



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ÍISIS FRIGERI MANALI

Luminescência de nanopartículas de tetrafluoreto de ítrio e sódio dopadas com európio(III) excitadas nas regiões do ultravioleta, ultravioleta de vácuo e raios X.

CAMPINAS

2023

ÍSIS FRIGERI MANALI

Luminescência de nanopartículas de tetrafluoreto de ítrio e sódio dopadas com európio(III) excitadas nas regiões do ultravioleta, ultravioleta de vácuo e raios X.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli

Co-orientadora: Dra Verônica de Carvalho Teixeira

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna Ísis Frigeri Manali e orientada pelo Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli e pela Dra. Verônica de Carvalho Teixeira.

CAMPINAS

2023

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

M311I Manali, Ísis Frigeri, 1993-
Luminescência de nanopartículas de tetrafluoreto de ítrio e sódio dopadas com európio(III) excitadas nas regiões do ultravioleta, ultravioleta de vácuo e raios X / Ísis Frigeri Manali. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Fernando Aparecido Sigoli.
Coorientador: Verônica de Carvalho Teixeira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Fotoluminescência. 2. Luminescência óptica excitada por raios X. 3. Európio(III). 4. Nanopartículas. I. Sigoli, Fernando Aparecido, 1972-. II. Teixeira, Verônica de Carvalho. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Luminescence of yttrium sodium tetrafluoride nanoparticles doped with europium(III) excited in the ultraviolet, vacuum ultraviolet and X ray regions

Palavras-chave em inglês:

Photoluminescence
X-ray excited optical luminescence
Europium(III)
Nanoparticles

Área de concentração: Química Inorgânica

Títuloção: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Verônica de Carvalho Teixeira [Coorientador]
Lucas Carvalho Veloso Rodrigues
Paulo César de Sousa Filho

Data de defesa: 27-10-2023

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-4042-2470>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7158135557112892>

BANCA EXAMINADORA

Dra. Verônica de Carvalho Teixeira (Coorientadora)

Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues (IQ/USP-SP)

Prof. Dr. Paulo César de Sousa Filho (UNICAMP)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da
Dissertação de Mestrado defendida pela aluna
Ísis Frigeri Manali, aprovada pela Comissão
Julgadora em 27 de outubro de 2023.

*Às minhas avós Maria Helena e Helena
por me acolherem e me instruírem,
principalmente nos momentos difíceis.*

*A Pesquisadora e amiga Verônica, pelos
valiosos ensinamentos sobre ciência, e
sobre ser forte, confiante e leve.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Lara e Mauro, pela dádiva da vida.

À Renata pelo amor, carinho, paciência, companheirismo, cumplicidade, compreensão, e grandiosos incentivos constantes para lutar pelos meus sonhos e ideais. Por sempre topar tudo comigo, com muita energia e leveza.

Ao Roberto e Solange Duft por abrirem as portas de sua casa, me acolherem e sempre me respeitarem.

Aos meus familiares em geral pelo incentivo e apoio.

Ao Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli, pela orientação, ensinamentos químicos e por ter me dado a oportunidade de estudar no seu grupo, além da grande contribuição no desenvolvimento dessa pesquisa. Obrigada pela humanidade, didática, paciência e respeito com o meu tempo, durante nossa trajetória.

A Dr. Verônica de Carvalho Teixeira, por me mostrar como ser um ser humano incrível, assim como ela, em todas as áreas da vida. Pela coorientação nesse trabalho e pela amizade eterna. Pela oportunidade de conhecê-la, a pessoa mais sábia e ímpar, que eu tive o privilégio de estar perto.

Ao Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues, pela ajuda na pesquisa científica e pela amizade.

Aos meus colegas de laboratório do grupo LMF, em especial ao Sérgio, Isabela, Cláudia e Airton, pelo compartilhamento de tudo que sabiam sobre pesquisa e experimentos, além do suporte cotidiano.

Ao Prof. Dr. Paulo César de Sousa Filho e Prof Dr. Rene Afonso Nome Silva, pelas contribuições fundamentais no exame de qualificação.

Ao Dr. Éder José Guidelli, da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP) pelas medidas de EPR.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), pela oportunidade de trabalhar em suas instalações.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pelas análises de difração de raios X

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e à equipe das linhas XPD, XAFS1, XAFS2 e principalmente a linha TGM, da qual todo o questionamento desse trabalho e objeto de estudo, se iniciou.

Ao Laboratório SIRIUS, o grandioso e principal equipamento para conclusão dessa dissertação, e à equipe da linha Carnaúba

Ao Dr. Douglas Galante pelos ensinamentos em apresentações científicas e amizade.

As todas as instalações do Instituto de Química da UNICAMP (IQM). As recordações em todas as localidades serão eternas e felizes.

Ao corpo docente e administrativo do IQM, pela infraestrutura e pelo conhecimento compartilhado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Ao suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

À Universidade de Campinas (UNICAMP), pela oportunidade e pelas experiências de graduação e pós-graduação vividas.

