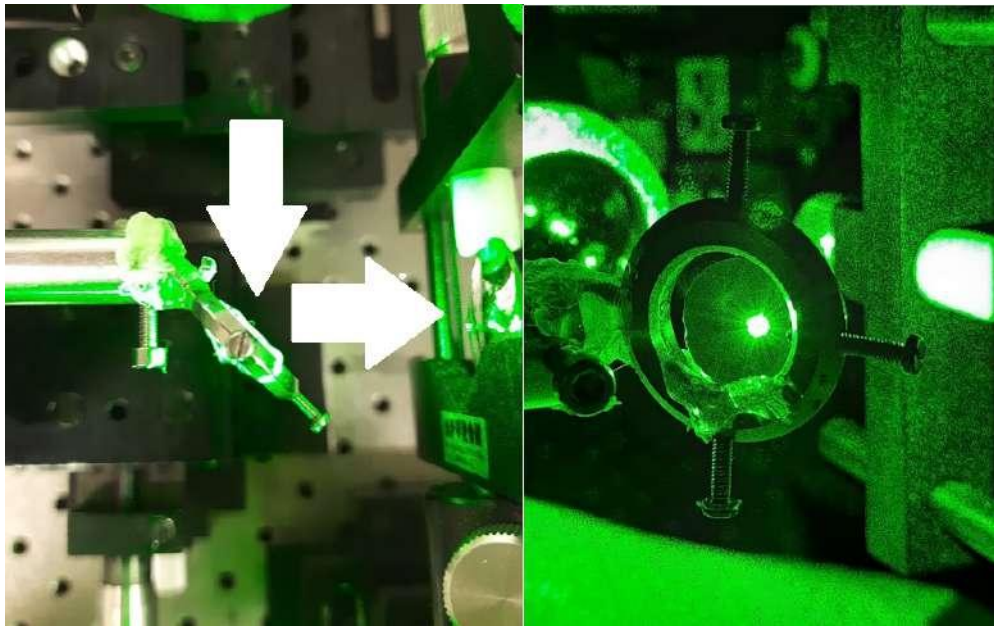


Figura 4.18: Foto da pastilha sendo excitada com o laser de 532 nm. (a) vista de cima e (b) vista de frente.

precisa e detalhada das propriedades luminescentes das amostras.

4.4.1 Excitação 532 nm

Para a excitação com o laser de 532 nm, registrou-se cada espectro de emissão em um intervalo de comprimento de onda de 1100 nm a 1580 nm. Adotou-se um passo de varredura espectral de 0,5 nm, e a fenda do monocromador foi ajustada para uma abertura de 1000 μm para os conjuntos 1 e 4, e 2000 μm para os conjuntos 2, 3 e 5. Empregou-se o detector IGA-030-H e a grade número 2 nesta configuração. Este procedimento teve como objetivo otimizar a resolução espectral e a intensidade do sinal coletado simultaneamente.

Conjunto 1

Os espectros apresentados nas figuras 4.19 e 4.20 representam a emissão na região do infravermelho e correspondem ao conjunto 1 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 532 nm.

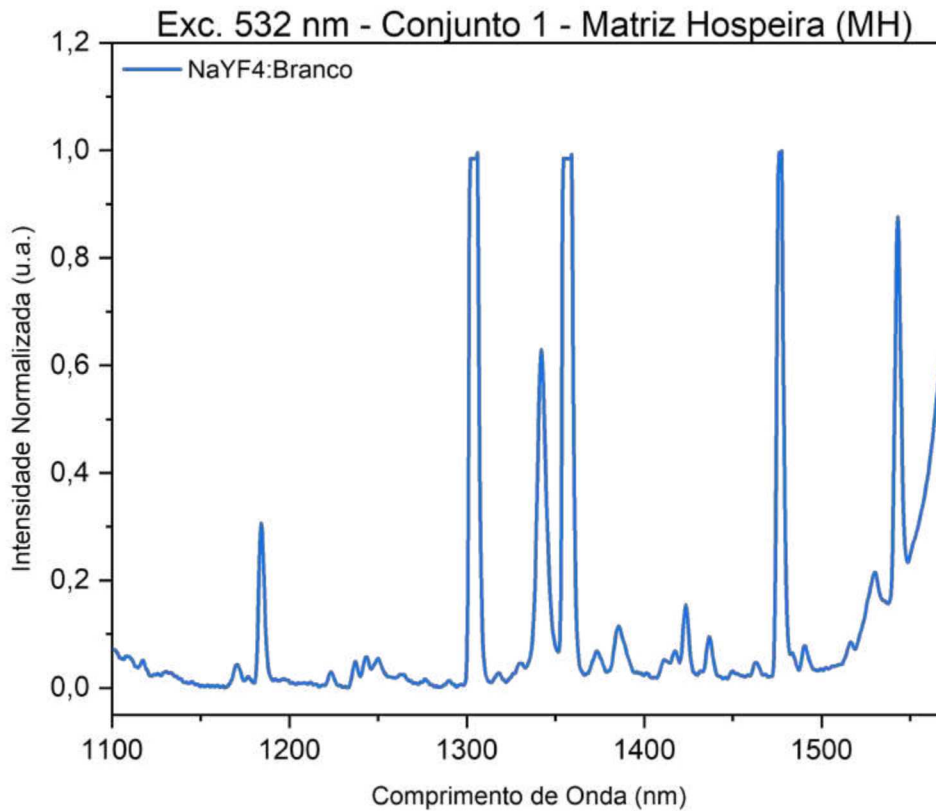


Figura 4.19: Espectro de emissão para a amostra $NaYF_4$: *Branco* do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 532 nm.

A matriz cristalina não dopada, denominada $NaYF_4$: *Branco*, foi submetida a ensaios de luminescência para investigar possíveis emissões intrínsecas. As emissões registradas em torno de 1180, 1300, 1340, 1360, 1470 e 1540 nm confirmaram a capacidade desta matriz de emitir luz em diversas regiões do espectro do infravermelho próximo. A interpretação destas emissões é a seguinte:

- **Emissões em 1180, 1300 e 1340 nm:** Estas emissões podem ser atribuídas a transições eletrônicas relacionadas à estrutura da matriz $NaYF_4$ em si. Tais comprimentos de onda podem estar associados a defeitos pontuais ou a estados excitados específicos na estrutura cristalina do material (CHEN et al., 2014).
- **Emissões em 1360 e 1470 nm:** Estas bandas de emissão podem ser originadas de impurezas ou de efeitos de vibração da rede cristalina da matriz. Emissões nesta faixa podem também ser resultado de transições não radiativas ou de processos de

relaxamento vibracional no material (TAN et al., 2017).

- **Emissão em 1540 nm:** Esta emissão específica pode estar relacionada a transições eletrônicas mais complexas dentro da matriz, possivelmente decorrentes de interações entre os componentes constituintes da matriz $NaYF_4$ ou de processos de autoabsorção e reemissão.

Esses resultados indicam que a matriz $NaYF_4$: *Branco*, mesmo sem dopagem, possui características intrínsecas que permitem a emissão de luz em múltiplas regiões do espectro infravermelho próximo. Essas emissões intrínsecas são importantes para entender a base sobre a qual os íons dopantes, como Er^{3+} e Yb^{3+} , irão interagir e modificar as propriedades luminescentes do material, contribuindo para um entendimento mais completo do comportamento óptico desses nanomateriais (LIU et al., 2015).

Outras emissões de menor intensidade também foram detectadas e podem se intensificar em amostras dopadas ou revestidas. Mesmo sendo sutis na matriz não dopada, essas emissões secundárias são essenciais para compreender as mudanças espectrais induzidas por dopantes ou revestimentos, pois podem se tornar mais evidentes e alterar significativamente as propriedades ópticas das nanopartículas.

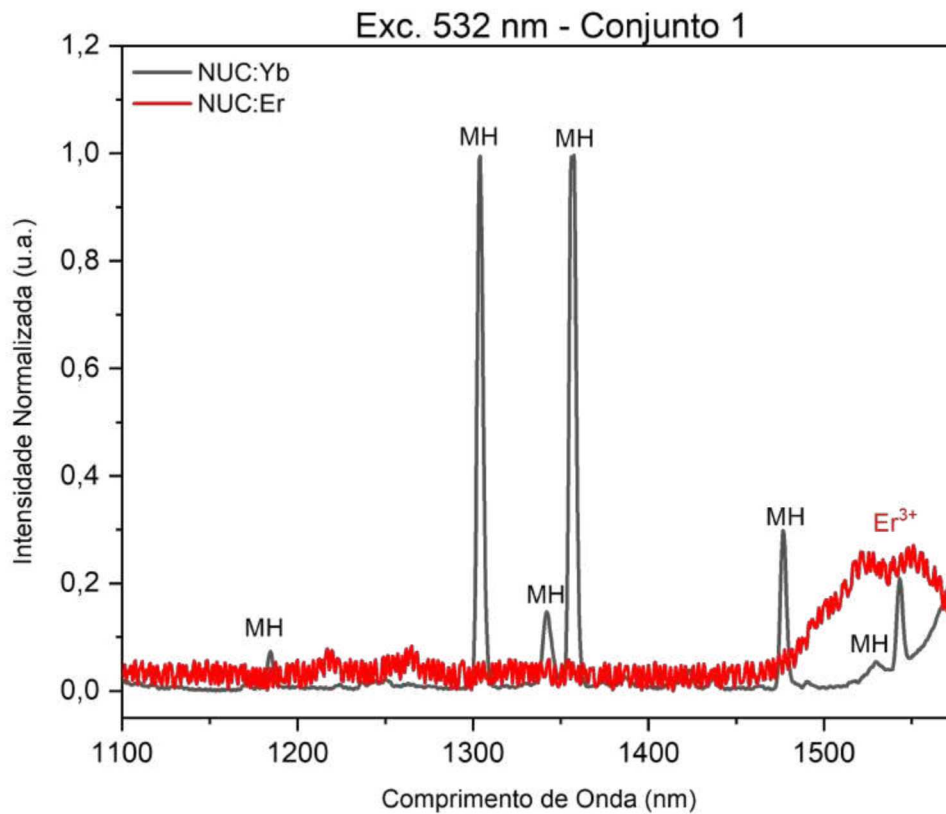


Figura 4.20: Espectros de emissão para as amostras *NUC : Yb* (curva em preto) e *NUC : Er* (curva em vermelho) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostras excitadas pelo laser de 532 nm.

Na Figura 4.20, a análise das emissões da matriz $NaYF_4$, individualmente dopada com íons de terras raras, apresenta características distintas. Na amostra *NUC : Er* (curva em vermelho), observa-se uma emissão destacada em 1530 nm, que pode ser atribuída à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Érbio (Er^{3+}). Por outro lado, a amostra *NUC : Yb* (curva em preto) não mostra emissões significativas relacionadas ao Itérbio (Yb^{3+}) na faixa espectral examinada, uma vez que as emissões típicas do Yb^{3+} ocorrem em comprimentos de onda mais longos, fora do intervalo observado. No entanto, são detectadas emissões associadas à própria matriz hospedeira, que correspondem aos picos identificados na matriz não dopada, conforme mostrado na Figura 4.19. Essas emissões intrínsecas da matriz pura são fundamentais para compreender o efeito dos íons dopantes na alteração das propriedades luminescentes do material, servindo como um ponto de referência essencial para avaliar os impactos da dopagem (GIANG et al., 2020).

Conjunto 2, 3 e 5

Os espectros na região do infravermelho para os conjuntos 2, 3 e 5 da tabela 4.1 são apresentados na figura 4.21, sendo todos excitados com um laser de 532 nm.

Todas as amostras apresentadas na figura 4.21 exibem emissão com pico centrado em 1530 nm, correspondente à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon de Érbio (Er^{3+}). Essa emissão é consistente com a dopagem de Er^{3+} em todas as amostras. A análise deste espectro foca em dois aspectos principais: a variação nas estruturas cristalinas das amostras, incluindo fases cúbicas, misturas de fases cúbicas e hexagonais, e fases hexagonais; e o impacto do revestimento de TiO_2 combinado com a molécula de acac (BUNZLI, 2014; FREEMAN; WILLNER, 2012).

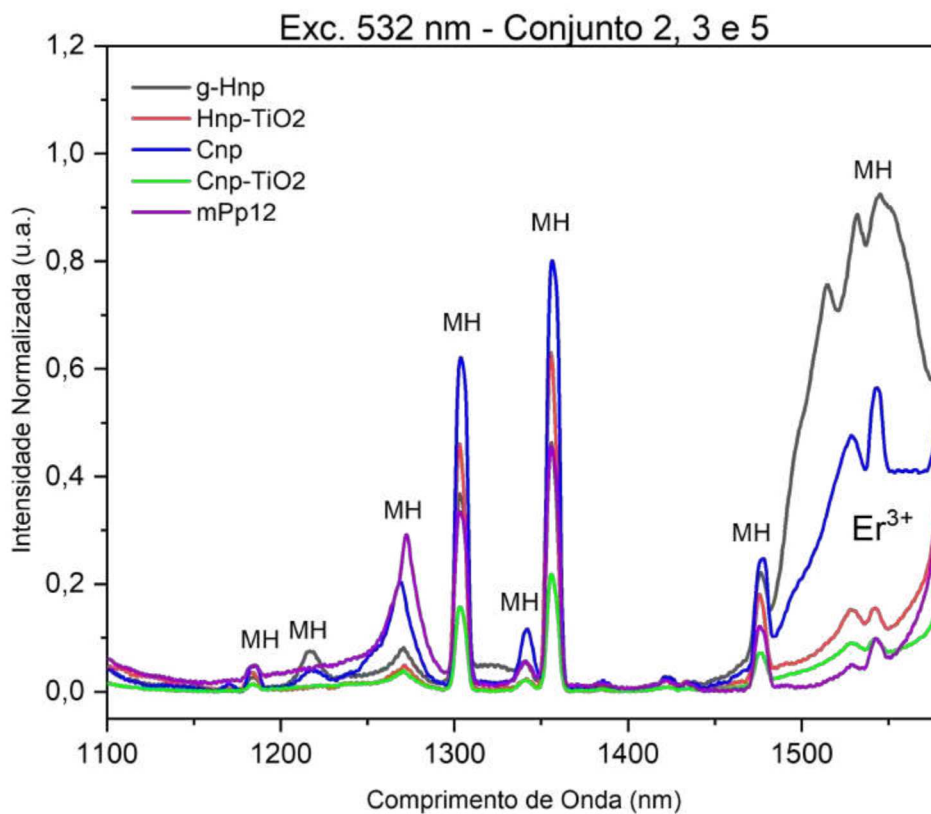


Figura 4.21: Espectros de emissão no infravermelho para as amostras do conjunto 2: $g - \text{Hnp}$ (curva em preto) e $\text{Hnp} - \text{TiO}_2$ (curva em vermelho), do conjunto 3: Cnp (curva em azul) e $\text{Cnp} - \text{TiO}_2$ (curva em verde) e do conjunto 5: $m\text{Pp}12$ (curva em roxo) da tabela 4.1. Amostra excitada pelo laser de 532 nm.

Observa-se que a amostra com estrutura cristalina cúbica pura ($g - \text{Hnp}$) apresenta

menor intensidade de emissão em comparação com a amostra de mistura cristalina cúbica e hexagonal (Cnp). Isso pode ser devido à organização interna dos íons nas amostras hexagonais, que permite um arranjo mais eficiente dos íons na rede cristalina, resultando em uma maior intensidade de emissão. Essa observação é consistente com estudos que mostram que as nanopartículas de $NaYF_4 : Er, Yb$ na fase hexagonal tendem a exibir maior intensidade de emissão (CHEN; MAO, 2007).

Para as amostras revestidas com TiO_2 , tanto $Hnp - TiO_2$ quanto $Cnp - TiO_2$ apresentam menor intensidade de emissão em comparação com suas contrapartes não revestidas. Isso pode ser atribuído ao fato de que o semicondutor TiO_2 , com seu gap de energia próximo à região de emissão dessas nanopartículas, pode estar absorvendo parte da emissão. Esse fenômeno está alinhado com as características conhecidas do semicondutor TiO_2 (XIA et al., 2008).

A amostra $mPp12$ apresenta características únicas, diferenciando-se significativamente das outras amostras, como a Cnp . O aditivo orgânico polietilenoimino (PEI), utilizado na síntese de $mPp12$, pode alterar as propriedades de superfície das nanopartículas, impactando na eficiência das transições de *upconversion*. Além disso, a estrutura cristalina hexagonal exclusiva de $mPp12$ pode influenciar a disposição e orientação dos íons de Érbio, alterando a probabilidade de transições radiativas e promovendo processos não radiativos. Esses fatores combinados contribuem para a redução significativa da emissão característica do Érbio.

A amostra $mPp12$ exibe características distintivas que a diferenciam significativamente de outras amostras, como a Cnp , tornando imprecisas comparações diretas entre elas. Um dos principais fatores diferenciadores é o agente de modulação de fase usado na síntese de $mPp12$, que é distinto do utilizado em Cnp . Isso significa que as propriedades intrínsecas e o comportamento óptico de $mPp12$ são influenciados por fatores diferentes daqueles que impactam Cnp .

Durante as medições de luminescência, a amostra $mPp12$ mostrou um aumento de temperatura, sugerindo uma absorção significativa da intensidade do laser de excitação. Embora tenham sido feitos esforços para mitigar esse efeito, como a redução da intensidade do laser e a utilização de uma pastilha mais fina, a alta opacidade da nanopartícula

limitou a clareza da emissão observada. Além disso, a estrutura cristalina hexagonal exclusiva de *mPp12* pode influenciar a disposição e orientação dos íons de Érbio, afetando a probabilidade de transições radiativas e favorecendo processos não radiativos. Todos esses fatores contribuem conjuntamente para a diminuição acentuada da emissão característica do Érbio (ZHANG et al., 2009), (MAI et al., 2007). Contudo, a inclusão desta amostra, juntamente com os conjuntos 2 e 3, é crucial para demonstrar que a emissão acompanha tanto o padrão do íon Er como as emissões associadas à matriz hospedeira.

Conjunto 4

Os espectros apresentados na figura 4.22 representam a emissão na região do infravermelho e correspondem ao conjunto 4 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 532 nm.

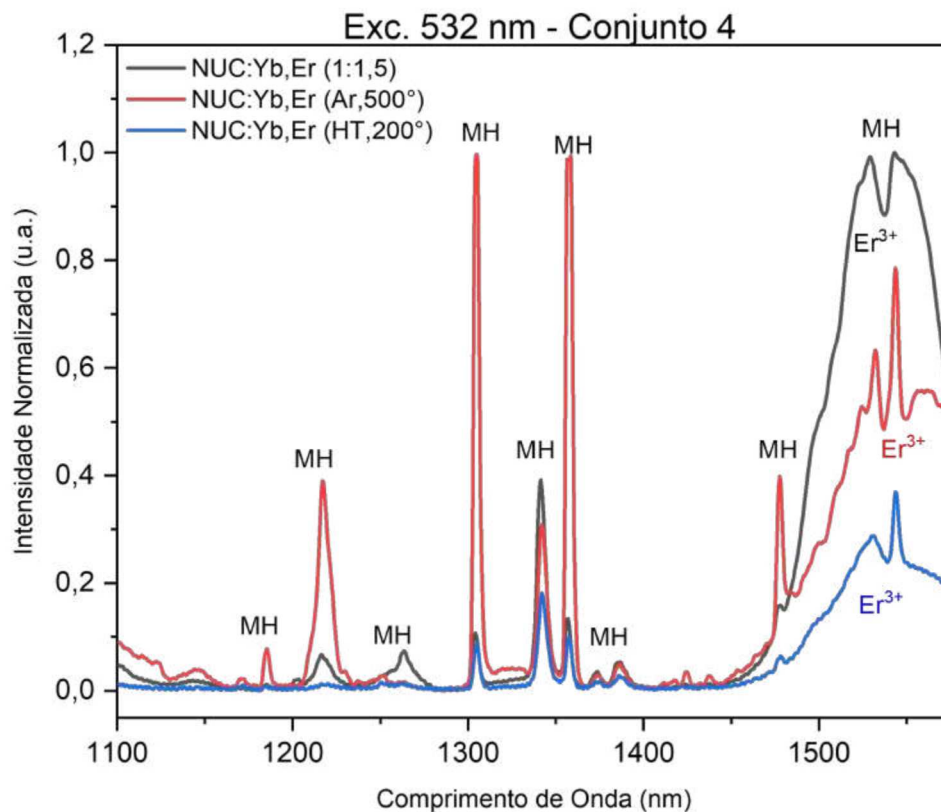


Figura 4.22: Espectros de emissão para as amostras *NUC : Yb, Er*(1 : 1,5) (curva em preto), *NUC : Yb, Er*(Ar, 500°) (curva em vermelho) e *NUC : Yb, Er*(HT, 200°) (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 532 nm.

Na figura 4.22, a análise das emissões de nanopartículas dopadas com Itérbio (Yb) e Érbio (Er) revela dados interessantes relacionados à eficiência da emissão e ao impacto das condições de síntese:

- Na amostra $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto) apresenta-se uma emissão centrada em 1530 nm, correspondente à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} , o que é relevante para aplicações em telecomunicações.
- Para a amostra $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho), nota-se a emissão do Er^{3+} em 1530 nm com uma intensidade reduzida, possivelmente devido a alterações na matriz cristalina ou nas concentrações de dopantes devido ao tratamento em atmosfera de argônio a $500^\circ C$.
- A amostra $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) mostra uma intensidade de emissão do Er^{3+} ainda mais baixa, o que pode ser causado pelo tratamento térmico a $200^\circ C$ que pode ter induzido defeitos na matriz ou afetado a eficiência luminescente dos íons dopantes.

Estas observações indicam que as condições de síntese desempenham um papel crucial na otimização das propriedades de luminescência de nanopartículas dopadas com íons de terras raras. Ajustes finos nos processos de síntese são essenciais para maximizar a eficiência de emissão para aplicações específicas. Este entendimento é sustentado por estudos como os citados (YANG et al., 2016a) e (AVRAM et al., 2018), que enfatizam a importância da precisão na síntese para alcançar as propriedades ópticas desejadas.

Na análise espectral realizada com excitação em 532 nm, não se esperava observar uma emissão significativa da transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do itérbio (Yb), mas sim a emissão do érbio (Er), especificamente a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, centrada em 1550 nm. A limitação do alcance espectral, devido ao risco de detecção dos harmônicos do laser de excitação em 1064 e 1596 nm, restringiu a análise completa das emissões do Er (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). No entanto, estas emissões serão detalhadamente investigadas nas próximas seções, utilizando faixas de comprimento de onda alternativas como fontes de excitação. Esse enfoque permitirá uma compreensão mais ampla das propriedades luminescentes das nanopartículas e sua aplicabilidade em diversos campos tecnológicos.

4.4.2 Excitação 808 nm

Prosseguiu-se com a análise das amostras utilizando o laser de 808 nm, ajustado para uma corrente de 500 mA. A escolha deste laser foi estratégica, considerando que o Itérbio (Yb^{3+}) apresenta uma banda de absorção em torno de 900 nm. Cada espectro foi registrado em um intervalo de comprimento de onda que variou de 900 nm a 1450 nm. Adotou-se um passo de varredura espectral de 0,5 nm, e a fenda do monocromador foi ajustada para uma abertura de 1000 μm para os conjuntos 1 e 4, e 2000 μm para os conjuntos 2, 3 e 5. Utilizou-se o detector IGA-030-H e a grade número 2 nessa configuração, visando otimizar simultaneamente a resolução espectral e a intensidade do sinal coletado. A excitação a 808 nm é próxima à região de absorção principal do Yb^{3+} , na transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, o que torna esta excitação eficiente para a geração de fotoluminescência em nanopartículas dopadas com Yb.

Conjunto 1

No espectro mostrado na figura 4.23, as curvas da região NIR correspondem ao conjunto 1 da tabela 4.1.

Para a amostra NaYF_4 : Branco, a observação de picos de emissão em espectros obtidos com excitação a 808 nm indica que, mesmo na ausência de dopantes, a matriz pode exibir emissões intrínsecas ou decorrentes de defeitos ou impurezas. Embora estas emissões sejam geralmente mais fracas do que as observadas em materiais dopados, elas fornecem informações valiosas sobre a interação da matriz com a radiação incidente. Isso é evidenciado pelos picos principais de 1164, 1244 e 1425 nm, observados na figura 4.23. Esses picos podem estar relacionados a características estruturais específicas da matriz NaYF_4 ou a impurezas inadvertidas durante o processo de síntese (WANG; LIU, 2010).

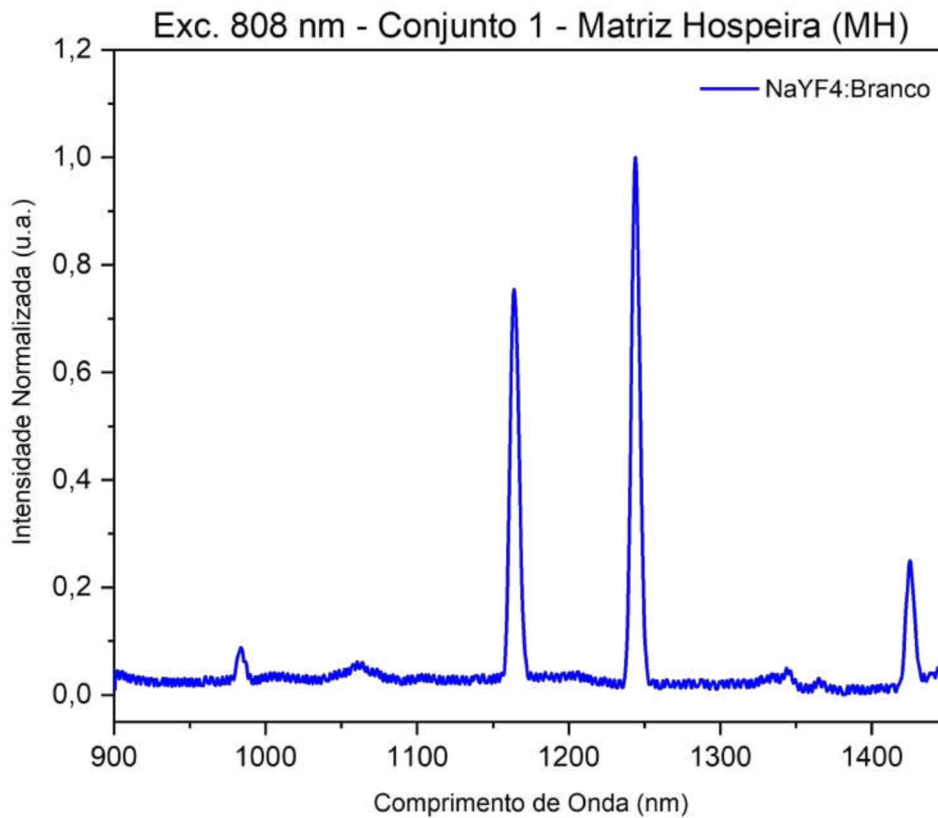


Figura 4.23: Espectro de emissão para a amostra $NaYF_4 : Branco$ do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 808 nm.

Nas amostras dopadas, $NUC : Yb$ e $NUC : Er$, a excitação a 808 nm favorece as transições do Yb^{3+} , resultando em emissões diretas deste íon. O espectro de $NUC : Yb$ apresenta um pico pronunciado em torno de 980 nm, correspondente à emissão principal do Yb^{3+} . Esta emissão é característica do processo de absorção e subsequente reemissão de luz pelo Yb^{3+} e é um indicador da eficiência do processo de conversão de energia. Em contraste, a amostra $NUC : Er$ não emite luz além dos picos relacionados à matriz hospedeira, como observado na figura 4.24 (HONG et al., 2023).

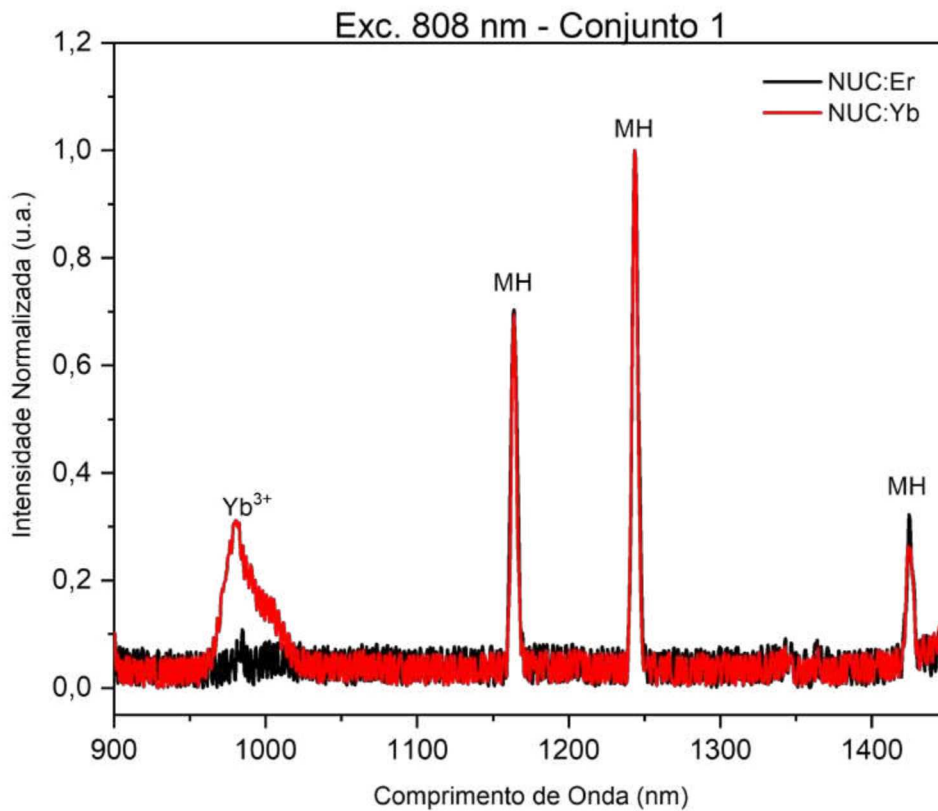


Figura 4.24: Espectros de emissão para as amostras $NUC : Er$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb$ (curva em preto) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 808 nm.

Conjunto 2, 3 e 5

Os espectros de emissão resultantes da excitação com laser de 808 nm, focados na faixa de 900 a 1450 nm, proporcionam informações vitais sobre as propriedades de *upconversion* das amostras e sobre as transições energéticas dos íons de terras raras. A presença de um pico principal de emissão em 1012 nm, que é comum a ambas as amostras (figura 4.25), destaca certos aspectos fundamentais dos íons dopantes e da matriz hospedeira. Esta emissão em 1012 nm está associada ao íon de Itérbio (Yb^{3+}), essa emissão é relacionada à transição de retorno ao estado fundamental ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, que é a transição característica deste íon. A excitação em 808 nm está em ressonância com a absorção principal do Yb^{3+} , tornando-o um candidato provável para a emissão observada.

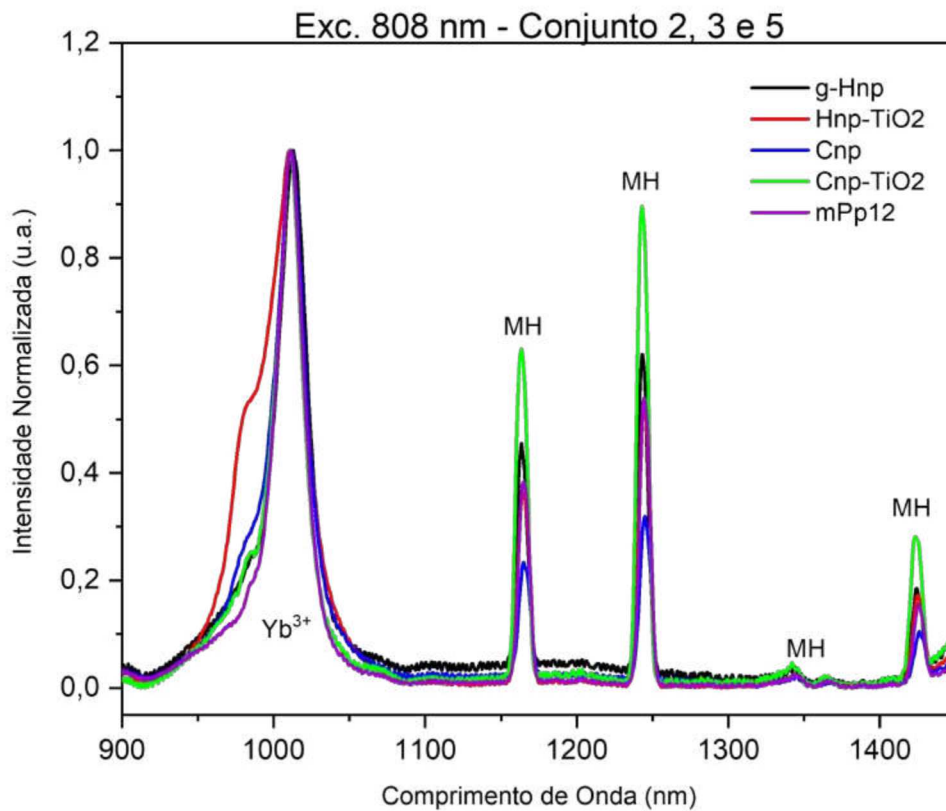


Figura 4.25: Espectros de emissão no infravermelho para as amostras do conjunto 2: $g-Hnp$ (curva em preto) e $Hnp-TiO_2$ (curva em vermelho), do conjunto 3: Cnp (curva em azul) e $Cnp-TiO_2$ (curva em verde) e do conjunto 5: $mPp12$ (curva em roxo) da tabela 4.1. Amostra excitada pelo laser de 808 nm.

A eficiência dessa emissão pode ser impulsionada pela transferência de energia entre os íons de Yb^{3+} e a matriz hospedeira ou entre Yb^{3+} e outros dopantes, como o Er^{3+} (HONG et al., 2023).

A ausência de variação significativa na intensidade do pico de emissão entre as amostras indica uma eficiência de transferência de energia e de emissão uniforme entre os íons de Yb^{3+} e Er^{3+} . Isso sugere que, sob as condições de excitação dadas pelo laser de 808 nm, o mecanismo de emissão é dominado por processos altamente eficientes que são consistentes em todas as amostras testadas, independentemente das variações nas suas composições específicas ou estruturas cristalinas (WANG et al., 2010).

A uniformidade na intensidade de emissão pode ser atribuída a um equilíbrio entre os íons de Yb^{3+} e Er^{3+} nas amostras, uma otimização na concentração dos íons dopantes, ou a uma matriz hospedeira que favorece a transferência de energia entre os íons de maneira

eficaz. Isso é indicativo de uma síntese bem controlada e de uma dispersão homogênea dos íons dopantes na matriz de $NaYF_4$, resultando em processos de *upconversion* eficientes e previsíveis (GUNASEELAN et al., 2018).

Os resultados destacam a importância de uma síntese cuidadosa e da seleção de dopantes para obter emissões de *upconversion* consistentes e intensas. A capacidade de produzir uma emissão uniforme em 1012 nm é essencial para aplicações em que a confiabilidade e a previsibilidade das emissões são cruciais.

Conjunto 4

Os espectros apresentados na figura 4.26 representam a emissão na região do infravermelho e correspondem ao conjunto 4 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 808 nm.

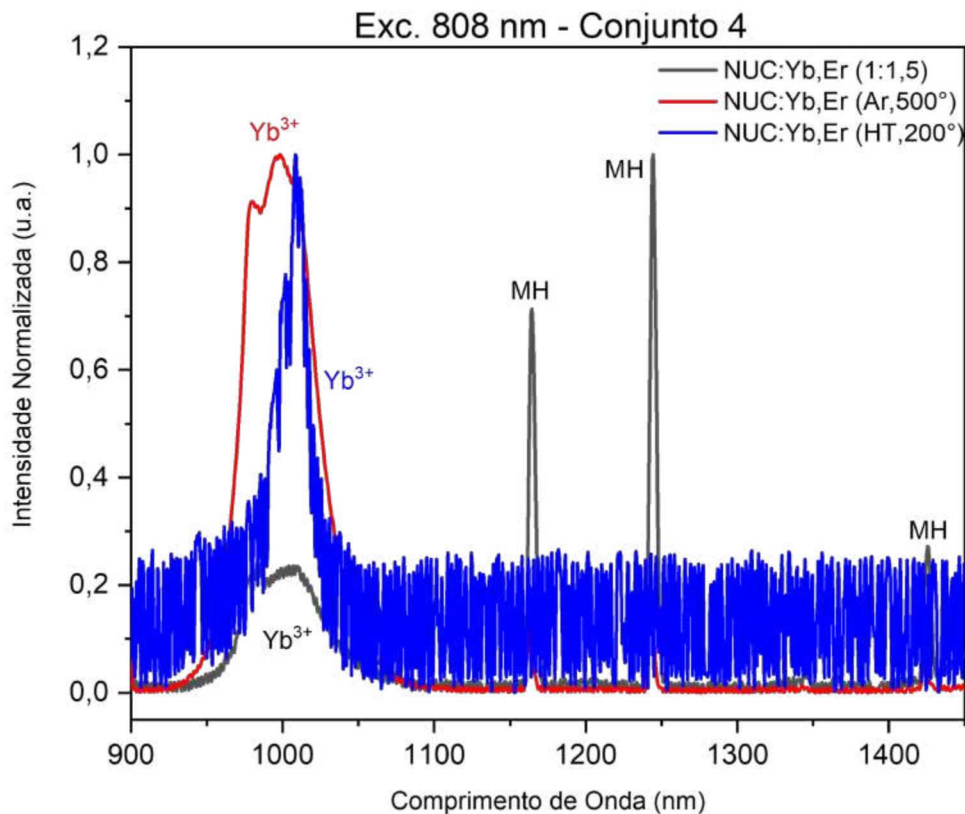


Figura 4.26: Espectros de emissão para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1,5)$ (curva em preto), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 808 nm.

Analisando os espectros da figura 4.26, podemos notar características distintas que são típicas para a emissão de Itérbio. No espectro, observa-se um pico de emissão proeminente, que é característico da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} . Este pico é geralmente encontrado em torno de 980 nm e é uma assinatura clássica da eficiência de *upconversion* de Yb^{3+} , que é frequentemente utilizado em conjunto com o Er^{3+} para converter luz de comprimentos de onda mais longos para mais curtos.

A curva em vermelho, exibe a maior intensidade de emissão, indicando uma eficiente transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e a matriz hospedeira, ou entre os íons Yb^{3+} e íons codopantes. A curva em azul e preto mostra uma emissão menos intensa, o que pode ser interpretado como uma menor eficiência de *upconversion* reduzida devido a fatores como a qualidade da matriz cristalina, a presença de defeitos ou as condições de síntese.