“Somos o que repetidamente fazemos. O mais alto grau de excelência, portanto, não é um feito, mas um hábito. É um conjunto de comportamentos constantes, dos quais isolados, nada tem de extraordinário.”

Aristóteles

RESUMO

Tetrafluoretos de terras raras e sódio, NaYF₄ apresentam propriedades como *band gap* largo, estabilidade térmica e química, sendo comumente utilizados como matrizes para sistemas luminescentes. Quando dopados com íons lantanídeos podem ser aplicados em vários campos da fotônica, por exemplo, como sensores ópticos de temperatura. Neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas de NaYF₄, dopadas com 1,5% mol ou 5% mol de Eu(III) e 30% mol Gd(III) em sistemas tipo caroço-casca, cuja fase cristalina de interesse foi identificada através de difração de raios X, e suas propriedades fotofísicas foram investigadas através fotoluminescência excitada no ultravioleta, ultravioleta de vácuo, e por raios X. As medidas de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) indicam a presença do radical CO₂^{•-} ortorrômbico (g=2,0023) na matriz. Os espectros de fotoluminescência mostram uma série de linhas das transições do Eu(III) e do Gd(III) e uma banda larga na região c.a. 450 nm, região das transições características do Eu(II), ou de defeitos estruturais/eletrônicos formados durante a síntese. Nos espectros de fotoluminescência, medidos a baixa temperatura (10K), a banda larga em c.a. 450 nm permanece, sugerindo a ausência do íon Eu(II). Os estudos de tempo de decaimento da emissão resultaram em dois tempos de relaxação oriundo do estado emissor ⁵D₀ do íon Eu(III). Na região do ultravioleta de vácuo, observa-se a transição 4f⁷ → 4f⁶5d¹ do Eu(III) em ~9,5 eV (131 nm), uma banda atribuída à transferência de carga (TC) F⁻ → Eu³⁺, em 7,5 eV (166 nm), e uma em 5,7 eV (218 nm), atribuída aos defeitos eletrônicos oriundos de defeitos estruturais ou mesmo a radicais CO₂^{•-}. Medidas de absorção de raios X na região próxima da borda de absorção (XANES) L_{III} do íon Eu(III) mostram bandas atribuídas à transição 2p_{3/2} → 5d, localizados em 6973 eV e 6982 eV, que correspondem às posições da borda do íon Eu(II) e Eu(III), respectivamente. Nos espectros de luminescência óptica excitada por raios X (XEOL) mostra-se emissões associadas às transições do íon Eu(III), e a banda em c.a. 310 nm (~4 eV), atribuída à transição ⁶P_J ← ⁸S_{7/2} do Gd(III). Portanto, combinando-se os resultados obtidos neste trabalho a trabalhos anteriores do grupo, é possível inferir que a banda larga de emissão observada em c.a. 450 nm (2,75 eV) pode ser atribuída a defeitos como o radical CO₂^{•-}.