As demais linhas de emissão visíveis no espectro em preto estão associadas a transições de energia dentro da MH. Estas emissões secundárias podem ser mais sutis e influenciadas pelas condições de síntese, como a temperatura de tratamento térmico e a atmosfera de síntese (por exemplo, atmosfera de argônio versus tratamento hidrotérmico).

É importante notar que a presença de picos de emissão no espectro também depende da eficiência de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e outros íons de terras raras codopantes, como o Er^{3+} , que podem absorver a energia e reemitir em outras regiões do espectro (GUNASEELAN et al., 2018).

4.4.3 Excitação 980 nm - Emissão IR

Conjunto 1

Para os espectros de emissão das amostras quando excitadas com o laser de 980 nm, cada medida foi registrada em um intervalo de comprimento de onda que variou de 1100 nm a 1700 nm. Utilizou-se um passo de varredura espectral de 0,5 nm, e a fenda do monocromador foi ajustada para uma abertura de 500 μm (conjunto 2, 3 e 5) e 1000 μm (Conjunto 1 e 4), empregando-se o detector IGA-030-H e a grade número 2.

Ao analisar os espectros, observa-se a exploração das emissões da transição do íon de Érbio (Er^{3+}) e a intensificação de emissões previamente notadas com o laser de 532 nm na matriz sem dopantes. A excitação a 980 nm está alinhada com a absorção principal do

Itérbio (Yb^{3+}), indicando que tais condições de excitação devem resultar em uma emissão eficiente através de processos de transferência de energia subsequente para os íons de Érbio (Er^{3+}) em nanopartículas codopadas.

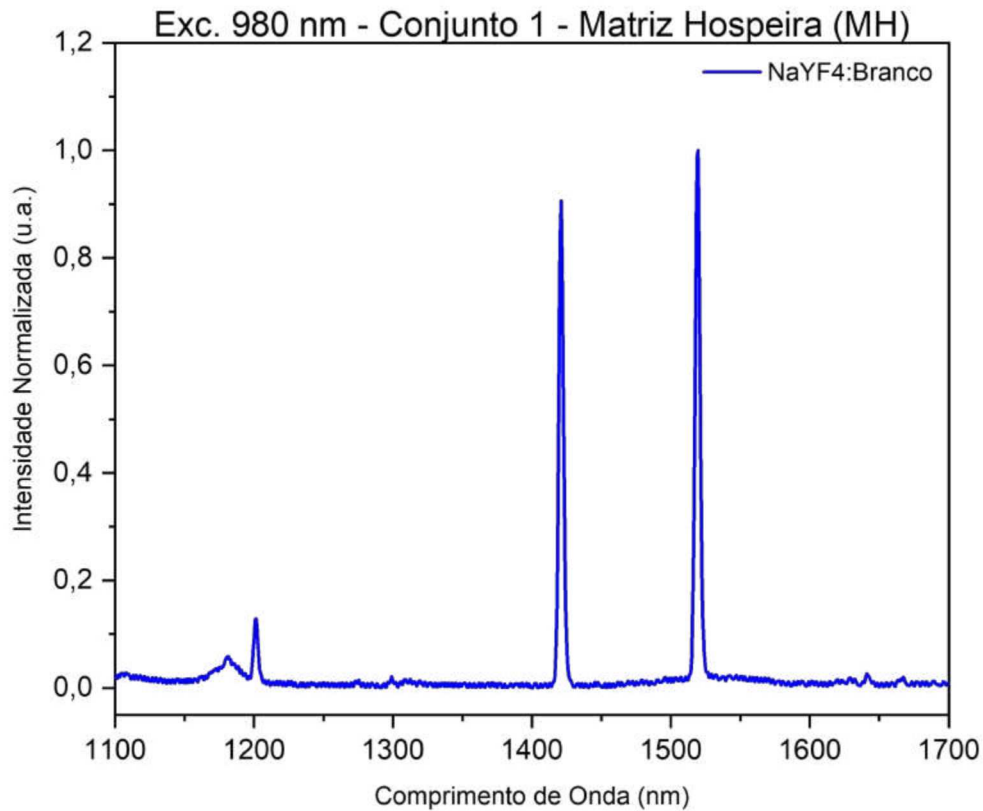


Figura 4.27: Espectro de emissão para a amostra $\text{NaYF}_4 : \text{Branco}$ do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

Para a amostra $\text{NaYF}_4 : \text{Branco}$, a excitação a 980 nm pode não induzir emissões fortes, visto que ela não contém íons de Itérbio (Yb) ou Érbio (Er) para absorver a luz de excitação. As emissões observadas em 1180, 1200, 1420 e 1520 nm podem ser, portanto, atribuídas a transições intrabanda da matriz, como ilustrado na figura 4.27.

Na amostra $\text{NUC} : \text{Yb}$, o discreto pico de 1180 nm da matriz hospedeira é intensificado significativamente, enquanto as demais emissões da matriz que foram apresentadas anteriormente se tornam praticamente irrelevantes, conforme observado na figura 4.28. Por outro lado, na amostra $\text{NUC} : \text{Er}$, a excitação a 980 nm deve ser transferida eficientemente para os íons de Érbio (Er^{3+}) presentes, resultando em emissões com um pico forte em 1530 nm, que corresponde à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, como observado na figura 4.28.

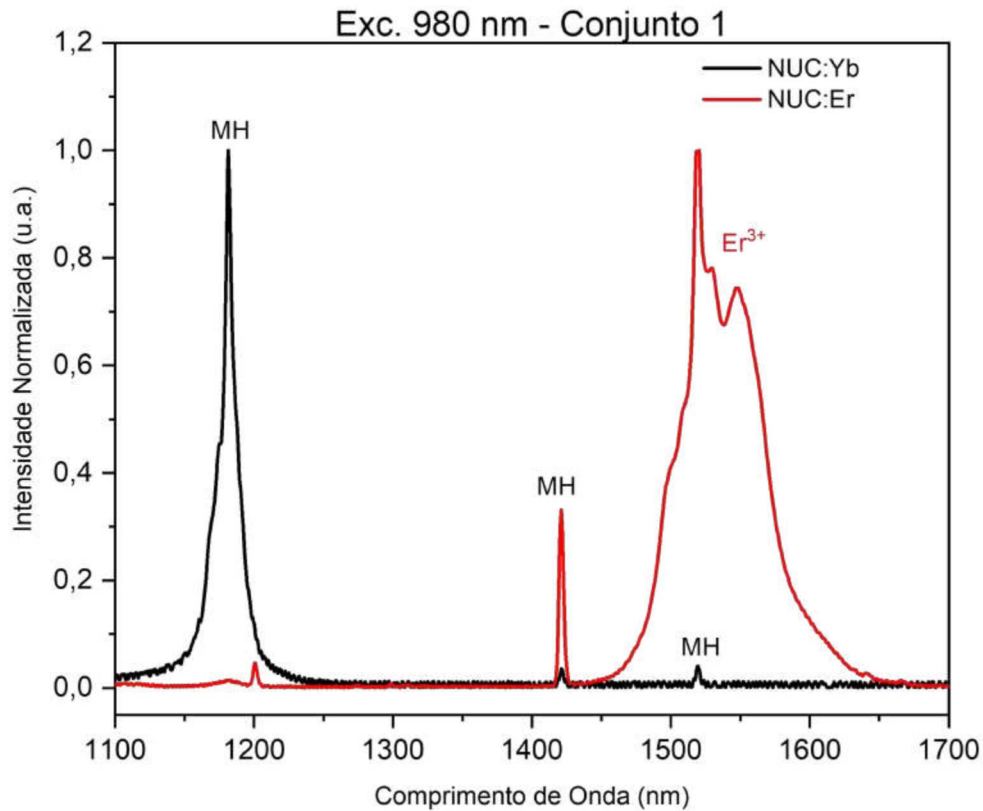


Figura 4.28: Espectros de emissão para as amostras *NUC : Er* (curva em vermelho) e *NUC : Yb* (curva em preto) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

Os espectros obtidos com excitação a 980 nm são particularmente relevantes para a análise de sistemas codopados com íons de Itérbio (Yb^{3+}) e Érbio (Er^{3+}). A transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} é um processo bem estabelecido e crucial para a geração de emissões de fotoluminescência em regimes de comprimento de onda mais longos, como o infravermelho. As emissões observadas são indicativo das eficiências relativas de absorção, transferência de energia e emissão radiativa desses íons em diferentes matrizes hospedeiras. Estes resultados serão evidenciados nos espectros das próximas amostras analisadas.

Conjunto 2, 3 e 5

Os espectros apresentados na figura 4.29 representam a emissão na região do infravermelho e correspondem ao conjunto 2, 3 e 5 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 980 nm.

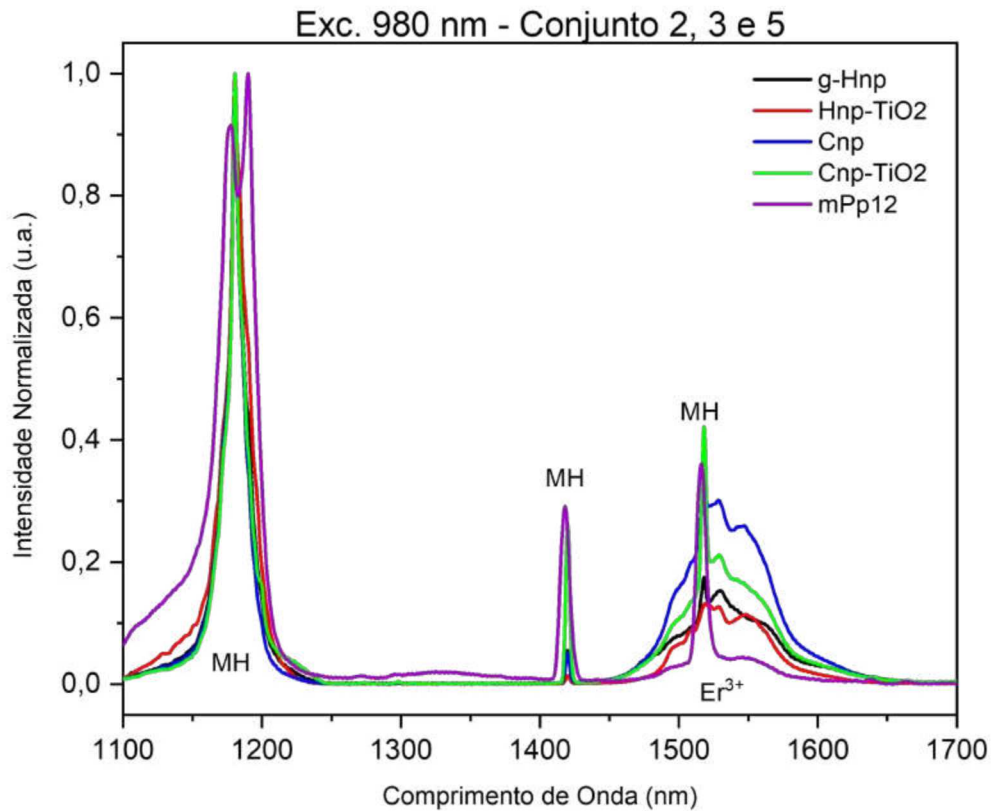


Figura 4.29: Espectros de emissão no infravermelho para as amostras do conjunto 2: *g-Hnp* (curva em preto) e *Hnp-TiO₂* (curva em vermelho), do conjunto 3: *Cnp* (curva em azul) e *Cnp-TiO₂* (curva em verde) e do conjunto 5: *mPp12* (curva em roxo) da tabela 4.1. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

Na análise dos espectros com excitação a 980 nm, apresentados na Figura 4.29, nota-se que a emissão com pico em 1180 nm, intensa e comum a todas as amostras, pode ser atribuída a transições eletrônicas específicas da matriz hospedeira (MH), que são enfatizadas na presença dos dopantes e da excitação a 980 nm. A uniformidade da intensidade desse pico entre as amostras sugere uma forte associação com a matriz base, sendo significativamente afetada pela presença dos dopantes, conforme evidenciado pela fraca intensidade observada na MH pura.

As emissões em 1420 e 1520 nm também estão relacionadas à MH, com intensidades variadas em comparação com a matriz pura, devido às interações entre os íons dopantes e a matriz. A cobertura com *TiO₂* parece reduzir a eficiência da emissão nessa região, possivelmente devido ao aumento do espalhamento de luz ou à competição por absorção entre o *TiO₂* e os íons dopantes.

Quanto à banda de emissão do Érbio em 1530 nm, sua baixa intensidade em comparação com o pico de 1180 nm indica que as transições do Érbio não são tão eficientemente excitadas pelo laser de 980 nm quanto os modos vibracionais da matriz. A menor intensidade observada nas amostras recobertas e na amostra totalmente hexagonal pode ser explicada pelo impacto do revestimento do semicondutor TiO_2 e pela opacidade da amostra mPp12, como descrito na figura 4.21.

As mudanças na estrutura cristalina, induzidas pela dopagem e pelo revestimento, podem levar a alterações nas propriedades do campo cristalino ao redor dos íons dopantes, afetando suas transições eletrônicas e, conseqüentemente, a eficiência e os comprimentos de onda de emissão. Especificamente, a estrutura hexagonal é conhecida por favorecer uma maior eficiência de *upconversion*, devido à menor simetria do campo cristalino e à maior probabilidade de sobreposição de orbitais entre os íons dopantes e a matriz, facilitando a transferência de energia.

Portanto, a otimização das propriedades de fotoluminescência em nanomateriais dopados exige um equilíbrio cuidadoso na seleção de dopantes apropriados, na engenharia da matriz hospedeira e na aplicação de revestimentos funcionais, visando aplicações que requerem emissões de alta intensidade e precisão espectral.

Conjunto 4

Os espectros apresentados na figura 4.30 representam a emissão na região do infravermelho e correspondem ao conjunto 4 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 980 nm.

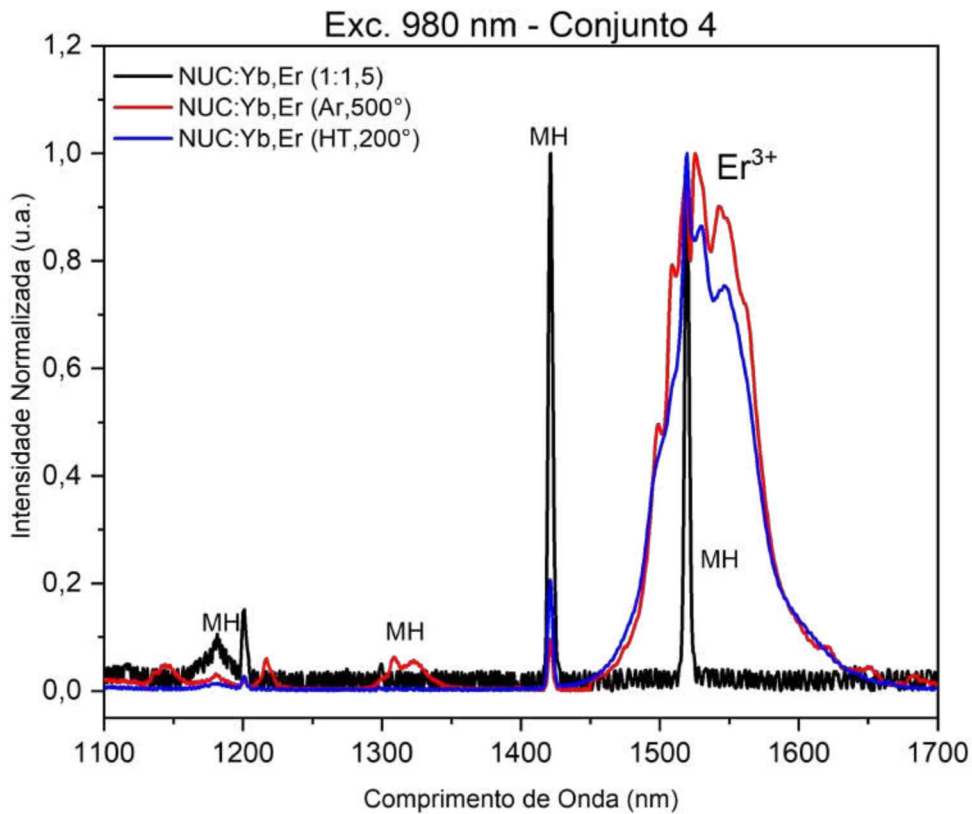


Figura 4.30: Espectros de emissão para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do infravermelho. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

- Na amostra $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto) não apresenta-se nenhuma emissão em 1530 nm, que correspondente à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} , o que é nos leva a concluir que a quantidade de citrato de sódio para a modulação de fase cúbica para hexagonal não teve uma boa aceitação. Isso não indica que essa amostra não vá emitir essa transição do Er, mas sim que para essa excitação, não foi possível ver emissão.
- Para a amostra $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho), nota-se a emissão do Er^{3+} em 1530 nm de forma intensa, possivelmente devido uma melhor excitação dos íons presentes na matriz cristalina o que vai de contrário a excitação desta mesma amostra, porém com o laser de 532nm.
- A amostra $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) mostra uma intensidade de

emissão do Er^{3+} um pouco abaixo que a anterior, mas seguindo o padrão que ocorreu na excitação em 532 nm. O tratamento térmico a 200°C pode ter induzido defeitos na matriz ou afetado a eficiência luminescente dos íons dopantes (YANG et al., 2016a), (AVRAM et al., 2018).

A curva em vermelho e azul, indicam uma boa eficiência de conversão e uma baixa dispersão de energia, contrário da curva em preto. Esses resultados não vão de acordo com a excitação com o laser de 532 nm em termos de uma proporcionalidade na eficiência da emissão. O que nos leva a crer mais uma vez que esses três tratamentos térmicos ainda não são bem validados para a obtenção de uma nanopartícula com fase hexagonal com uma boa emissão.

4.4.4 Excitação 980 nm - Emissão Visível

Na análise dos espectros de fotoluminescência na região visível de 350 a 900 nm, excitados por um laser centrado em 980 nm, observa-se um papel crucial no processo de *upconversion*. Neste fenômeno, fótons de menor energia (infravermelho) são convertidos em fótons de maior energia (visível). Este efeito é particularmente notável em matrizes dopadas com íons de terras raras, como o Érbio (Er^{3+}) e o Itérbio (Yb^{3+}), onde o Yb^{3+} atua como sensibilizador na absorção da luz e subsequente transferência de energia para o Er^{3+}), resultando em emissões visíveis.

Conjunto 1

Para a amostra NaYF_4 : Branco, que não contém dopantes, foram identificadas emissões em 450, 550, 660, 800 e 890 nm. Essas emissões, embora mais discretas em comparação com as amostras dopadas, podem ser atribuídas a defeitos na matriz ou a impurezas que contribuem para o processo de *upconversion* (WANG; LIU, 2010). Este fenômeno é discutido em detalhes na seção 2.4.

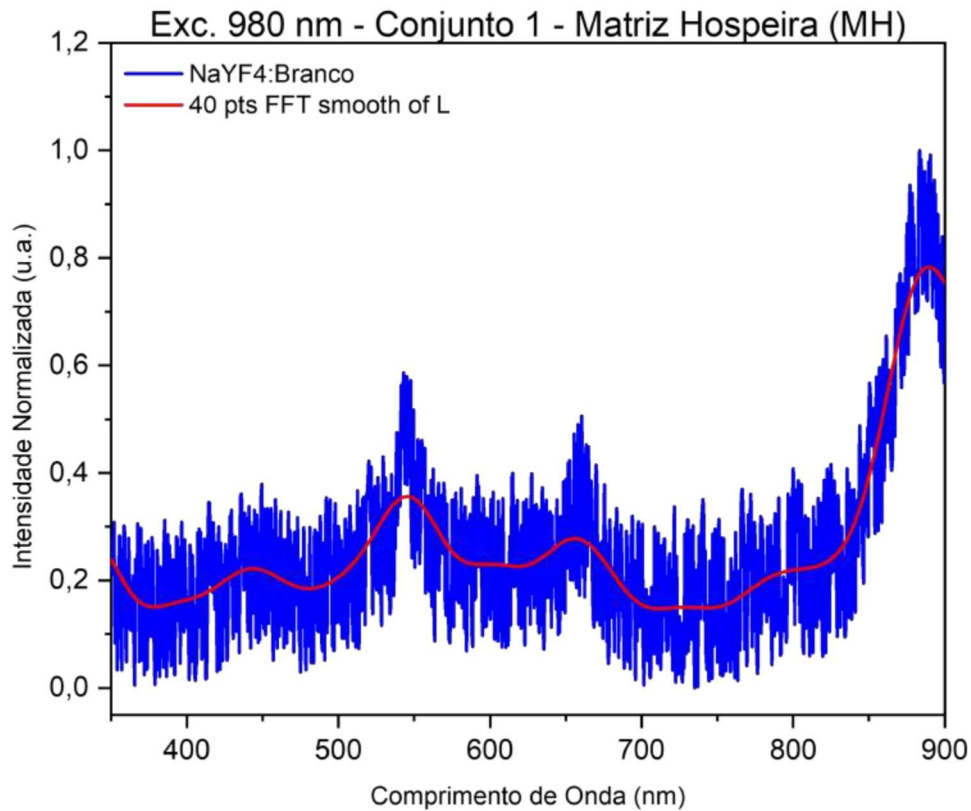


Figura 4.31: Espectro de emissão para a amostra $NaYF_4 : Branco$ do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do visível, em vermelho é apresentada a curva suavizada. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

Na amostra $NUC : Er$, os espectros de fotoluminescência mostraram picos de emissão notavelmente intensos em 550, 660, 800 e 890 nm, conforme ilustrado na figura 4.32. Estes picos estão alinhados com as transições radiativas do Érbio (Er^{3+}) e destacam a capacidade do Er^{3+} de converter luz infravermelha em emissões visíveis, como detalhado em seu diagrama de energia na figura 2.10. Comparativamente, a intensidade das emissões observadas nesta amostra é significativamente maior do que na amostra $NUC : Yb$, ressaltando a importância do Er^{3+} neste processo de *upconversion*.

Um aspecto da amostra $NUC : Er$ é a intensificação do sinal em 450, 800 e 890 nm, que são referentes à matriz hospedeira (MH). A presença dessas emissões adicionais sugere uma interação sinérgica entre a matriz $NaYF_4$ e os íons de Érbio, contribuindo para o aumento das emissões visíveis. Essa observação está alinhada com as referências (HEDRICK, 2004) e (WANG; LIU, 2010), que discutem as propriedades luminescentes

das matrizes hospedeiras e a interação entre os íons de terras raras e a matriz.

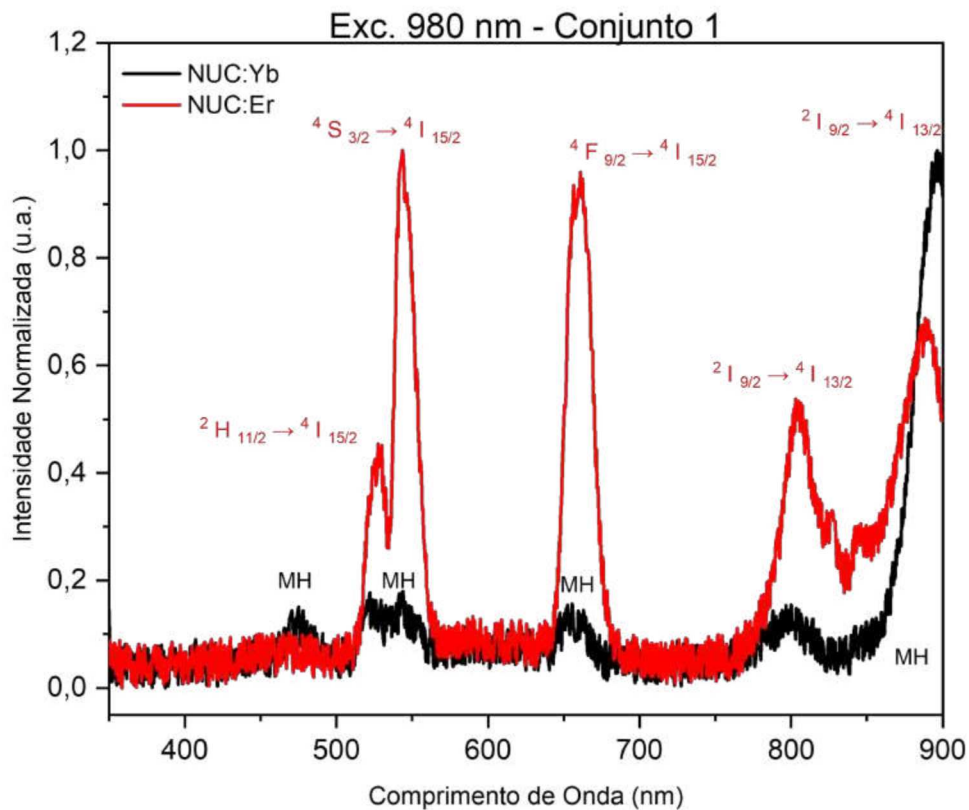


Figura 4.32: Espectros de emissão para as amostras $NUC : Er$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb$ (curva em preto) do conjunto 1 da tabela 4.1, na região do visível. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

Na análise dos espectros de fotoluminescência da amostra $NUC : Yb$, observou-se emissões fracas em 470, 550, 660, 800 e 900 nm, conforme ilustrado na figura 4.32. Esses resultados indicam que o Itérbio (Yb^{3+}) não impacta de forma tão significativa quanto o Érbio (Er^{3+}) nas emissões associadas à matriz hospedeira (MH). A presença de emissões mais discretas nesta amostra sugere que o Yb^{3+} , embora contribua para o processo de *upconversion*, não promove emissões tão intensas quanto o Er^{3+} em relação à matriz.

A comparação desses espectros é essencial para compreender como a dopagem isolada com Yb^{3+} e a interação deste íon com a matriz influenciam as interações energéticas e a eficiência do processo de *upconversion*. O entendimento dessas relações é crucial para o desenvolvimento de materiais e estratégias que maximizem a eficiência de *upconversion*, aproveitando ao máximo as propriedades únicas dos íons de terras raras e suas interações

com a matriz hospedeira.

Conjunto 2, 3 e 5

Os espectros apresentados na figura 4.33 representam a emissão na região do visível e correspondem ao conjunto 2, 3 e 5 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 980 nm.

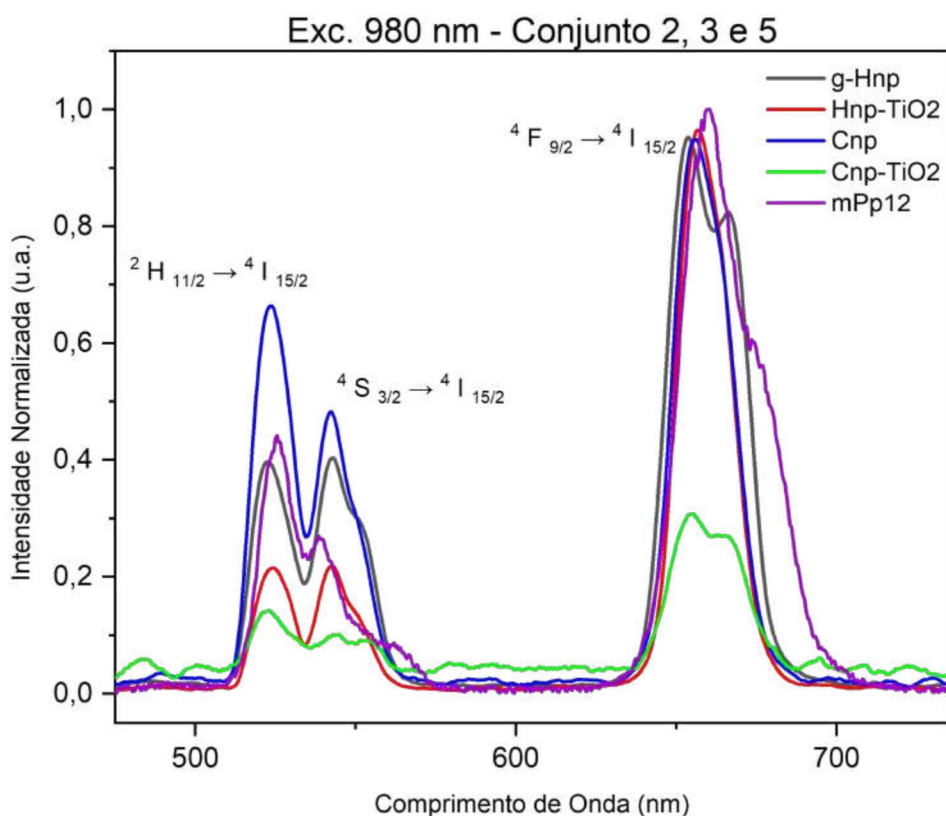


Figura 4.33: Espectros de emissão no visível para as amostras do conjunto 2: *g-Hnp* (curva em preto) e *Hnp-TiO₂* (curva em vermelho), do conjunto 3: *Cnp* (curva em azul) e *Cnp-TiO₂* (curva em verde) e do conjunto 5: *mPp12* (curva em roxo) da tabela 4.1. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

As bandas de emissão identificadas na figura 4.33, variando de 510 a 565 nm com picos em 524 e 542 nm, e de 630 a 700 nm com um pico em 660 nm, são características das transições de energia do íon de Érbio (Er^{3+}) presente nas nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}$. Estas emissões são típicas do processo de *upconversion*, onde múltiplos fótons de menor energia (infravermelho) são absorvidos, resultando na emissão de um fóton de maior energia (visível).

Os picos em 524 nm e 542 nm, localizados na região verde do espectro, estão associados às transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , respectivamente. Estas transições ocorrem devido ao relaxamento de níveis de energia excitados para um estado de energia mais baixo, resultando na emissão de luz.

A banda de emissão entre 630 e 700 nm, com destaque para o pico em 660 nm, pode ser atribuída à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , localizada na região vermelha do espectro. Essas transições indicam um processo de *upconversion* eficiente, caracterizado pela emissão de fótons com energias significativamente mais altas em comparação com a energia dos fótons de excitação.

O revestimento de dióxido de titânio (TiO_2), referido como *shell*, pode alterar as propriedades de emissão do núcleo das nanopartículas (*core*), composto por $\text{NaYF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}$. Isso ocorre devido à absorção de parte da energia emitida pelo núcleo ao *shell* de TiO_2 , cuja região de *band gap* energético é discutida na seção 2.2.3. Conseqüentemente, a amostra $\text{Cnp} - \text{TiO}_2$ (curva em verde) exibe menor intensidade de emissão em comparação com a amostra não revestida Cnp (curva em azul). Similarmente, a amostra revestida $\text{Hnp} - \text{TiO}_2$ (curva em vermelho) apresenta menor intensidade de emissão em relação à amostra não revestida $g - \text{Hnp}$ (curva em preto).

Embora a amostra $mPp12$ (curva em roxo) mostre superaquecimento quando excitada, é possível observar que o processo de *upconversion* também ocorre, indicando a eficácia desse fenômeno mesmo em condições adversas de aquecimento.

Conjunto 4

Os espectros apresentados na figura 4.34 representam a emissão na região do visível e correspondem ao conjunto 1 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 980 nm.

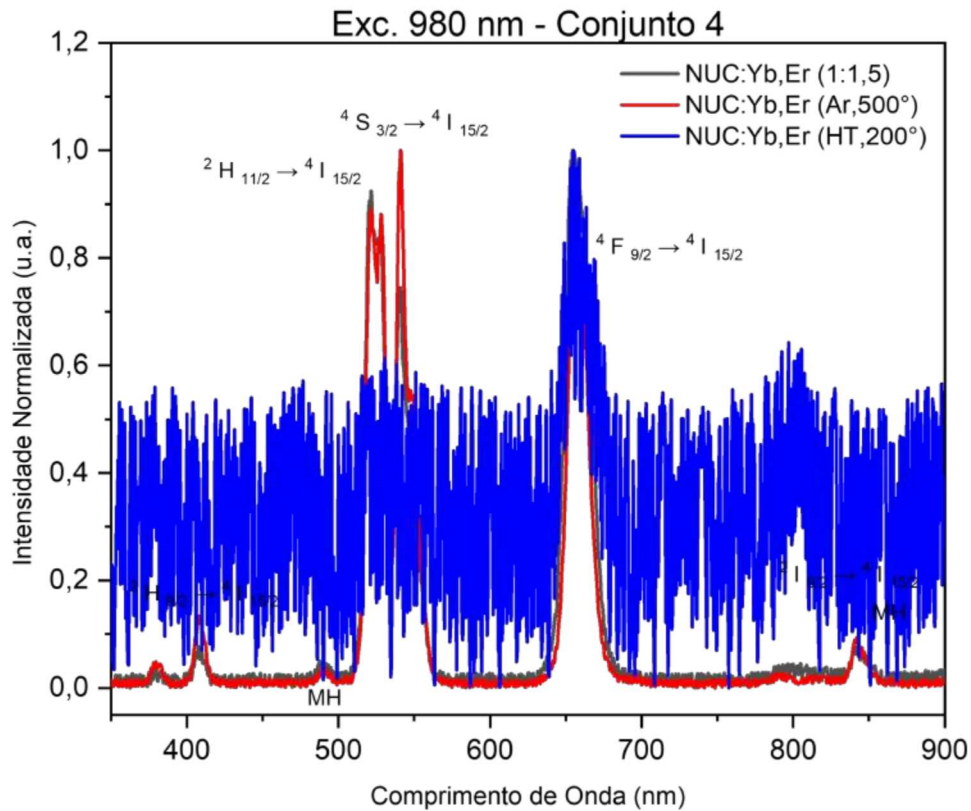


Figura 4.34: Espectros de emissão para as amostras $NUC : Yb, Er(1 : 1, 5)$ (curva em preto), $NUC : Yb, Er(Ar, 500^\circ)$ (curva em vermelho) e $NUC : Yb, Er(HT, 200^\circ)$ (curva em azul) do conjunto 4 da tabela 4.1, na região do visível. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

No espectro da figura 4.34, que exibe a emissão na região visível, as características marcantes correspondem a transições resultantes do fenômeno de *upconversion*, porém não tão bem definidos como na imagem 4.33.

A curva em azul mostra um pico significativo, que é possivelmente devido à emissão de *upconversion* dos íons de Érbio (Er^{3+}), porém extremamente ruidoso. A única emissão perceptível é a de 660 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).

A curva em vermelho e preto, que possui picos mais definidos e intensos em comparação à curva em azul, sugere que a eficiência de *upconversion* é maior. Isso pode ser devido a uma matriz hospedeira que promove a transferência de energia de forma eficiente e não foi danificada pelo tratamento térmico para essa emissão.

Essas observações ressaltam mais uma vez a importância de um controle rigoroso sobre a síntese e a dopagem de nanopartículas para alcançar as propriedades de emissão

desejadas, permitindo o desenvolvimento de materiais avançados para uma variedade de aplicações tecnológicas (HEDRICK, 2004), (WANG; LIU, 2010).

4.5 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

Com o emprego de um laser de 980 nm, obteve-se o tempo de vida dos quatro principais picos de emissão do Érbio (Er) - 525, 540, 660 e 1530 nm. Esta análise foi restrita aos conjuntos 2 e 3, conforme indicado na tabela 4.1, visando comparar nanopartículas com e sem recobrimento. Interessante notar que, apesar da relevância da amostra mPp12 do conjunto 5, caracterizada por sua estrutura completamente hexagonal, a sua elevada opacidade resultou na absorção intensa do sinal de excitação. Esta condição ocasionou uma emissão de baixa intensidade, dificultando a medição. Os gráficos usados para calcular o tempo de vida estão disponíveis no anexo A.2, e os resultados são comparativamente apresentados na tabela 4.2.

4.5.1 Visível e Infravermelho

A tabela 4.2 exibe o tempo de vida das amostras dos conjuntos 2 e 3 para o pico de emissão de 1517 nm no infravermelho, correspondente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Para estas medições, utilizou-se uma abertura de fenda de 1700 μm e um Chopper a 60 Hz com o detector IGA010-H. Nas medidas no visível (*upconversion*), empregou-se a fotomultiplicadora com uma abertura de fenda de 1000 μm , observando-se as transições de emissão em 525 nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), 540 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e 660 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

A amostra parcialmente hexagonal (*Cnp*) demonstrou um tempo de vida mais prolongado nas emissões apresentadas em comparação com a estrutura totalmente cúbica (*g - Hnp*), exceto para o pico em 540 nm, onde os valores são similares. Tal fenômeno é atribuído à maior concentração de íons de terras raras na estrutura hexagonal. Em contraste, as amostras com recobrimento de TiO_2 exibiram tempos de vida reduzidos. Especificamente, a amostra com estrutura parcialmente hexagonal recoberta com TiO_2 (*Cnp - TiO2*) apresentou tempos de vida menores em comparação às estruturas totalmente cúbicas recobertas (*Hnp - TiO2*), com a exceção do pico em 660 nm.

Conjunto	Nível de energia	Nomenclatura	Tempo de vida (ms)
1	1530 nm ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	g-Hnp	$0,29 \pm 0,00$
		Hnp-TiO ₂	$2,29 \pm 0,01$
2		Cnp	$0,93 \pm 0,01$
		Cnp-TiO ₂	$0,38 \pm 0,01$
1	525 nm ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	g-Hnp	$0,32 \pm 0,00$
		Hnp-TiO ₂	$0,78 \pm 0,00$
2		Cnp	$0,33 \pm 0,00$
		Cnp-TiO ₂	$0,34 \pm 0,00$
1	540 nm ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	g-Hnp	$0,40 \pm 0,00$
		Hnp-TiO ₂	$0,73 \pm 0,00$
2		Cnp	$0,32 \pm 0,00$
		Cnp-TiO ₂	$0,32 \pm 0,00$
1	660 nm ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	g-Hnp	$0,89 \pm 0,00$
		Hnp-TiO ₂	$1,24 \pm 0,01$
2		Cnp	$1,18 \pm 0,00$
		Cnp-TiO ₂	$1,36 \pm 0,00$

Tabela 4.2: Resumo do tempo de vida do Er^{3+} no visível e infravermelho.

Este decréscimo no tempo de vida nas amostras recobertas pode ser explicado pela ativação do TiO_2 , que atua como um sítio de transferência de energia dos íons de terras raras para o TiO_2 . Essa transferência é frequentemente mais eficiente que a emissão radiativa, resultando em uma diminuição do tempo de vida do estado excitado. Esse processo, conhecido como *quenching*, é intensificado quando há uma sobreposição espectral significativa entre a emissão do íon de terra rara e a banda de absorção do TiO_2 , facilitando assim a transferência de energia.