ABSTRACT

Rare earth and sodium tetrafluorides, NaYF_4 , presents properties such as wide band gap, thermal and chemical stability. They have been applied as matrices for luminescent systems and when doped with lanthanide ions, enabling various applications, including optical temperature sensors. In this work, NaYF_4 nanoparticles were synthesized and doped with 1,5 mol% or 5 mol% Eu(III) and 30 mol% Gd(III) in core-shell systems, whose crystalline phase of interest was identified by powder X-Ray diffraction and their photophysical properties were investigated by photoluminescence excited in the ultraviolet, vacuum ultraviolet, and by X-rays. Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements indicates the presence of orthorhombic $\text{CO}_2^{\cdot-}$ radicals ($g=2,0023$). The UV-Vis photoluminescence spectra show a series of lines from the Eu(III) and Gd(III) transitions, and a broadband in the c.a 450 nm, a region that can be ascribed as Eu(II) transitions, or structural defects generated during the synthesis or even $\text{CO}_2^{\cdot-}$ radicals emission. The UV excited Photoluminescence spectra obtained at 10K showed an emission broadband at c.a. 450 nm indicating a low probability of the Eu(II) being responsible for the broad emission at room temperature. The emission decay studies resulted in two relaxation times originated from the Eu(III) $^5\text{D}_0$ emitter state. The excitation spectra at vacuum ultraviolet region show a band at ~ 9.5 eV (131 nm) attributed to the Eu(III) $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ transition, a second band at 7.5 eV (166 nm) attributed to the $\text{F}^- \rightarrow \text{Eu(III)}$ charge transfer (TC), and a third one at 5.7 eV (218 nm), attributed to the presence of electronic levels originated from structural defects or even from $\text{CO}_2^{\cdot-}$ radicals. X-ray absorption measurements near edge structure (XANES) around the Eu L_{III} absorption edge showed bands attributed to the $2p_{3/2} \rightarrow 5d$, transition, c.a. 6973 eV and 6982 eV, attributed to the positions of Eu(II) and Eu(III) edge position, respectively. The X-ray excited optical luminescence (XEOL) spectra showed emissions associated with the Eu(III) ion, and the band c.a 310 nm (~ 4 eV), attributed to the $^6\text{P}_J \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$ transition of Gd(III) . Therefore, comparing the results obtained in the present work with previous results from the group, it is possible to attribute with high probability the broad emission band observed at c.a. 450 nm (2.75 eV) may be attributed to intrinsic and extrinsic defects during synthesis, such as $\text{CO}_2^{\cdot-}$.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Função densidade de carga radial dos orbitais hidrogenóides 4f, 5s 5p. Os elétrons 4fⁿ são blindados pelas subcamadas 5s² e 5p⁶ preenchidas..... 24
- Figura 2. Esquema evidenciando o desdobramento dos níveis energéticos nos íons TR(III) pela interação eletrônica, acoplamento spin-órbita e do campo cristalino (24) .
..... 25
- Figura 3. Níveis de energia das configurações 4fⁿ dos íons Ln(III), dopados em matriz de LaF₃ (26). 26
- Figura 4. (a) Diagrama de coordenadas de configuração do íon Eu(II) em SrB₄O₇ (1) e (b) ilustração do desdobramento de campo cristalino dos estados da configuração 4f⁶5d¹
..... 29
- Figura 5. Espectros de emissão do Eu(II) do material SrB₄O₇:Eu(II) em função da temperatura e suas..... 30
- Figura 6. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Eu(III), e Gd(II). Estão evidenciadas o estado fundamental e as principais transições radiativas que são verificadas para cada íon (4,28). 31
- Figura 7. Esquema da estrutura cristalográfica da fase hexagonal com grupo P6̄ do NaYF₄. Os fluoretos em ambos os sítios cristalográficos (cinza), o ítrio (ou dopante) na estrutura hexagonal (verde) e o sódio no sítio tetraédrico (azul). 33
- Figura 8. Espectros de excitação e emissão, obtidos a 295 K, das nanopartículas α-NaY_{0,68}Gd_{0,30}Eu_{0,015}F₄, com análise focada a) nas transições 4f-4f e b) banda larga (atribuída a defeitos) (21) 35
- Figura 9. Esquerda: excitação (λ_{em} = 620 nm) e a emissão (λ_{ex} = 255 nm) do Ca₅(PO₄)₃F:Eu³⁺ à temperatura ambiente. Direita: excitação (λ_{em} = 439 nm) e os espectros de emissão (λ_{ex} = 330 nm) do hospedeiro Ca₅(PO₄)₃F..... 37
- Figura 10. Espectros RL e PL de Sr₂Al₂O₄ dopado com terras raras (40). 37
- Figura 11. Diagrama parcial de Jablonski. Transições de (1) absorção, (2) relaxação vibracional, (3) conversão interna, (4) fluorescência, (5) cruzamento intersistemas e (6) fosforescência (44,67) 41

Figura 12. Ilustração do fenômeno de absorção de raios X, seguido da ejeção do elétron da camada mais interna (74).....	45
Figura 13. Difratogramas de Raios X dos sistemas de nanopartículas com dopagem de 30% mol de Gd(III) e 5% mol de Eu(III), comparados com os padrões da matriz de β -NaYF ₄ (ICDD 72-4799). * = NaF.....	53
Figura 14. Difratogramas de Raios X dos sistemas de nanopartículas com dopagem de 30% mol de Gd(III) e 1,5% mol de Eu(III), comparados com os padrões da matriz de β -NaYF ₄ (ICDD 72-4799).	54
Figura 15. Espectros de fotoexcitação dos materiais sintetizados de NaTRF ₄ , com concentração de dopagem a 5%mol de európio e 30%mol de gadolínio. As transições eletrônicas dos íons dopantes estão atribuídas.	56
Figura 16. Espectros de fotoexcitação dos materiais sintetizados de NaTRF ₄ , com concentração de dopagem a 1,5%mol de európio e 30%mol de gadolínio. As transições eletrônicas dos íons dopantes estão atribuídas.	57
Figura 17. Espectros de fotoemissão dos materiais sintetizados de NaTRF ₄ , com concentração de dopagem a 5%mol de európio e 30%mol de gadolínio. As transições eletrônicas dos íons dopantes estão atribuídas.	59
Figura 18. Espectros de fotoemissão dos materiais sintetizados de NaTRF ₄ , com concentração de dopagem a 1,5%mol de európio e 30%mol de gadolínio. As transições eletrônicas dos íons dopantes estão atribuídas.	59
Figura 19. Espectros de emissão em 272 nm e 394 nm do ácido oleico puro.	61
Figura 20. Espectros de fotoemissão de dois materiais sintetizados de NaYF ₄ , com excitação na banda larga em torno de 450 nm.	61
Figura 21. Curvas de decaimento de emissão do estado ⁵ D ₀ , de alguns sistemas de nanopartículas sintetizados, como indicado nos gráficos. A emissão da banda atribuída à transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ , centrada em 614 nm e a excitação direta em 394 nm na faixa de ms.....	62
Figura 22. Espectros de emissão em 614 nm (topo), excitação em 394 nm (meio) e emissão a 450 nm (inferior), em temperatura ambiente (esquerda) e a baixa temperatura (direita) da amostra NaY _{0,85} Eu _{0,015} F ₄ @NaYF ₄ @2NaY _{0,7} Gd _{0,3} F ₄	64