Os valores observados para as emissões em 1530, 525, 540 e 660 nm nas amostras estudadas estão alinhados com a ordem de grandeza reportada na literatura para materiais com a mesma base e dopantes ($NaYF_4 : Er, Yb$). A singularidade das amostras analisadas reside na combinação de variáveis envolvidas, incluindo o método de síntese, a natureza dos dopantes, a incorporação de um agente orgânico e o revestimento com um semicondutor acoplado à molécula de acac. Essa combinação inédita de fatores confere às amostras características únicas e serve como um marco referencial no campo de materiais avançados. Dessa forma, os valores obtidos não apenas se alinham com os conhecimentos existentes, mas também estabelecem um novo padrão de referência para futuras pesquisas e desenvolvimentos em nanomateriais dopados com terras raras, contribuindo significativamente para a expansão do conhecimento na área de fotônica e materiais luminescentes. A

análise detalhada desses resultados e a comparação com dados preexistentes são essenciais para entender as nuances e potencialidades desses novos materiais, abrindo caminho para aplicações inovadoras e melhoradas em diversos campos tecnológicos (QIN et al., 2018), (CALANDRA et al., 2010) e (WANG; HU; SU, 2022).

5 CONCLUSÕES

Neste estudo, buscou-se caracterizar detalhadamente nanopartículas de $NaYF_4$: Yb, Er sintetizadas via co-precipitação, investigando suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas, e avaliando potencialidades em aplicações fotocatalíticas. A análise de difração de raios-X revelou que as nanopartículas possuem fases cristalinas cúbicas e hexagonais. Observou-se que o citrato de sódio e o polietilenoimina (PEI) atuam como moduladores de fase, com o PEI incentivando uma transição mais eficaz para a estrutura hexagonal, que demonstrou melhores propriedades ópticas.

Em termos de comportamento óptico, as medições de fotoluminescência e absorção demonstraram claramente as transições típicas dos íons de terra rara (Érbio e Itérbio), em especial a emissão do íon Érbio em 1530 nm, cuja intensidade foi aumentada nas amostras parcialmente hexagonais. Este resultado sugere que a estrutura hexagonal favorece a eficiência da captura e emissão de energia luminosa.

O efeito do revestimento com TiO_2 foi evidente, resultando em redução das intensidades de emissão, associado ao fenômeno de *quenching* energético. Este efeito é, no entanto, potencialmente benéfico em contextos fotocatalíticos, onde o semicondutor pode ativar reações como a oxidação de compostos orgânicos voláteis (COVs), uma aplicação ambientalmente relevante.

Os tempos de vida das emissões no infravermelho próximos ao Érbio foram revelados através da fotoluminescência resolvida no tempo, mostrando valores consistentes com a literatura, indicativos de um bom comportamento de retenção de energia óptica, crucial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Portanto, pode-se afirmar que os objetivos iniciais foram atingidos com sucesso, proporcionando uma compreensão aprofundada do potencial destes nanomateriais em tecnologias sustentáveis. Os achados deste trabalho apoiam o desenvolvimento de dispositivos fotocatalíticos eficientes e estabelecem uma base sólida para futuras explorações no design de materiais avançados com aplicações ambientais e fotônicas. Essas descobertas fornecem também orientações para aprimorar técnicas de síntese e funcionalização, promovendo o

avanço de materiais nanoestruturados versáteis e eficazes.

A Apêndice

A.1 Interação Eletromagnética

O entendimento da interação eletromagnética tem evoluído ao longo dos séculos, com contribuições significativas de diversos cientistas. Após os experimentos pioneiros de Newton, as ondas de luz foram formalmente descritas como ondas eletromagnéticas por James Clerk Maxwell em meados do século XIX, através das famosas equações de Maxwell (JACKSON, 1999). Estas equações, que descrevem como campos elétricos e magnéticos interagem, forneceram uma base teórica sólida para a propagação da luz e outras radiações eletromagnéticas.

A virada do século XX viu o nascimento da teoria quântica, introduzindo um novo paradigma para a descrição da matéria e sua interação com a radiação. Albert Einstein, em 1905, propôs a natureza corpuscular da luz ao explicar o efeito fotoelétrico, sugerindo que a luz poderia ser pensada como "pacotes" discretos de energia, ou fótons (EINSTEIN, 1905). Esse conceito foi fundamental para o desenvolvimento da teoria quântica da luz e para a subsequente formulação da mecânica quântica.

À medida que a teoria e a tecnologia avançavam, tornou-se possível não apenas estudar, mas também manipular a interação eletromagnética em escalas cada vez menores. O advento de técnicas de microscopia de alta resolução, como a microscopia eletrônica e a microscopia de força atômica, proporcionou insights sem precedentes sobre os fenômenos eletromagnéticos em escalas atômicas e moleculares (BINNIG; QUATE; GERBER, 1986).

Hoje, a interação eletromagnética é central para uma vasta gama de aplicações, desde imagens médicas, comunicações ópticas e microscopia, até a fabricação de dispositivos em nanoescala. Aprofundar o entendimento dessas interações é essencial para impulsionar futuras inovações em ciência e tecnologia.

A.1.1 Transições Radiativas

A compreensão das transições radiativas está profundamente enraizada nos princípios da mecânica quântica e da teoria quântica dos campos. A emissão e absorção de fótons por átomos e moléculas são consequências diretas da quantização da energia e das interações entre partículas carregadas e campos eletromagnéticos. O modelo de Bohr do átomo, proposto no início do século XX, foi um dos primeiros a fornecer uma descrição quantitativa das transições radiativas, associando-as a saltos entre níveis de energia quantizados (BOHR, 1913).

No contexto moderno, a teoria de perturbação fornece uma abordagem robusta para entender as transições induzidas pela interação com um campo eletromagnético. Aqui, a probabilidade de transição é determinada pelo chamado "elemento de matriz" entre os estados inicial e final, e este elemento de matriz contém informações sobre a natureza e as características da transição (SAKURAI, 1994).

A emissão espontânea, um tipo de transição radiativa, foi um tópico que desafiou a compreensão até que a teoria da eletrodinâmica quântica (QED) foi desenvolvida. Esta teoria, que combina mecânica quântica e teoria da relatividade, foi essencial para descrever interações entre partículas carregadas e o campo eletromagnético, lançando luz sobre fenômenos como o efeito fotoelétrico, que havia sido explicado pela primeira vez por Albert Einstein em 1905 (EINSTEIN, 1905).

Estas transições radiativas, ao serem bem compreendidas, têm sido a espinha dorsal de várias aplicações tecnológicas, desde a invenção do laser até aplicações em comunicações ópticas e espectroscopia (JACKSON, 1999).

Propriedades

Energia do Fóton: A relação $E = h\nu$, derivada da teoria quântica, foi uma das principais realizações de Max Planck no início do século XX. Ele propôs essa relação para resolver o problema da catástrofe ultravioleta associado à radiação do corpo negro. O fóton, a partícula de luz, tem sua energia diretamente proporcional à sua frequência, com a constante de proporcionalidade sendo a constante de Planck h (PLANCK, 1901).

Probabilidade de Transição: A probabilidade de uma transição radiativa ocorrer

é governada pelas regras de seleção da mecânica quântica. Estas regras determinam as transições permitidas entre diferentes estados quânticos. Em átomos, por exemplo, as regras de seleção são frequentemente expressas em termos de números quânticos, como o número quântico angular. No entanto, para elementos de terras raras, certas transições são proibidas pela regra de Laporte, que estabelece que transições entre estados de paridade semelhante são proibidas em um campo elétrico dipolar (BRANSDEN; JOACHAIN, 2000).

Polarização da Luz: A polarização da luz emitida durante transições radiativas pode ser descrita em termos de dois tipos principais: polarização linear e circular. A natureza da polarização é influenciada pela geometria da transição, bem como por fatores externos como campos magnéticos aplicados (HECHT, 2017).

Espectro de Emissão: O espectro de emissão de um átomo ou molécula é determinado pela estrutura de níveis de energia do sistema e as transições possíveis entre esses níveis. A análise espectroscópica destes espectros tem sido uma ferramenta fundamental na determinação da estrutura atômica e molecular, e foi a base para a formulação do modelo de Bohr do átomo (BOHR, 1913).

Aplicações

Transições radiativas são um fenômeno universal que ocorre em muitos sistemas físicos e químicos. As aplicações destas transições são vastas e têm moldado o desenvolvimento da ciência e da tecnologia nas últimas décadas.

Lasers: Lasers, que se baseiam na emissão estimulada de radiação, são dispositivos que geram luz coerente. A emissão estimulada é um processo em que um fóton incidente faz com que um átomo ou molécula excitado emita um fóton com a mesma energia, fase e direção do fóton incidente. Isso leva à amplificação da luz, resultando em um feixe intenso e direcional (SVELTO, 1998).

Espectroscopia: A espectroscopia é uma técnica poderosa que usa a interação da luz com a matéria para obter informações sobre a estrutura, dinâmica, e composição de substâncias. Transições radiativas fornecem a base para a espectroscopia, já que diferentes substâncias têm transições características que podem ser identificadas e analisadas (HOLLAS, 2004).

Comunicações Ópticas: A comunicação óptica utiliza transições radiativas para transmitir e amplificar sinais em fibras ópticas. Amplificadores ópticos, como amplificadores de fibra dopada com érbio (EDFAs), são dispositivos essenciais em redes de telecomunicações modernas, permitindo a transmissão de dados por grandes distâncias sem degradação significativa do sinal (AGRAWAL, 2010).

Iluminação e Displays: LEDs, que são diodos emissores de luz, operam com base na recombinação radiativa de portadores de carga em semicondutores. Quando um elétron se recombina com uma lacuna, libera energia na forma de um fóton, resultando em emissão de luz. Devido à sua eficiência e longevidade, os LEDs revolucionaram a iluminação e a tecnologia de displays (SCHUBERT, 2006).

Medicina: A medicina tem se beneficiado enormemente das transições radiativas, especialmente na área de diagnóstico por imagem. A tomografia por emissão de pósitrons (PET) é uma técnica que utiliza radionuclídeos que emitem pósitrons. Quando esses pósitrons se aniquilam com elétrons, produzem fótons gama que são detectados para criar imagens tridimensionais do corpo. Isso permite aos médicos visualizar processos metabólicos e diagnosticar uma variedade de doenças (CHERRY; SORENSON; PHELPS, 2003).

Estas aplicações ilustram a importância fundamental das transições radiativas em diversas áreas da ciência e tecnologia, refletindo o profundo impacto que têm em nossa sociedade moderna.

A.1.2 Transições não Radiativas

Transições não radiativas desempenham um papel crucial na determinação das propriedades de muitos sistemas ópticos. A ocorrência dessas transições pode determinar a eficiência de um processo ou a qualidade de um dispositivo.

Quando um sistema absorve energia, seja por absorção de fótons ou por outras formas de excitação, pode retornar ao estado fundamental ou a um estado de menor energia por meio de várias rotas. Se a energia for liberada na forma de um fóton, o processo é chamado de transição radiativa. No entanto, em muitos casos, a energia é dissipada sem emissão de luz, por meio de transições não radiativas. Essas transições podem envolver a conversão

da energia excitada em vibrações moleculares ou movimento de átomos ou íons em um cristal.

Existem várias rotas para transições não radiativas:

1. **Transferência de Energia por Ressonância:** Onde a energia é transferida de uma molécula excitada (doadora) para uma molécula vizinha (aceitadora) sem a emissão de um fóton (FÖRSTER, 1949).
2. **Transferência de Carga Interna (ICT):** Processo no qual um elétron é transferido entre partes diferentes de uma molécula após a excitação, resultando em uma distribuição de carga alterada.
3. **Processos de Intersistema Cruzado:** Envolve a conversão entre estados singletes e tripletes em moléculas, geralmente mediada por acoplamento spin-órbita.

A eficiência e a taxa de transições não radiativas são influenciadas por vários fatores, como a estrutura do material, impurezas, defeitos, e temperatura. Em algumas aplicações, transições não radiativas são indesejadas porque podem reduzir a eficiência de dispositivos, como em LEDs ou células solares. No entanto, em outras situações, elas podem ser benéficas, como em materiais de proteção contra radiação ou em técnicas terapêuticas que usam o calor gerado por transições não radiativas para danificar tecidos-alvo, como em terapias fototérmicas.

A compreensão detalhada das transições não radiativas e de seus determinantes é crucial para o projeto de novos materiais com propriedades ópticas desejadas e para o desenvolvimento de dispositivos ópticos avançados (BIRKS, 1970).

Propriedades

A natureza e a eficácia das transições não radiativas são fundamentalmente determinadas por várias propriedades microscópicas e macroscópicas dos materiais:

- **Dissipação de Energia:** As vibrações moleculares resultantes de transições não radiativas são frequentemente classificadas como relaxamentos vibracionais. Estes são geralmente acompanhados de fônons em sólidos, que são quantas de vibração. A

geração excessiva de fônons pode levar ao aquecimento do material, o que é uma consideração crucial no design de dispositivos ópticos e eletrônicos para garantir a estabilidade e a vida útil (HAKEN, 1972).

- **Eficiência:** A probabilidade de uma transição não radiativa ocorrer depende intrinsecamente da disposição dos estados eletrônicos e vibracionais do sistema. Impurezas e defeitos em um material podem atuar como centros não radiativos, aumentando a probabilidade de tais transições. Isso é especialmente importante em semicondutores, onde os defeitos podem reduzir significativamente a eficiência da emissão de luz (STREETMAN; BANERJEE, 2005).
- **Tempo de Vida:** O tempo de vida de um estado excitado é o tempo médio que um elétron gasta nesse estado antes de retornar ao estado fundamental ou a um estado de menor energia. Transições não radiativas tendem a ter tempos de vida mais curtos devido à rápida dissipação de energia em comparação com a emissão de um fóton, que é um processo estatisticamente menos provável. A análise do tempo de vida pode fornecer informações detalhadas sobre os processos de relaxamento em um material (CLEGG, 1996).

A análise aprofundada dessas propriedades e a compreensão dos processos não radiativos são cruciais para otimizar a performance de dispositivos ópticos e materiais luminescentes.

Aplicações

Transições não radiativas, apesar de muitas vezes serem indesejadas em dispositivos que buscam alta eficiência luminosa, desempenham papéis cruciais em diversas aplicações tecnológicas e científicas. O entendimento e controle dessas transições podem ser empregados de maneira benéfica:

1. **Quenching de Fluorescência:** A supressão da fluorescência devido a transições não radiativas é crucial em espectroscopia. Esse efeito é explorado em sensores químicos e biológicos, onde a presença de determinadas substâncias pode ser detectada por meio da alteração da fluorescência. Além disso, em técnicas de imagem de alta

resolução, como a microscopia de super-resolução STED, o quenching controlado da fluorescência é essencial (HELL, 2007).

2. **Materiais Termoelétricos:** Estes materiais têm a capacidade notável de converter diferenças de temperatura em energia elétrica. A eficiência de materiais termoelétricos é frequentemente associada à presença de transições não radiativas, que permitem a condução de calor sem a condução de eletricidade (SNYDER; TOBERER, 2008).
3. **Fototerapia em Medicina:** A conversão de energia luminosa em calor por meio de transições não radiativas é fundamental em tratamentos médicos, como a fototermólise seletiva. Essa técnica é utilizada para tratar condições dermatológicas, incluindo o tratamento de tumores, ao direcionar a energia luminosa para células-alvo e convertê-la em calor (ANDERSON; PARRISH, 1983).
4. **Dispositivos Optoeletrônicos:** As transições não radiativas representam desafios significativos em dispositivos optoeletrônicos, como LEDs e células solares. Essas transições podem reduzir a eficiência do dispositivo ao dissipar energia na forma de calor, em vez de luz ou eletricidade. Assim, é fundamental o desenvolvimento de materiais que minimizem tais transições, visando otimizar a eficiência dos dispositivos (NELSON, 2003; SHOCKLEY; QUEISSER, 1961).

Em resumo, as transições radiativas e não radiativas formam a base para a compreensão de numerosos fenômenos ópticos e aplicações tecnológicas. Estes processos, que governam a interação da matéria com a radiação eletromagnética, são cruciais na definição das propriedades ópticas de materiais e dispositivos. Para um aprofundamento detalhado sobre estas transições, os trabalhos de (GRIFFITHS, 2005), (LAKOWICZ, 2006), e (KITTEL, 2004) são altamente recomendados. À medida que avançamos mais na óptica e na interação da luz com a matéria, é vital compreender como a intensidade da luz se atenua através de um meio, um fenômeno descrito pela Lei de Lambert-Beer, que será o foco da nossa próxima discussão.

A.1.3 Lei de Lambert-Beer

A Lei de Lambert-Beer, consolidada no início do século XIX, estabeleceu uma fundação robusta para os campos da espectroscopia e química analítica. Originada das investigações meticulosas de cientistas como Pierre Bouguer, Johann Lambert e August Beer, essa lei articulou de forma precisa a correlação entre a absorção de luz por uma solução e a concentração do soluto que nela se encontra (BOUGUER, 1729; LAMBERT, 1760; BEER, 1852). Em sua essência, a absorção de luz se dá quando um fóton, carregando energia, é absorvido por um átomo ou molécula, desencadeando transições eletrônicas. A natureza e a permissividade destas transições são rigorosamente ditadas pela mecânica quântica e pelas regras de seleção associadas.

A Lei de Lambert-Beer oferece uma representação matemática detalhada dessa interação. Ela tem relevância particular quando exploramos a radiação eletromagnética, desde regiões do espectro ultravioleta até o infravermelho. Esta fundamentação é essencial para decifrar o comportamento da matéria - independentemente de estar em estado sólido, líquido ou gasoso - quando interage com a radiação eletromagnética.

A absorção óptica, em termos técnicos, serve como um indicador da magnitude de radiação eletromagnética que uma dada amostra consegue absorver. Para que essa absorção seja efetiva, é imperativo que a energia da radiação incidente, denotada como $h\nu$, esteja em sintonia com a diferença de energia entre os estados de transição permitidos, especificamente $(E_2 - E_1)$ (MCMURRY; FAY, 2011), (SILVA, 2017).

A Figura A.1 ilustra as várias componentes de intensidade associadas à interação da luz com um material (SILVA, 2017):

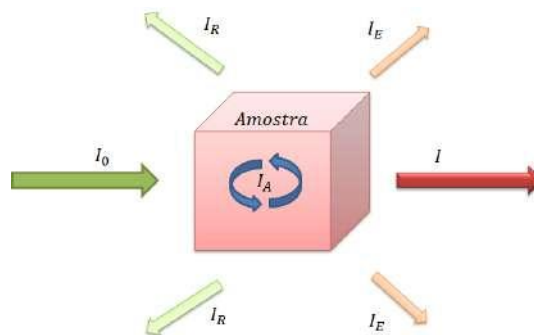


Figura A.1: Visualização das componentes de intensidade durante a interação da radiação eletromagnética com um material (SILVA, 2017).