Figura 23. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos sistemas sintetizados com 5% de európio, na região do ultravioleta de vácuo, coletados linha TGM do LNLS.....	66
Figura 24. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos sistemas sintetizados com 5% de európio e 30%mol de gadolínio, na região do ultravioleta de vácuo, coletados linha TGM do LNLS.	67
Figura 25. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos sistemas sintetizados com 1,5% mol de európio 30%mol de gadolínio, na região do ultravioleta de vácuo, coletados linha TGM do LNLS.	68
Figura 26. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos sistemas sintetizados com 1,5%mol de európio e 30%mol de gadolínio, na região do ultravioleta de vácuo, coletados linha TGM do LNLS.	69
Figura 27. Espectros de XANES das amostras de NaTRF ₄ dopadas com 5% mol de európio e 30% mol de gadolínio.	71
Figura 28. Espectros de XANES das amostras de NaTRF ₄ dopadas com 1,5% mol de európio e 30% mol de gadolínio.	72
Figura 29. Mapa da intensidade de luminescência dos materiais sintetizados com 5%mol de európio. É evidenciado a principal transição associada ao európio (III) e o gadolínio(III).....	74
Figura 30. Mapa da intensidade de luminescência dos materiais sintetizados com 1,5%mol de európio. É evidenciado a principal transição associada ao európio (III) e o gadolínio(III).....	75
Figura 31. Espectros de XEOL das amostras de NaTRF ₄ hierarquicamente estruturados dopadas com 5%mol de európio e 30% mol de gadolínio.....	77
Figura 32. Espectros de XEOL das amostras de NaTRF ₄ hierarquicamente estruturados dopadas com 1,5%mol de európio e 30% mol de gadolínio.....	78
Figura 33. Espectro de EPR da amostra α -NaYF ₄ . O sinal coletado é proveniente do radical CO ₂ ^{•-} , o que indica que emissão larga na região do azul é atribuída a esse radical.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos elementos terras raras, configurações eletrônicas, estados de oxidação e raios iônicos, no número de coordenação (CN) 8.....	20
Tabela 2. Composição dos sistemas nanoparticulados na fase hexagonal estudados.	48

LISTA DE ABREVIATURAS

A Íon ativador
AO Ácido oleico
BC Banda de condução
BV Banda de valência
Carnaúba *Coherent X-Ray Nanoprobe Beamline*
CNPEM Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DEF Dipolo elétrico forçado
DM Dipolo magnético
DRX Difractometria de Raios X
FAP Fluorapatita de cálcio
LMF Laboratório de Materiais Funcionais
Ln Lantanídeos
LNLS Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
NC Número de coordenação
NIR Infravermelho próximo
ODE Octadeceno
OM Oleilamina
PL Fotoluminescência
RL Radioluminescência
TGM *Toroidal Grating Monochromator*
TR Terras raras
UC Upconversion
UV Ultravioleta
UV-NIR Ultravioleta e Infravermelho próximo
UV-VIS Ultravioleta e Visível
VIS Visível
VUV ultravioleta de vácuo
XAS Absorção de Raios X
XANES Absorção de raios X próximo à estrutura da borda
XEOL Luminescência óptica excitada por Raios X

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Considerações gerais	17
1.2. Íons terras raras e termos espectroscópicos para íons livres	18
1.2.1. Íons Európio e Gadolínio e as transferências de energia	27
1.3. Matriz hospedeira: Tetrafluoreto de ítrio e sódio	31
1.4. Bandas de emissão largas em matrizes de tetrafluoreto de ítrio e sódio dopados com európio	33
1.4.1 Emissão larga na matriz de NaTRF ₄	34
1.5. Interação da radiação com a matéria	38
1.5.1. Fotoluminescência, Espectroscopia eletrônica na região do UV-visível e ultravioleta de vácuo - VUV	40
1.5.2. Luz Síncrotron, absorção de raios X e luminescência óptica excitada por raios X	43
1.5.3. Ressonância Paramagnética Eletrônica - EPR	46
2. OBJETIVOS	47
2.1. Objetivo geral	47
2.2. Objetivos específicos	47
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
3.1. Síntese de nanopartículas NaTRF ₄ :Eu,Gd	49
3.2. Investigação da estrutura e estudos espectroscópicos	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1. Difratomia de raios X (DRX)	53
4.2. Espectroscopia de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente	55
4.2.1. Tempos de vida	62
4.3. Espectroscopia de fotoluminescência em baixa temperatura (10K)	63
4.4. Espectroscopia de fotoluminescência na região de ultravioleta de vácuo (PL VUV)	66
4.5. Espectroscopia de absorção de raios X próximo à estrutura da borda – XANES	71
4.6. Luminescência Óptica Excitada por raios X – XEOL	73
4.7. Ressonância paramagnética eletrônica - EPR	80
5. CONCLUSÕES	81
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações gerais

Materiais com características luminescentes são capazes de absorver alguma forma de energia e a converter em emissões em regiões espectrais entre o ultravioleta próximo (UV) e o infravermelho próximo (NIR), passando pelo visível (Vis). Logo, a luminescência pode ser definida como a emissão espontânea de radiação eletromagnética, entre o UV-NIR, de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada, que não esteja em equilíbrio térmico com seu ambiente, ocorrendo em todos os tipos de materiais, condensados ou não, orgânicos ou inorgânicos, cristalinos ou não (1). A depender da fonte de energia usada para excitar o material, adiciona-se um termo correspondente à nomenclatura de luminescência. Por exemplo, a eletroluminescência ocorre quando há uma excitação via diferença de potencial de campo elétrico e o processo é concluído com emissão óptica. Termoluminescência acontece quando há um estímulo térmico de uma população eletrônica de um nível eletrônico cineticamente estável para um nível emissor com diferença de energia proporcional a kT (Boltzman). Fotoluminescência é a reemissão de luz, após a absorção de fótons na região energética entre o ultravioleta, visível e o infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) (2,3).

Os estudos espectroscópicos apresentados nesse texto, são oriundos das formas de luminescência excitadas por luz na região do ultravioleta, cujo processo recebe o nome de fotoluminescência (PL); e, por raios X, no qual o fenômeno óptico é, de forma geral, chamado de radioluminescência, uma vez que se utiliza radiação ionizante para excitar o material, mas, por se tratar especificamente da excitação por raios X o fenômeno também é conhecido como luminescência óptica excitada por raios X (XEOL) (2,4).

A PL pode ser descrita simplificada como um processo de absorção de luz, em geral entre o UV e visível, que promove elétrons a um estado excitado, e o sistema relaxa de forma radiativa, emitindo radiação luminosa de menor energia, em geral entre o visível e o NIR. Já a XEOL ocorre quando elétrons mais internos são retirados do sistema devido ao processo de absorção de raios X, provocando uma cascata de decaimentos que, em materiais semicondutores, por exemplo, geram pares elétron-buracos nas bandas de condução (BC) e de valência (BV), até que estes

cheguem à condição de recombinação e emitam luz entre o UV-NIR (5). Em sessões posteriores serão abordadas, com mais detalhes, os tipos de luminescência utilizadas como ferramenta para o estudo do material dessa dissertação.

O objeto de estudo deste trabalho é um sólido cristalino e isolante, o tetrafluoreto de ítrio e sódio, NaYF_4 (6). O NaYF_4 é um material de *band gap* largo, cuja atividade óptica ocorre principalmente pela inserção de íons ativadores da luminescência como os íons terras raras (TR) (7,8). Um sólido cristalino apresenta periodicidade no arranjo atômico, em que, dada a interação entre as múltiplas funções de onda que descrevem os íons presentes nesse arranjo, formam bandas de energia que descrevem estados que podem ser ocupados pelos elétrons. A BV é a última camada ocupada pelos elétrons ligados à rede, enquanto a BC está ligada aos estados para onde os elétrons podem ser promovidos após a excitação. Essas bandas são separadas por uma região proibida chamada de *band gap*, onde os dopantes inseridos na estrutura criam níveis de energia e a relaxação da rede pode acontecer através transições inter ou intrabandas, que podem ter comprimento energia compatível com emissões na região do UV-NIR. A largura desse *band gap* também define o caráter condutor, semicondutor ou isolante do material (7–9).

As transições interbandas, na região do UV-NIR, em sólidos como o tetrafluoreto de ítrio não são tão eficientes, pois o *band gap* desses materiais está na região o ultravioleta de vácuo (VUV) ou ultravioleta profundo. A fim de usar essas matrizes para a obtenção de fontes fotônicas, são utilizados íons ativadores da luminescência, que são inseridos na matriz hospedeira através do processo da dopagem extrínseca, ou seja, durante a síntese são adicionadas estruturas que modificam o arranjo eletrônico, a fim de perturbar a estrutura eletrônica e, conseqüentemente, o comportamento óptico do material (3,6). No caso do presente trabalho, íons terras raras, serão utilizados tanto na composição da matriz, quanto como dopantes (4,10).

1.2. Íons terras raras e termos espectroscópicos para íons livres

O interesse científico atual nos materiais produzidos com íons terras raras (TR), *a priori* se deve às suas características ópticas e magnéticas únicas. Estes são amplamente utilizados como íons sensibilizadores, ativadores ou na composição da matriz hospedeira de sólidos luminescentes (3,4). Neste trabalho, será dada ênfase

ao estudo das propriedades ópticas intrínsecas dos TR, no qual esses íons são amplamente utilizados como ferramenta para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias (10–16).