Os parâmetros ilustrados são definidos como:

I_0 : Intensidade incidente

I_E : Intensidade espalhada pela amostra

I_R : Intensidade refletida pela superfície da amostra

I_A : Intensidade absorvida pelo material

I : Intensidade transmitida através da amostra

A partir destes parâmetros, podemos determinar:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (\text{Transmitância}) \quad (\text{A.1})$$

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (\text{Refletância}) \quad (\text{A.2})$$

$$A = \frac{I_A}{I_0}, \quad (\text{Absorvância}) \quad (\text{A.3})$$

A intensidade total incidente é distribuída entre estas componentes como:

$$I_0 = I + I_A + I_R + I_E \quad (\text{A.4})$$

A relação estabelecida pela Lei de Lambert-Beer entre a intensidade transmitida e a intensidade incidente, considerando a distância que a luz percorre no material, é dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{A.5})$$

Nesta relação, α representa o coeficiente de absorção do material, que pode ser expresso por:

$$\alpha(E) = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{d \log e} = \frac{Abs}{d \log e} \quad (\text{A.6})$$

A absorvância, frequentemente referida como densidade óptica, é determinada por:

$$Abs = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{A.7})$$

O coeficiente de absorção define a propensão de um material para absorver radiação em um específico comprimento de onda. Vinculado a este coeficiente, temos a seção de choque de absorção σ_{ij} , que denota a probabilidade per unitária de um átomo absorver um fóton incidente. Se N representa o número de átomos absorventes por unidade de volume, temos:

$$\sigma_{ij} = \frac{\alpha}{N} \quad (\text{A.8})$$

Para uma exploração mais profunda da Lei de Lambert-Beer, assim como nuances da espectroscopia molecular e de fluorescência, é recomendado recorrer a obras como "*Fundamentals of Molecular Spectroscopy*" de Banwell e McCash (BANWELL; MCCASH, 1994) e "*Principles of Fluorescence Spectroscopy*" de Lakowicz (LAKOWICZ, 2006).

A.2 Espectros do tempo de vida

Com o emprego de um laser de 980 nm, calculou-se o tempo de vida dos quatro principais picos de emissão do Érbio (Er) - 525, 540, 660 e 1530 nm. Esta análise foi restrita aos conjuntos 2 e 3, conforme indicado na tabela 4.1, visando comparar nanopartículas com e sem recobrimento.

Érbio - Excitação 980 nm e Pico de Emissão 1530 nm

Os espectros apresentados nas figuras A.2, A.3, A.4 e A.5 representam a emissão na região do infravermelho em 1530 nm, referente a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do érbio do conjunto 2 e 3 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 980 nm.

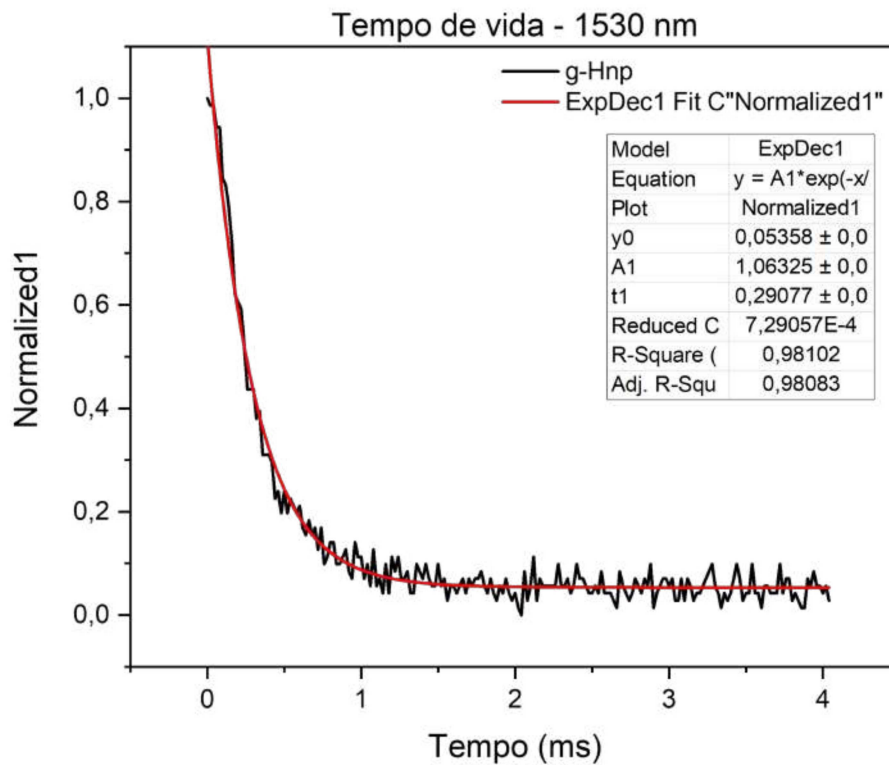


Figura A.2: Tempo de vida no infravermelho para a amostra $g - Hnp$ do conjunto 2, na emissão em 1530 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

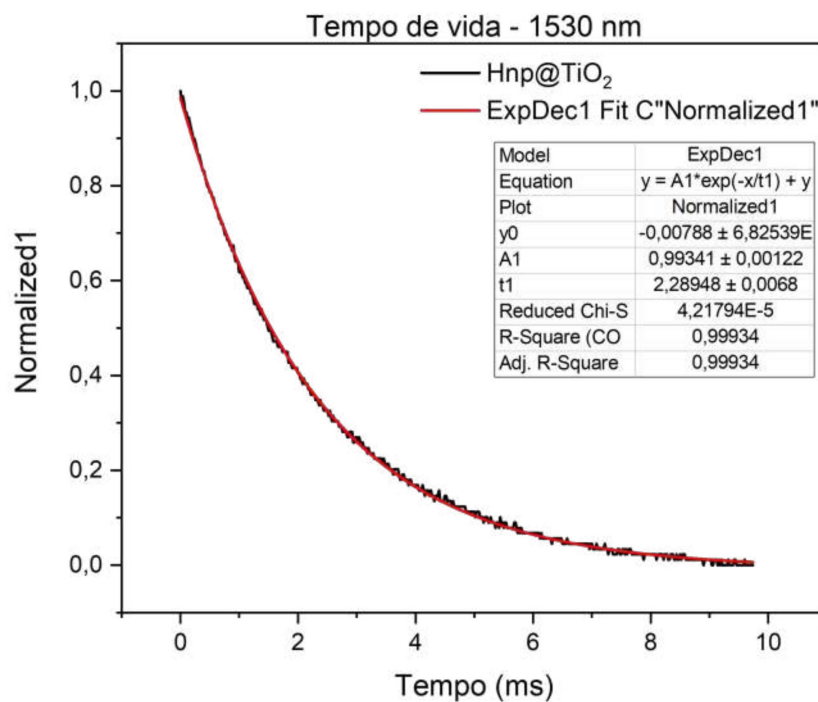


Figura A.3: Tempo de vida no infravermelho para a amostra Cnp do conjunto 2, na emissão em 1530 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

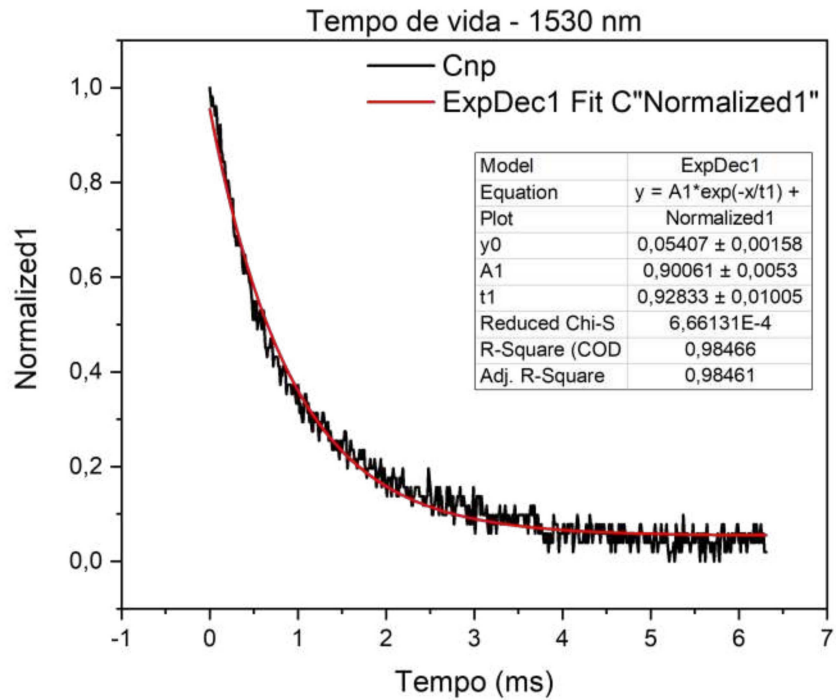


Figura A.4: Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Hnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 1530 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

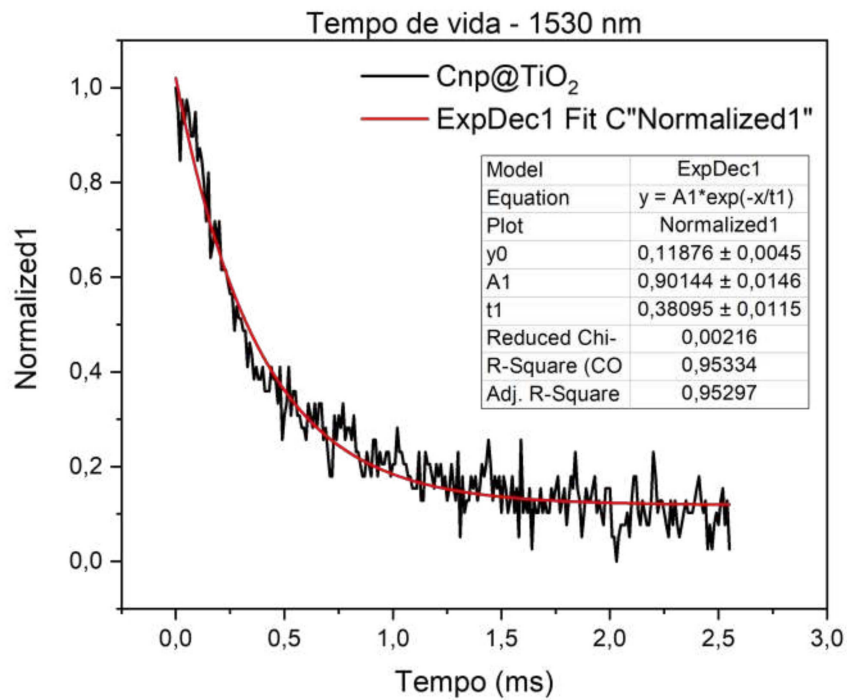


Figura A.5: Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Cnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 1530 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

Érbio - Excitação 980 nm e Pico de Emissão 525 nm

Os espectros apresentados nas figuras A.6, A.7, A.8 e A.9 representam a emissão na região do visível em 525 nm, referente a transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do érbio do conjunto 2 e 3 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 980 nm.

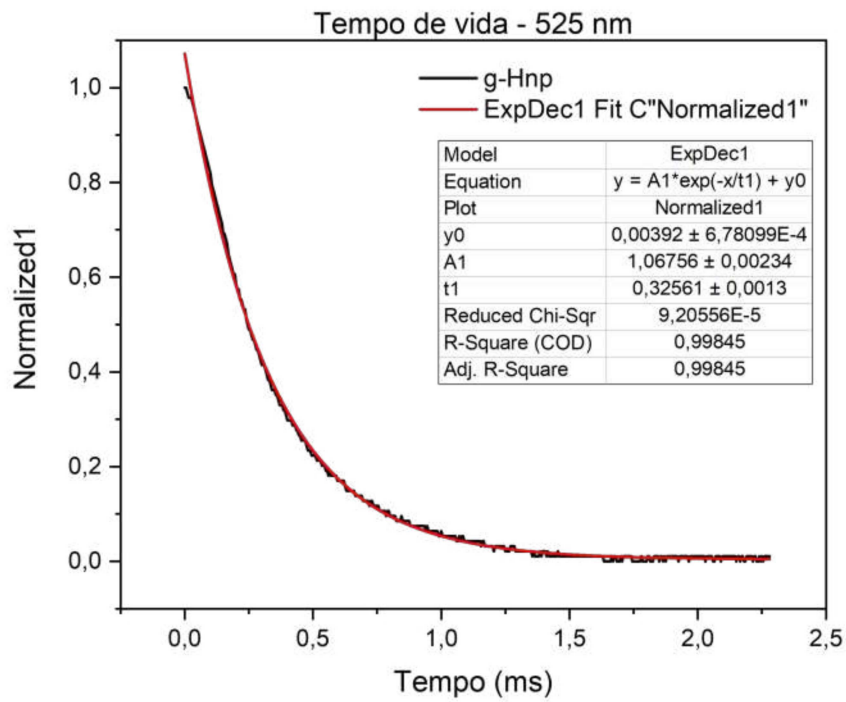


Figura A.6: Tempo de vida no infravermelho para a amostra $g - Hnp$ do conjunto 2, na emissão em 525 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

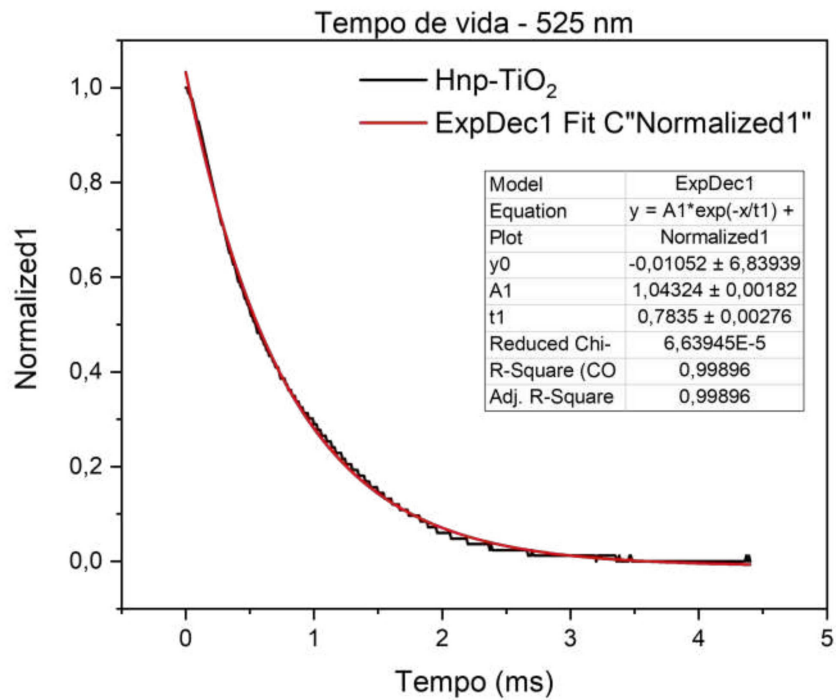


Figura A.7: Tempo de vida no infravermelho para a amostra *Cnp* do conjunto 2, na emissão em 525 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

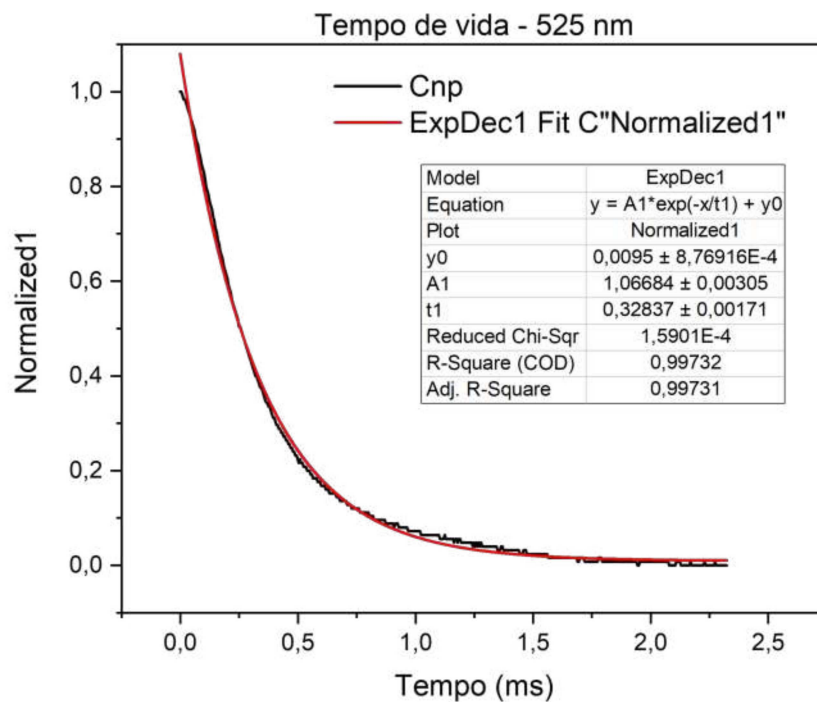


Figura A.8: Tempo de vida no infravermelho para a amostra *Hnp - TiO₂* do conjunto 3, na emissão em 525 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

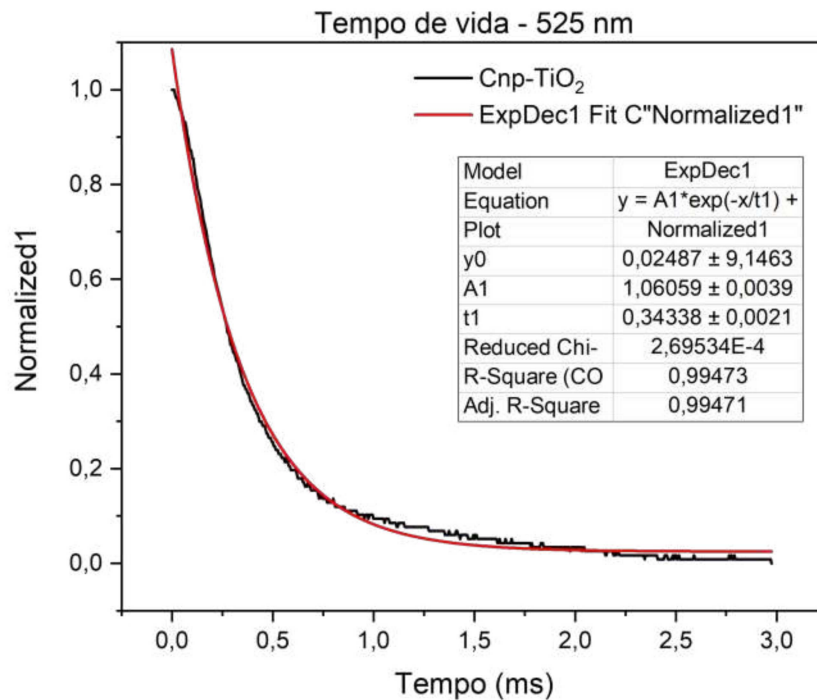


Figura A.9: Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Cnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 525 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

Érbio - Excitação 980 nm e Pico de Emissão 540 nm

Os espectros apresentados nas figuras A.10, A.11, A.12 e A.13 representam a emissão na região do visível em 540 nm, referente a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do érbio do conjunto 2 e 3 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 980 nm.