O grupo dos íons Terras Raras (TR) é composto pelos elementos lantanídeos (Ln), do bloco 4f da tabela periódica, que inclui desde o Lantânio (La) até o Lutécio (Lu), adicionado também o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y). Essa classificação se dá pelas “similaridades químicas” que esses elementos apresentam entre si. Os Lantanídeos apresentam preenchimento eletrônico dos orbitais 4f de configuração eletrônica no estado fundamental: $[Xe] 4f^n 6s^2$, com $0 \leq n \leq 14$ (4,17). Os lantanídeos, por serem elementos de transição interna, apresentam elétrons no orbital 4f, que são protegidos pelos orbitais externos preenchidos 5s e 5p. Nesse sentido, as transições eletrônicas envolvendo as configurações $[Xe]4f^n$ sofrem pouca influência do ambiente químico (4).

As transições intraconfiguracionais exibidas pelos Ln, do tipo 4f-4f, são proibidas pela regra de seleção de Laporte, mecanismo de dipolo elétrico ($\Delta l \pm 1$), e proibidas pela regra de seleção de spin ($\Delta S = 0$). Essas transições são permitidas apenas pelo mecanismo de dipolo magnético (DM) ($\Delta l = 0$) (4,18). Essas regras de seleção, bem como o mecanismo de relaxação, serão conceituadas posteriormente no texto. A título de exemplo, vale citar o íon Eu(III), que apresenta configuração eletrônica $[Xe]4f^6$ e emissões na região entre o laranja e vermelho do espectro visível, referente a transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) (4,17).

As transições ópticas dos íons lantanídeos, de forma geral, abrangem a região do ultravioleta (UV), visível (Vis) e/ou infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético (4). Por conta de emissões nesta faixa de energia, esses íons têm sido empregados em diversas áreas tecnológicas, que incluem desde a medicina até materiais para armazenamento de energia, através de aplicações como marcadores biológicos para imageamento e terapia em terapia fotodinâmica, dispositivos luminescentes e eletroluminescentes de alta eficiência; sensores de temperatura, catalisadores automotivos, sondas luminescentes; etc (10,13–15,19–21).

O estado de oxidação trivalente é o mais recorrente, mas não o único apresentado por elementos do bloco 4f. Alguns apresentam o estado di- ou tetravalente. De forma geral, em sólidos inorgânicos ou em solução aquosa, os Lantanídeos apresentam configuração eletrônica: $[Xe]4f^n$ ($n = 0-14$). Os estados

divalentes são encontrados em elementos como (Sm(II), Eu(II), Tm(II), Yb(II)), já os os tetravalentes são observados no (Ce(IV), Pr(IV), Tb(IV)). Estes estados são estáveis quando a subcamada 4f está vazia ($4f^0$), semipreenchida ($4f^7$) ou totalmente preenchida ($4f^{14}$) (12,22). Atualmente, diversos estados de oxidação têm sido obtidos principalmente em sistemas organometálicos. Na Tabela 1, são mostrados os estados de oxidação mais comuns encontrados, suas respectivas configurações eletrônicas, e os raios iônicos com número de coordenação 8 dos TR (22,23).

Tabela 1. Descrição dos elementos terras raras, configurações eletrônicas, estados de oxidação e raios iônicos, no número de coordenação (CN) 8.

Terra rara	Z	TR(II)		TR(III)		TR(IV)	
		Config. eletrônica	Raio (pm)	Config. eletrônica	Raio (pm)	Config. eletrônica	Raio (pm)
Escândio	Sc	21			[Ar] $3d^0$	87	
Ítrio	Y	39			[Kr] $4d^0$	102	
Lantânio	Ln	57			[Xe] $4f^0$	116	
Cério	Ce	58			[Xe] $4f^1$	114	[Xe] $4f^0$ 97
Praseodímio	Pr	59			[Xe] $4f^2$	113	[Xe] $4f^1$ 96
Neodímio	Nd	60			[Xe] $4f^3$	111	
Promécio	Pm	61			[Xe] $4f^4$	109	
Samário	Sm	62	[Xe] $4f^6$	127	[Xe] $4f^5$	108	
Európio	Eu	63	[Xe] $4f^7$	125	[Xe] $4f^6$	107	
Gadolínio	Gd	64			[Xe] $4f^7$	105	
Térbio	Tb	65			[Xe] $4f^8$	104	[Xe] $4f^7$ 88
Disprósio	Dy	66			[Xe] $4f^9$	103	
Hólmio	Ho	67			[Xe] $4f^{10}$	102	
Érbio	Er	68			[Xe] $4f^{11}$	100	
Túlio	Tm	69	[Xe] $4f^{13}$	109	[Xe] $4f^{12}$	99	
Ítérbio	Yb	70	[Xe] $4f^{14}$	114	[Xe] $4f^{13}$	99	
Lutécio	Lu	71			[Xe] $4f^{14}$	98	

Apesar de serem nomeados como “raras”, são elementos que estão presentes no planeta em quantidades consideráveis. “Terra” é usado no sentido de “óxidos”, por serem encontrados majoritariamente na forma de óxidos metálicos, enquanto “raras” foi atribuído por apresentarem difícil separação e purificação (24), portanto, o termo “raras”, não está relacionado à quantidade desses elementos na crosta terrestre. O elemento desta série menos abundante, Túlio (Tm), que é encontrado em maior quantidade que o ouro, platina, selênio, dentre outros. As terras raras mais abundantes, como cério (Ce) e lantânio (La), são encontradas em quantidades tão significativas quanto Cobalto (Co) e chumbo (Pb) (18,24,25).

Para descrever o estado eletrônico de um elemento polieletrônico, somente a configuração eletrônica não é suficiente, pois nesses casos há necessidade de se considerar as interações de repulsão eletrônica, spin-spin, orbital-orbital e spin-orbital (acoplamento Russel-Saunders) levando-se aos termos espectroscópicos do íon livre. A existência desses termos espectroscópicos para os átomos e íons livres é confirmada experimentalmente pelos espectros de linhas; Efeito Stark, no qual ocorre a presença multipletos pela presença de campo elétrico; e, pelo Efeito Zeeman, em que há o aparecimento de dupletos e multipletos do espectro em função de um campo magnético (26).

Para definir os níveis energéticos, portanto, leva-se em conta os termos espectroscópicos (Eq. 1) (4,26) :

$$2S+1LJ \qquad \text{Eq. 1}$$

S ($S = |\sum m_s|$) = número quântico de momento angular de spin total

L ($L = |\sum m_l|$) = número quântico de momento angular orbital total.

Diferentes valores de $L = 0, 1, 2, 3$, são indicados pelas letras maiúsculas S, P, D, F, respectivamente.

J ($J = L+S, \dots, |L-S|$) = número quântico de momento angular total.

Supondo o caso do átomo He, na configuração de estado excitado $2p^13d^1$, obtêm-se três valores de $L = 3, 2$ e 1 e os estados (ou termos espectrais) F, D e P. Por conter dois elétrons, o momento angular de spin dos elétrons (S) pode assumir os

valores 1 e 0, e multiplicidades de spin $(2S + 1)$ 3 e 1. Os termos obtidos pelos valores de J chamam-se de multipletos ou níveis de energia (26,27).

Estado 3F :	$L = 3$ e $S = 1$
	$J = (L+S; L+S-1... \text{ até } L-S)$
	$J = 3+1, 3+1-1, 3+1-2; J = 4, 3, 2$
multipletos:	$^3F_4, ^3F_3$ e 3F_2
Estado 1F :	$L = 3, S = 0, J = 3$
multipleteo:	1F_3
Estado 3D :	$L = 2, S = 1, J = 3, 2, 1$
multipletos:	$^3D_3, ^3D_2$ e 3D_1
Estado 1D :	$L = 2, S = 0, J = 2$
multipleteo:	1D_2
Estado 3P :	$L = 1, S = 1, J = 2, 1, 0$
multipletos:	$^3P_2, ^3P_1$ e 3P_0
Estado 1P :	$L = 1, S = 0, J = 1$
multipleteo:	1P_1

Dessa maneira, pode-se fazer a atribuição dos termos espectroscópicos envolvidos na emissão de cada uma das linhas espectrais dos elementos ou íons livres para as diferentes configurações eletrônicas de um elemento. No entanto, algumas transições não são observadas em função das “regras de seleção”, comentadas no texto. As transições serão permitidas por (i) dipolo elétrico, ou seja, transições eletrônicas entre configurações eletrônicas de paridade diferentes (regra de Laporte) $\Delta l = \pm 1$; (ii) pela regra de seleção de spin, se não houver alteração do momento angular de spin total, $\Delta S = 0$ (regra de *spin*) (4,26,27) .

Como descrito, as transições eletrônicas dos íons lantanídeos podem ser consideradas como transições que ocorrem em íons livres (Acoplamento Russel-Saunders) devido à pequena influência, entretanto importante, do campo cristalino, descrita pela teoria das perturbações. As transições desses íons são

intraconfiguracionais, $4f-4f$, e portanto, intrinsecamente proibidas pela regra de seleção de Laporte e muitas vezes proibidas pela regra de seleção de spin ($\Delta S = 0$) e, sendo permitidas por dipolo magnético (DM) ($\Delta l = 0$) (4,18). Entretanto, as transições $4f-4f$ são observadas, devido à mistura de funções de estados oriundos de configurações de paridades opostas ($4f^N$ e $4f^{N-1}5d$), quando o íon se encontra em uma microssimetria sem centro de inversão. Isso significa que há uma relaxação das regras de seleção e, principalmente, do mecanismo de dipolo elétrico. Esse mecanismo é agora chamado de dipolo elétrico forçado (DEF), tornando possível a visualização dessas transições espectrais (4,17).

A depender da microssimetria na qual o centro luminescente está localizado, o campo cristalino age sobre os níveis $^{2S+1}L_J$, desdobrando-os nos subníveis Stark, M_J , com multiplicidade máxima de $2J+1$ ($J+1/2$ no caso de íons de Kramers) (22). Então, outros fenômenos podem ocorrer em concomitância, tornando possível as transições inicialmente proibidas. Um exemplo, é o mecanismo de mistura de J , em que o estado final e inicial será $J = J' = 0$. Uma transição desse tipo é a atribuída para $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon Eu(III), do qual é observada pela mistura das funções de ondas dos subníveis com $J \neq 0$ (4,17,28).