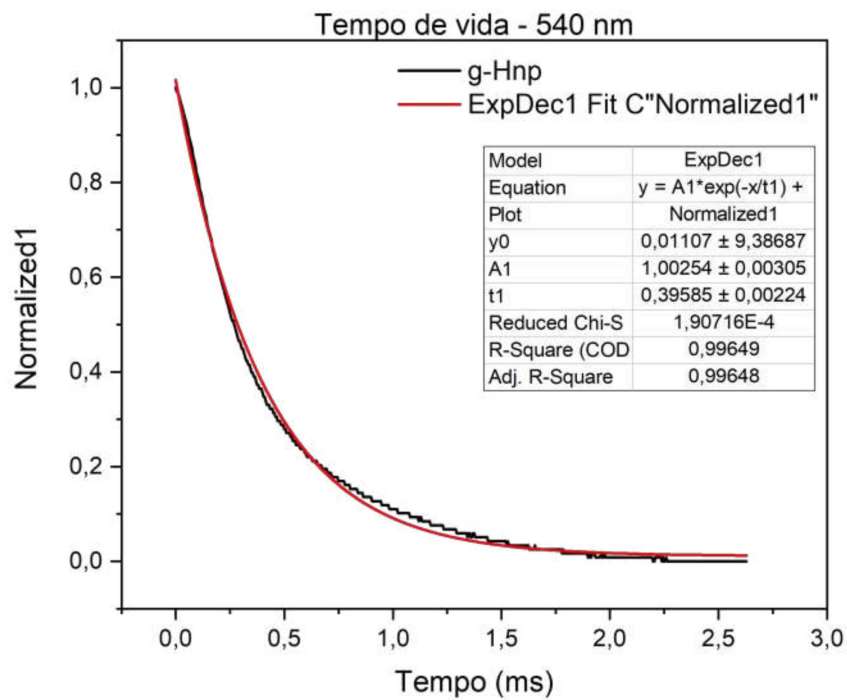


Figura A.10: Tempo de vida no infravermelho para a amostra $g - Hnp$ do conjunto 2, na emissão em 540 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

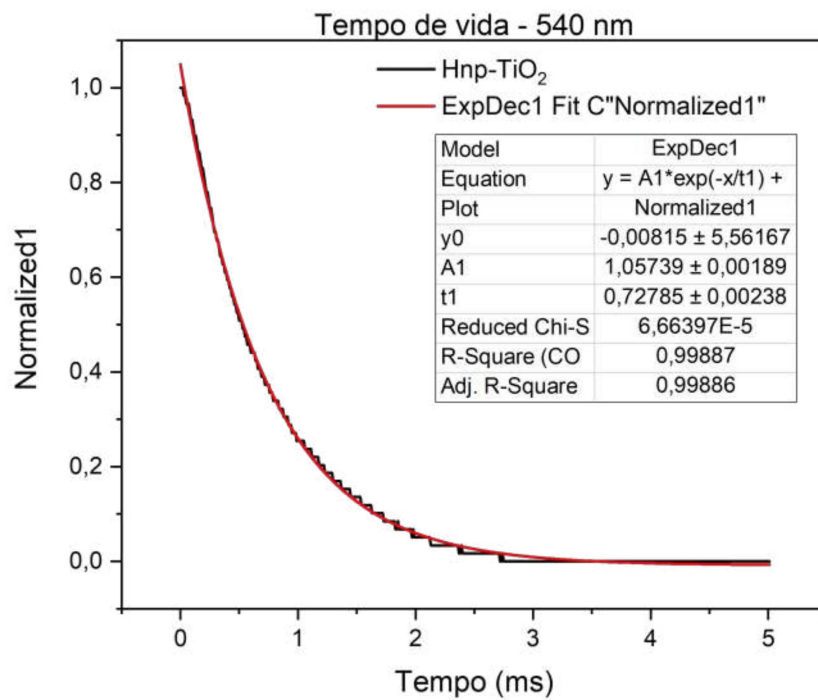


Figura A.11: Tempo de vida no infravermelho para a amostra Cnp do conjunto 2, na emissão em 540 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

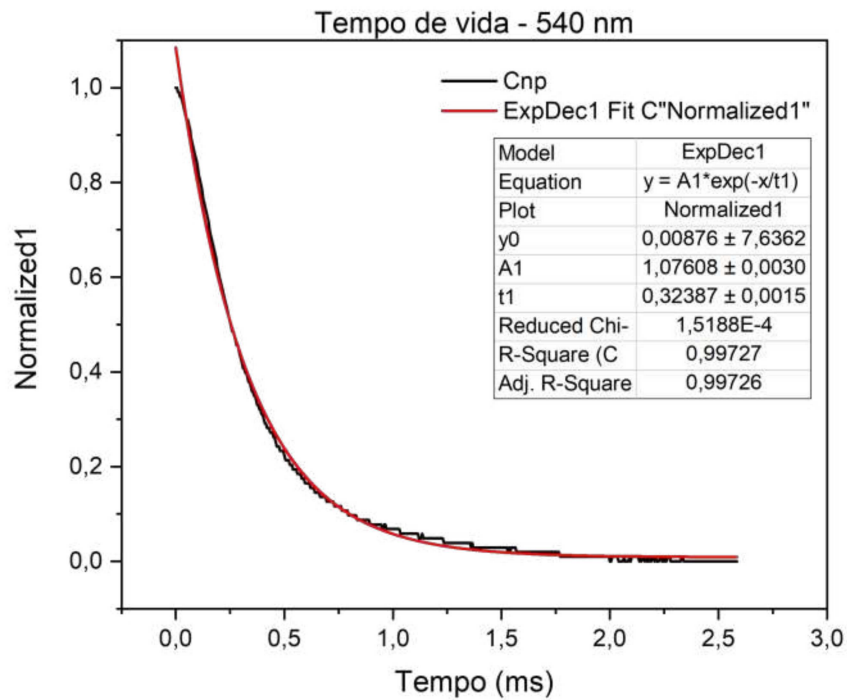


Figura A.12: Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Hnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 540 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

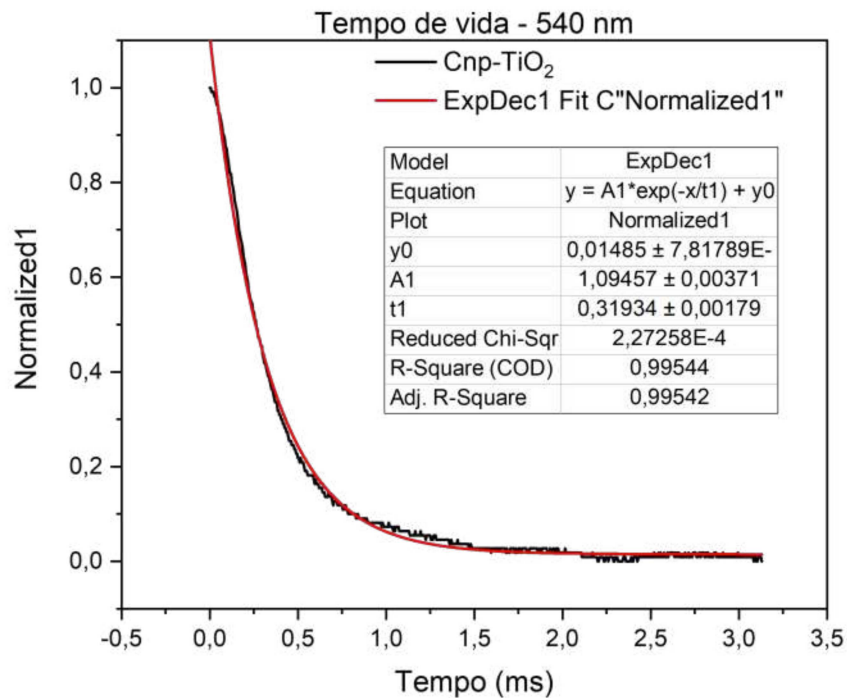


Figura A.13: Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Cnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 540 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

Érbio - Excitação 980 nm e Pico de Emissão 660 nm

Os espectros apresentados nas figuras A.14, A.15, A.16 e A.17 representam a emissão na região do visível em 660 nm, referente a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do érbio do conjunto 2 e 3 da tabela 4.1, quando excitado com um laser de 980 nm.

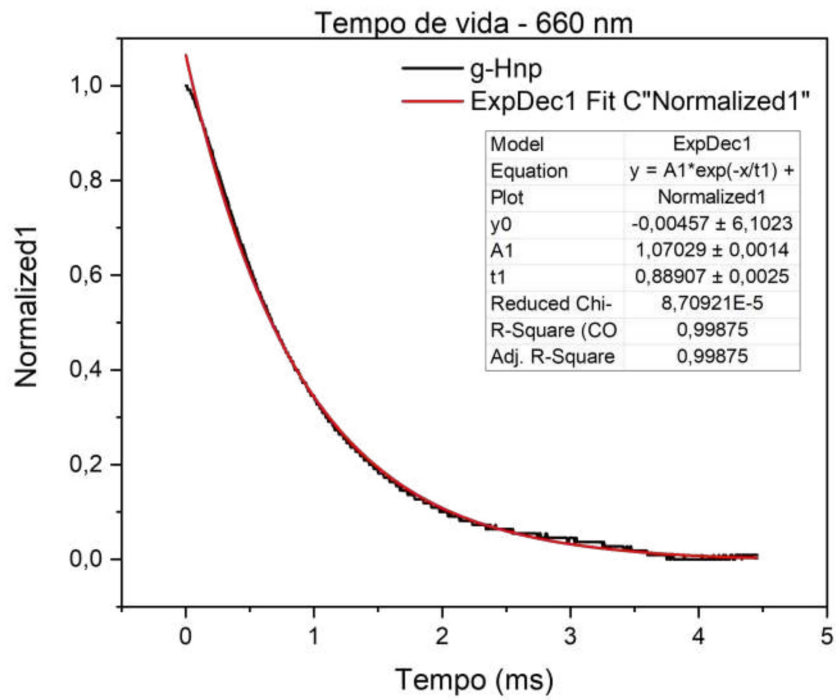


Figura A.14: Tempo de vida no infravermelho para a amostra $g - Hnp$ do conjunto 2, na emissão em 660 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

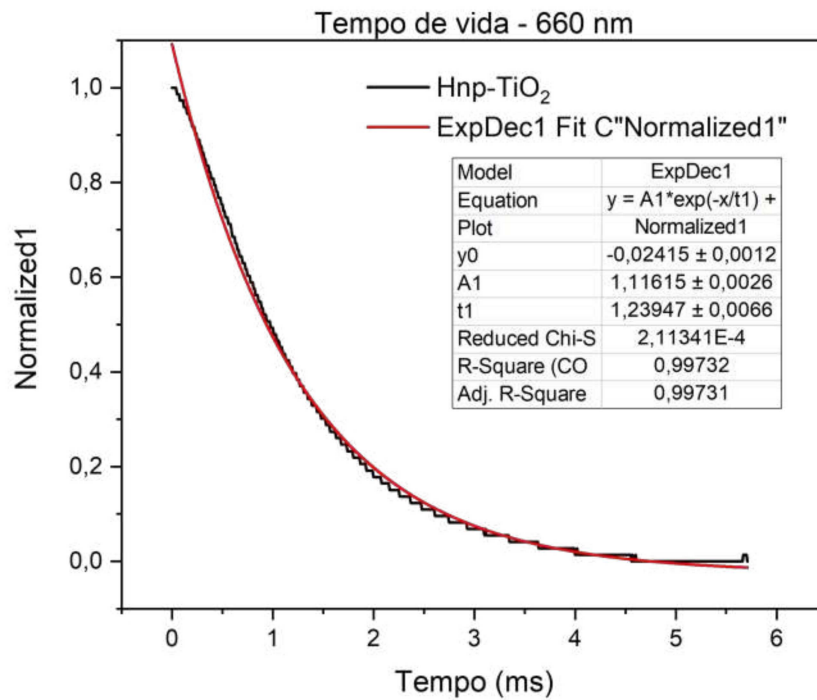


Figura A.15: Tempo de vida no infravermelho para a amostra *Cnp* do conjunto 2, na emissão em 660 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

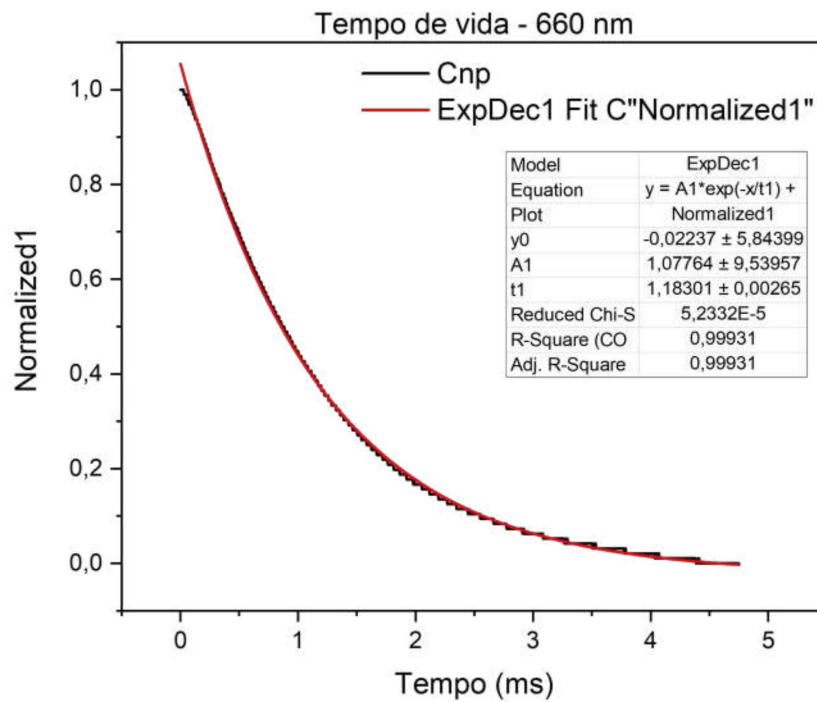


Figura A.16: Tempo de vida no infravermelho para a amostra *Hnp - TiO2* do conjunto 3, na emissão em 660 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

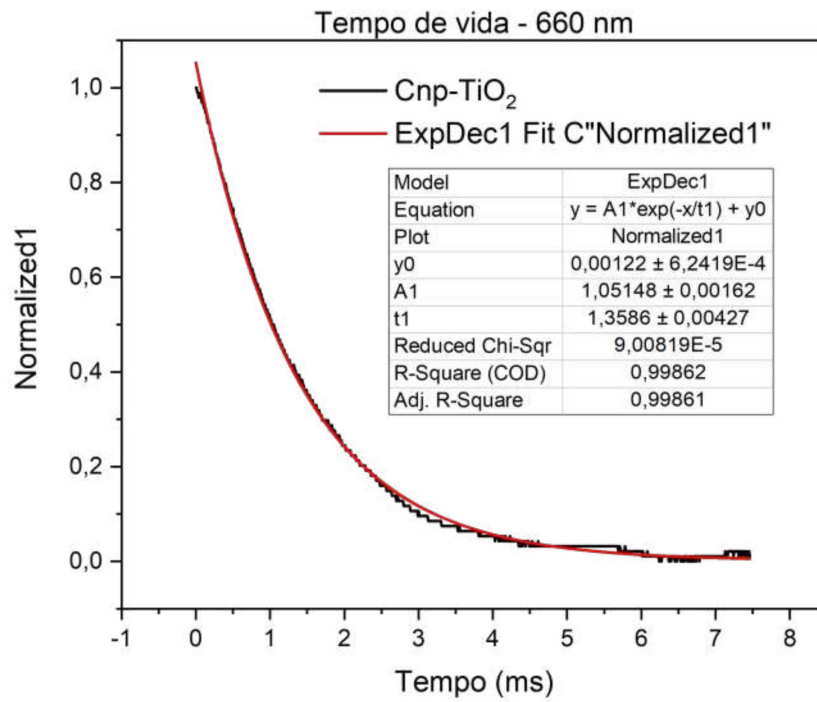


Figura A.17: Tempo de vida no infravermelho para a amostra $Cnp - TiO_2$ do conjunto 3, na emissão em 660 nm. Amostra excitada pelo laser de 980 nm.

Referências Bibliográficas

- AGRAWAL, G. P. **Fiber-Optic Communication Systems**. 4th. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933–937, 1996.
- ANDERSON, R. R.; PARRISH, J. A. Selective photothermolysis: precise microsurgery by selective absorption of pulsed radiation. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 220, n. 4596, p. 524–527, 1983.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. [S.l.]: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- AUZEL, F. Upconversion processes in coupled ion systems. **Journal of Luminescence**, v. 45, p. 341–345, 1990.
- _____. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139–174, 2004.
- AVRAM, D.; TISEANU, I.; VASILE, B. et al. Near infrared emission properties of er doped cubic sesquioxides in the second/third biological windows. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 8, p. 18033, 2018.
- BALBINO, R. de O. **Remoção do Corante Azul de Metileno por Fotocatálise Heterogênea com Radiação UV Artificial e Dióxido de Titânio TiO_2 como Catalisador**. Tese (Doutorado) — UTFPR, Campo Mourão, 2015. Doutorado.
- BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M. **Fundamentals of Molecular Spectroscopy**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1994.
- BASTOS, V. et al. Stability, dissolution, and cytotoxicity of $NaYF_4$ -upconversion nanoparticles with different coatings. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 12, p. 3770, 2022.
- BEER, A. Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 162, n. 5, p. 78–88, 1852.
- BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Physical Review Letters**, APS, v. 56, n. 9, p. 930–933, 1986.
- BIRKS, J. **Photophysics of Aromatic Molecules**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1970.
- BOHR, N. On the constitution of atoms and molecules. **Philosophical Magazine**, Taylor & Francis, v. 26, n. 151, p. 1–25, 1913.
- BOUGUER, P. **Essai d’Optique sur la Gradation de la Lumière**. [S.l.]: Claude Jombert, 1729.
- BRANSDEN, B.; JOACHAIN, C. **Physics of Atoms and Molecules**. 2nd. ed. [S.l.]: Pearson Education, 2000.

- BUNZLI, J.-C. G. Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, Taylor and Francis, v. 67, 2014.
- BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025–1102, 2005.
- CALANDRA, P.; LOMBARDO, D.; NERI, F.; RUGGIRELLO, A.; TRUSSO, S.; LIVERI, V. T. Synthesis of yb nanoparticles by laser ablation of ytterbium target in sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate reverse micellar solution. **Materials Letters**, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.12.004>>.
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. [S.l.]: Wiley, 2007.
- CANTOR, C. M.; LANDSBERG, P. T. **Optics After Newton: Theories of Light in Britain and Ireland, 1704-1840**. [S.l.]: Manchester University Press, 2001.
- CHANG, J.; LIU, Y.; LI, J.; WU, S.; NIU, W.; ZHANG, S. Strong red and nir emission in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{TM}^{3+}/\text{QDs}$ nanoheterostructures. **J. Mater. Chem. C**, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 1168–1173, 2013.
- CHEMBAM. **Nanotechnology**. 2023. Acessado em: [20 de agosto de 2023. Disponível em: <<https://chembam.com/definitions/nanotechnology/>>.
- CHEN, G. et al. Advances in the application of upconversion nanomaterials during diseases diagnostics. **Biomaterials**, v. 33, n. 5, p. 1701–1711, 2015.
- CHEN, X.; LIU, H.; WANG, F.; ZHANG, Y.; FAN, X.; HAN, Y. Defects in lanthanide-doped upconversion nanoparticles: Tailoring optical properties. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 2, p. 878–885, 2014.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.
- CHEN, X.; ZHOU, D.; XU, W. et al. Fabrication of au-ag nanocage @ NaYF_4 @ NaYF_4 : Yb , Er core-shell hybrid and its tunable upconversion enhancement. **Scientific Reports**, v. 7, p. 41079, 2017.
- CHERRY, S. R.; SORENSON, J. A.; PHELPS, M. E. **Physics in Nuclear Medicine**. 3rd. ed. [S.l.]: Saunders, 2003.
- CLEGG, R. M. Fluorescence resonance energy transfer and nucleic acids. **Methods in Enzymology**, v. 211, p. 353–388, 1996.
- CSAPÓ, E. et al. Synthesis and characterization of ag/au alloy and core(ag)-shell(au) nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 415, p. 281–287, 2012.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. [S.l.]: Prentice Hall, 2001.
- CUSANO, A.; CUTOLO, A.; ALBERT, J. (Ed.). **Fiber Bragg Gratings Sensors: Recent Advancements, Industrial Applications and Market Exploitation**. [S.l.]: Bentham Science Publishers, 2009. ISBN 9781608050841.

- DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 293–346, 2004.
- DEMTRODER, W. **Laser Spectroscopy - Basic Concepts and Instrumentation**. [S.l.]: Springer, 2008.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, 2003.
- EINSTEIN, A. On a heuristic viewpoint concerning the production and transformation of light. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 322, n. 6, p. 132–148, 1905.
- EL-SAYED, M. A. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 257–264, 2001.
- ENDE, B. V. D.; AARTS, L.; MEIJERINK, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP**, v. 11, 2009.
- FALCI, R. F. **Luminescência e Transferência de Energia em vidros PZABP dopados com Yb³⁺, Tm³⁺ e nanocristais de ZnTe**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Juiz de Fora, 2017.
- FECHINE, P. B. A. **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais**. [S.l.]: Imprensa Universitária, 2020.
- FREEMAN, R.; WILLNER, I. Optical molecular sensing with semiconductor quantum dots (qds). **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 10, p. 4067–4085, 2012.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.
- FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. **Annalen der Physik**, v. 437, n. 1-2, p. 55–75, 1949.
- GAWANDE, M. B. et al. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7540–7590, 2015.
- GIANG, L. T. K.; TREJGIS, K.; MARCINIAK, L. et al. Fabrication and characterization of up-converting *beta*- $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ @ NaYF_4 core-shell nanoparticles for temperature sensing applications. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 10, p. 14672, 2020.
- GIL-LONDOÑO et al. Extrinsic point defects in *tio*₂ - acetylacetone charge-transfer complex and their effects on optical and photochemical properties. **Inorganic Chemistry**, v. 62, n. 5, p. 2273–2288, 2023.
- GOLDYS, E. M.; DROZDOWICZ-TOMSIA, K. Photon avalanche upconversion in lanthanide doped materials. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 92, n. 10, p. 5872–5876, 2002.
- GRIFFITHS, D. **Introduction to Quantum Mechanics**. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2005.

- GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338–344, 2001.
- GUNASEELAN, M.; YAMINI, S.; KUMAR, G.; SENTHILSELVAN, J. Highly efficient upconversion luminescence in hexagonal $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ nanocrystals synthesized by a novel reverse microemulsion method. **Optical Materials**, v. 75, p. 174–186, 2018.
- GUTZOW, L. S.; SHMELZER, W. P. **The Vitreous State**. [S.l.]: Springer, 2013.
- HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 26, p. 5808–5829, 2011.
- HABRAN, M. et al. Visible light sensitive mesoporous nano hybrids of lepidocrocite-like ferrititanate coupled to a charge transfer complex: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of no. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v. 365, p. 133–144, oct 2018.
- HAKEN, H. **Quantum Field Theory of Solids**. [S.l.]: North-Holland Publishing Co., 1972.
- HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. [S.l.]: W.H. Freeman and Company, 2015.
- HECHT, E. **Optics**. 5th. ed. [S.l.]: Pearson, 2017.
- HECHT, J. **City of Light: The Story of Fiber Optics**. [S.l.]: Oxford University Press, 1999.
- HEDRICK, J. Rare earth elements. **U.S. Geological Survey**, 2004.
- HEER, S.; LEHMANN, O.; HAASE, M.; GÜDEL, H. U. Blue, green, and red upconversion emission from lanthanide-doped lupo4 and ybpo4 nanocrystals in a transparent colloidal solution. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley-VCH, v. 42, n. 28, p. 3179–3182, 2003.
- HEER, S. D.; GÜDEL, H. U.; HAASE, M.; GARTNER, C.; REISFELD, R. Blue, green and red upconversion emission from lanthanide-doped lupo4 and ybpo4 nanocrystals in a transparent colloidal solution. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 34, p. 2122–2124, 1995.
- HELL, S. W. Far-field optical nanoscopy. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 316, n. 5828, p. 1153–1158, 2007.
- HEMMER, E.; ACOSTA-MORA, P.; MÉNDEZ-RAMOS, J.; FISCHER, S. Upconverting nanoparticles: assessing the toxicity. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 128–137, 2013.
- HERTZ, H. Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtes auf die electriche entladung. **Annalen der Physik**, Wiley-VCH, v. 267, n. 8, p. 983–1000, 1887.
- HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4th. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.
- HOLSA, J. et al. White up-conversion luminescence of $NaYF_4 : Yb^{3+}, Pr^{3+}, Er^{3+}$. **Optical Materials**, v. 36, p. 1627–1630, 2014.
- HONG, A.-R.; SHIN, S.; KANG, G.; KO, H.; JANG, H. Intense near-infrared light-emitting nayf4:nd,yb-based nanophosphors for luminescent solar concentrators. **Materials**, MDPI, v. 16, p. 3187, 2023.

- HORST, S. **Glass: nature, structure, and properties**. 1. ed. New York: Springer, 1991.
- INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 279–306, 2000.
- INTHEMINE. **Geopolítica das Terras Raras - Artigo na Íntegra**. 2023. Acessado em: [10/10/2023]. Disponível em: <<https://www.inthemine.com.br/site/geopolitica-das-terras-raras-artigo-na-integra/>>.
- ISO. **Nanotecnologias - Vocabulário - Parte 4: Nanoobjetos**. 2015.
- JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3rd. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1999.
- JR., K. A. G.; BÜNZLI, J.-C.; PECHARSKY, V. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 1978.
- KAMAT, P. V. **Quantum Dot Solar Cells: Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters**. 2010. 18737-18753 p.
- KIRA, M.; JAHNKE, F.; KOCH, S. W. Quantum theory of secondary emission in optically excited semiconductor quantum wells. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 82, n. 17, p. 3544–3547, 1999.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th. ed. [S.l.]: Wiley, 2004.
- KLINGSHIRN, C. F. **Semiconductor Optics**. [S.l.]: Springer, 2012. ISBN 978-3-642-28361-1.
- KUMAR, V. B. K. K. S.; PAIK, P. Recent advancement in functional core-shell nanoparticles of polymers: Synthesis, physical properties, and applications in medical biotechnology. **Journal of Nanoparticles**, v. 2013, 2013.
- LAKOWICZ, J. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. [S.l.]: Springer, 2006.
- LAMBERT, J. H. **Photometria sive De mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae**. [S.l.]: Eberhardt Klett, 1760.
- LEE, J. S.; KIM, Y. J. The effects of preparation conditions on the structural and up-conversion properties of $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ nano powders. **Optical Materials**, v. 33, p. 1111–1115, 2011.
- LI, C. et al. Synthesis of rhombic hierarchical YF_3 nanocrystals and their use as upconversion photocatalysts after TiO_2 coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 560, p. 10–14, mar 2013.
- LI, Z.; RUCKENSTEIN, E. Water-soluble poly(acrylic acid) grafted luminescent silicon nanoparticles and their use as fluorescent biological staining labels. **Nano Letters**, v. 4, n. 8, p. 1463–1467, 2011.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.
- LIU, S.; ZENG, T.; SUN, H. Graphene-based materials for photocatalytic applications. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 29, p. 10155–10172, 2014.

LIU, X.; LI, Z.; LI, T.; WANG, J. Synthesis and optical properties of NaYF_4 nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, Hindawi, v. 2015, 2015.

LOK, M. **Coprecipitation**. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9783527626854.ch7>>.

LUCAS, J.; LUCAS, P.; MERCIER, T. L.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W. G. **Rare Earths: Science, Technology, Production and Use**. [S.l.]: Elsevier, 2015.

MA, Y.; WANG, X.; JIA, Y.; CHEN, X.; HAN, H.; LI, C. Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 1-2, p. 23–35, 2014.

MAEDA, K. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. **ACS Energy Letters**, v. 1, p. 565–572, 2010.

MAEDA, K.; DOMEN, K. Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 18, p. 2655–2661, 2009.

MAGAZINE, Q. **Ideal Glass Would Explain Why Glass Exists at All**. 2023. Disponível em: <<https://www.quantamagazine.org/ideal-glass-would-explain-why-glass-exists-at-all-20200311/>>.

MAI, H. X. et al. High quality sodium rare earth fluoride nanocrystals- controlled synthesis and optical properties. **Journal of the America Chemical Society**, v. 128, p. 6426–6436, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja060212h>>.

MAI, H. X.; ZHANG, Y. W.; SUN, L. D.; YAN, C. H. Size- and phase-controlled synthesis of monodisperse $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ nanocrystals from a unique delayed nucleation pathway monitored with upconversion spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 37, p. 13730–13739, 2007.

MANCIC, L. et al. Tetracycline removal through the synergy of catalysis and photocatalysis by novel $\text{NaYF}_4 : \text{Yb, Tm} @ \text{TiO}_2$ - acetylacetonate hybrid core-shell structures. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, 2023. ISSN 1422-0067. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1422-0067/24/11/9441>>.

MAURO, J.; GUPTA, P.; LOUCKS, R. Continuously broken ergodicity: A new paradigm for glass transition behavior. **Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 20, 2014.

MAURO, J.; YUE, Y.; ELLISON, A.; GUPTA, P.; ALLAN, D. Viscosity of glass-forming liquids. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 47, p. 19780–19784, 2009.

MCMURRY, J. E.; FAY, R. C. **Chemistry**. 6. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2011.

NEAMEN, D. A. **Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles**. 4th. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2011.

NELSON, J. **The Physics of Solar Cells**. [S.l.]: Imperial College Press, 2003.

NOVOTNY, L.; HECHT, B. **Principles of Nano-Optics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.

- PIERRET, R. **Semiconductor Device Fundamentals**. [S.l.]: Addison-Wesley, 1996.
- PINHEIRO, L. B. d. O. **Síntese de Nanopartículas Conversoras Ascendentes NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ e sua Influência na Estrutura e na Morfologia do Nanomaterial**. Dissertação (Dissertação) — UniFOA, Volta Redonda, 2021.
- PLANCK, M. On the law of distribution of energy in the normal spectrum. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 309, n. 3, p. 553–563, 1901.
- POLLNAU, M. et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition metal ion systems. **Physical Review B**, v. 61, n. 5, p. 3337, 2000.
- QIN, H.; WU, D.; SATHIAN, J. et al. Tuning the upconversion photoluminescence lifetimes of nayf₄:yb³⁺, er³⁺ through lanthanide gd³⁺ doping. **Scientific Reports**, v. 8, p. 12683, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-018-30983-9>>.
- RENERO-LECUNA, C. et al. Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in $\beta - NaYF_4 2\%Er^{3+}, 20\%Yb^{3+}$. **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 3442–3448, 2011.
- RICHARDSON, D. et al. Hole-assisted lightguide fiber for terabit/sec transmission. **Optics Letters**, v. 22, n. 23, p. 1771–1773, 1997.
- SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics**. Revised. [S.l.]: Addison-Wesley, 1994.
- SANGHERA, J.; AGGARWAL, I. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for ir applications: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 256-257, p. 6–16, 1999.
- SAPSFORD, K. E.; ALGAR, W. R.; BERTI, L.; GEMMILL, K. B.; CASEY, B. J.; OH, E.; STEWART, M. H.; MEDINTZ, I. L. Functionalizing nanoparticles with biological molecules: developing chemistries that facilitate nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 3, p. 1904–2074, 2013.
- SCHUBERT, E. F. **Light-Emitting Diodes**. 2nd. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.
- SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN 0854046399.
- SHEN, J. et al. Core-shell structured upconversion $YF_3 : Yb^{3+}, Er^{3+}@TiO_2$ nanocrystals for in situ controlled and targeted drug release. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 15, p. 2265–2273, 2014.
- SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. **Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells**. [S.l.]: AIP, 1961. v. 32. 510–519 p.
- SIEGMAN, A. E. **Lasers**. [S.l.]: University Science Books, 1986.
- SILFVAST, W. T. **Laser Fundamentals**. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. Science. ISBN 978-0-521-83345-8.
- SILVA, I. L. da. Dissertação, **Espectroscopia óptica do Cristal de Safira dopado com íons de Titânio (Ti³⁺) para aplicação em cavidades ópticas**. Juiz de Fora: [s.n.], 2017.

- SIMONI, W. et al. **O estado da qualidade do ar do brasil**. 2021. 1-32 p. Acessado em: 13 out. 2021. Disponível em: <<https://wribrasil.org.br/pt/publicacoes/o-estado-da-qualidade-do-ar-no-brasil>>.
- SKOOG, D.; HOLLER, F.; CROUCH, S. **Principles of Instrumental Analysis**. [S.l.]: Thomson Brooks/Cole, 2007.
- SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. [S.l.]: Wiley, 2006.
- SNYDER, G. J.; TOBERER, E. S. Thermoelectric efficiency and compatibility. **Physical Review Letters**, APS, v. 101, n. 10, p. 107001, 2008.
- STOKES, G. G. Front matter. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, JSTOR, v. 142, p. i–viii, 1852.
- STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. **Solid State Electronic Devices**. [S.l.]: Prentice Hall, 2005.
- SUN, S.; ZENG, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 28, p. 8204–8205, 2002.
- SUYVER, J.; GRIMM, J.; van Veen, M.; BINER, D.; KRÄMER, K.; GÜDEL, H. Upconversion spectroscopy and properties of NaYF_4 doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and/or Yb^{3+} . **Journal of Luminescence**, v. 117, n. 1, p. 1–12, 2006. ISSN 0022-2313.
- SVELTO, O. **Principles of Lasers**. 4th. ed. [S.l.]: Springer, 1998.
- SZE, S. **Physics of Semiconductor Devices**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1981.
- TAN, H.; SANTBERGEN, R.; SMETS, A. H. M.; ZEMAN, M. Optical properties of amorphous and crystalline materials for photonic applications. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 110, n. 12, p. 121903, 2017.
- TOMASETTA, L. **Ellipsometry and polarized light**. [S.l.]: North Holland, 1999.
- TSAI, T.-H.; VARSHNEYA, A. K. Halide glasses: a review of their structures, properties, fabrication and applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345-346, p. 372–382, 2004.
- VALVERDE, R.; MORAIS, A.; CAIXETA, L.; CARNEIRO, G. Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente de fenton e fotocatalise heterogenea. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 11, 02 2016.
- VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. [S.l.]: Academic Press, 2006. ISBN 0127322515.
- VETRONE, F.; NACCACHE, R.; MAHALINGAM, V.; MORGAN, C. G.; CAPOBIANCO, J. A. The active-core/active-shell approach: A strategy to enhance the upconversion luminescence in lanthanide-doped nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 2924–2929, 2009.
- VUONG, T. T. et al. Controllable structural and optical properties of $\text{NaYF}_4:\text{Tm}$, Yb microparticles by Yb^{3+} doping for anti-counterfeiting. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 19317–19324, 2023.

- WANG, C.; TAO, H.; CHENG, L.; LIU, Z. Near-infrared light induced in vivo photodynamic therapy of cancer based on upconversion nanoparticles. **Biomaterials**, v. 32, n. 26, p. 6145–6154, 2011.
- WANG, F.; LIU, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 4, p. 976–989, 2008.
- _____. _____. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 2, p. 976–989, 2010.
- WANG, F. et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. **Nature**, 2010.
- WANG, M.; HU, C.; SU, Q. Luminescent lifetime regulation of lanthanide-doped nanoparticles for biosensing. **Biosensors**, v. 12, n. 2, p. 131, 2022.
- WANG, Z.; LI, C.; DOMEN, K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 5371–5408, 2015.
- WEBER, M. J. **Handbook of Optical Materials**. [S.l.]: CRC Press, 2002.
- WEYL, W. A.; MARBOE, E. C. Formation of amorphous solids and characterization of their structures by energy profiles. **J. Soc. Glass Technol.**, v. 43, p. 191–210, 1949.
- XIA, X. et al. Synthesis and photocatalytic properties of *tio*₂ nanostructures. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 2187, 2008.
- XU, J. et al. Recent advances in near-infrared emitting lanthanide-doped nanoconstructs: Mechanism, design and application for bioimaging. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 381, p. 104–134, 2019. ISSN 0010-8545.
- YANG, D.; CHEN, D.; HE, H. et al. Controllable phase transformation and mid-infrared emission from er³⁺-doped hexagonal-/cubic-nayf₄ nanocrystals. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 6, p. 29871, 2016.
- YANG, D. et al. Controllable phase transformation and mid-infrared emission from er³⁺-doped hexagonal-/cubic-nayf₄ nanocrystals. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–11, 2016.
- YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. 4th. ed. [S.l.]: Springer, 2010.
- ZAKERY, A.; ELLIOTT, S. R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 330, n. 1-3, p. 1–12, 2006.
- ZARZYCKI, J. **Glasses and the Vitreous State**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1991.
- ZENG, J.-H.; SU, J.; LI, Z.-H.; YAN, R.-X.; LI, Y.-D. Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase *NaYF₄ : Yb, Er³⁺* phosphors of controlled size and morphology. **Advanced Materials**, v. 17, p. 2119–2123, 2005.
- ZHANG, F.; SHI, Y.; SUN, X.; ZHAO, D.; STUCKY, G. D. Luminescent yvo₄:eu nanoparticles: Preparation, characterization, and their applications to biocompatible polymeric nanocomposites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 28, p. 12243–12249, 2009.

- ZHANG, F.; ZHANG, Y. Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing. **Sensors**, v. 12, n. 3, p. 2414–2435, 2010.
- ZHANG, J.; SHEN, H.; GUO, W.; WANG, S.; ZHU, C.; XUE, F.; HOU, J.; SU, H.; YUAN, Z. An upconversion $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{TiO}_2$ core-shell nanoparticle photoelectrode for improved efficiencies of dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 226, p. 47–53, 03 2013.
- ZHANG, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; GONG, J. R. Noble metal free reduced graphene oxide-zn_xcd_{1-x}s nanocomposite with enhanced solar photocatalytic h₂-production performance. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 4584–4589, 2012.
- ZHANG, N.; LIU, S.; XU, Y. J. Recent progress on metal core@semiconductor shell nanocomposites as a promising type of photocatalyst. **Nanoscale**, v. 8, p. 12248–12282, 2016.
- ZHAO, J.; JIA, T.; WANG, X.; KONG, X. Controlled synthesis of water-soluble $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles with surfactant dependent properties. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1–7, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/821706>>.
- ZHAO, J. et al. Controlled synthesis, formation mechanism, and great enhancement of red upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanocrystals-submicroplates at low doping level. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 15666–15672, 2008.
- ZHARZYCKI, J. **Glasses and Amorphous Materials**. [S.l.]: Wiley, 1991.
- ZHOU, B.; SHI, B.; JIN, D.; LIU, X. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications. **Nature Nanotechnology**, v. 10, p. 924–936, 2018.
- ZHOU, R.; MA, T.; QIU, B.; LI, X. Controlled synthesis of $\beta - \text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ microphosphors and upconversion luminescence property. **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, p. 23–28, 2017. ISSN 0254-0584.