Como dito anteriormente, os elétrons presentes no orbital $4f$, por serem mais internos, são protegidos pelos orbitais preenchidos $5s$ e $5p$, mais externos. Portanto, as transições eletrônicas envolvendo as configurações $[Xe]4f^n$ sofrem pouca influência do ambiente químico, e não participam das ligações, ocorrendo somente perturbações oriundas do campo elétrico dos ligantes. A Figura 1 exibe as funções radiais hidrogenóides, dos quais é possível aferir que os elétrons em orbitais $4f$ são mais internos do que elétrons em orbitais $5s$ e $5p$ (21).

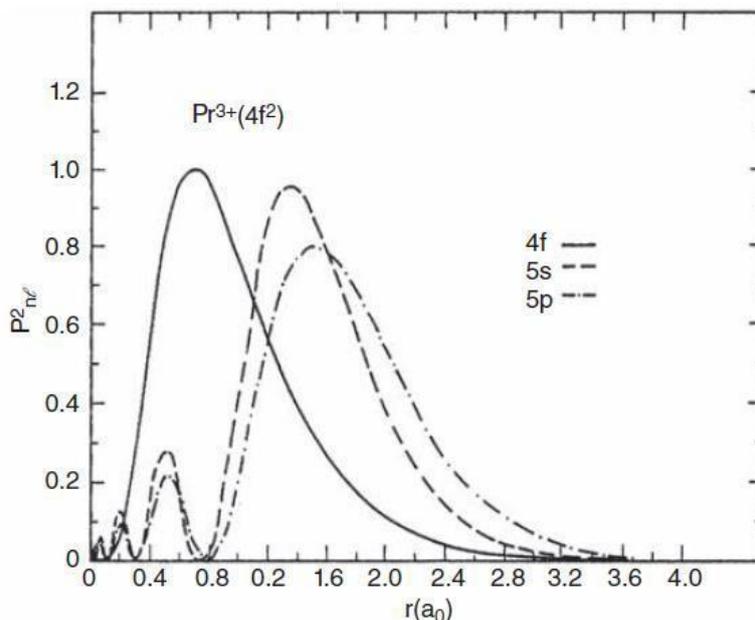


Figura 1. Função densidade de carga radial dos orbitais hidrogenóides 4f, 5s 5p. Os elétrons 4fⁿ são blindados pelas subcamadas 5s² e 5p⁶ preenchidas.

Em suma, os principais fatores que influenciam a perda de degenerescência da configuração eletrônica 4fⁿ são: Repulsão eletrônica, resultante da interação eletrostática entre os elétrons na subcamada 4f; Acoplamento spin-órbita, gerado pela interação entre o momento magnético de spin dos elétrons 4f e o campo magnético gerado pelos seus movimentos ao redor do núcleo; e Efeito do campo cristalino, devido à interação entre os elétrons dos orbitais 4f e os elétrons dos ligantes, esta última descrita pela teoria das perturbações (22,25). Além disso, devido ao caráter mais difuso dos orbitais 4f, que leva a um efeito de blindagem imperfeita entre elétrons dessa camada, e sua baixa capacidade de blindagem da carga nuclear, ocorre que, durante o preenchimento dos elétrons com o avanço no período, a carga nuclear efetiva atua de maneira mais intensa sobre os orbitais mais externos 5s e 5p, levando ao efeito conhecido como *contração lantanídea*. Este fenômeno consiste na diminuição dos raios iônicos do La(III) ao Lu(III), e explica a proximidade relativa entre os raios dos lantanídeos (18,22).

A repulsão intereletrônica dos elétrons nos orbitais 4f para os lantanídeos apresenta desdobramentos de energia na ordem de 10^4 cm^{-1} , enquanto o acoplamento spin-órbita nos orbitais 4f apresenta 10^3 cm^{-1} (4,22). Os elétrons nos orbitais 4f estão protegidos pelos orbitais 5s e 5p, e o valor do Hamiltoniano do campo cristalino apresenta um valor em torno de 10^2 cm^{-1} . Ou seja, há um abaixamento do valor do desdobramento advindo do campo ligante, quando este é comparado com os

efeitos das interações spin-órbita (10^3 cm^{-1}), da interação eletrônica (10^4 cm^{-1}), das configurações eletrônicas (10^5 cm^{-1}), e do íon livre (soma das três interações) (Figura 2) (24). Conforme o diagrama de níveis de energia para os íons Ln(III) proposto por Dieke (29) e atualizado por Carnall (28), reproduzido na Figura 3, é possível observar vários níveis de energia oriundos do Acoplamento Russel-Saunders e que são utilizados na atribuição de bandas associadas a transições eletrônicas de íons lantanídeos em diferentes compostos, considerando, portanto, a baixa influência do campo cristalino nas energias dos níveis M_J (18,22,24,30).

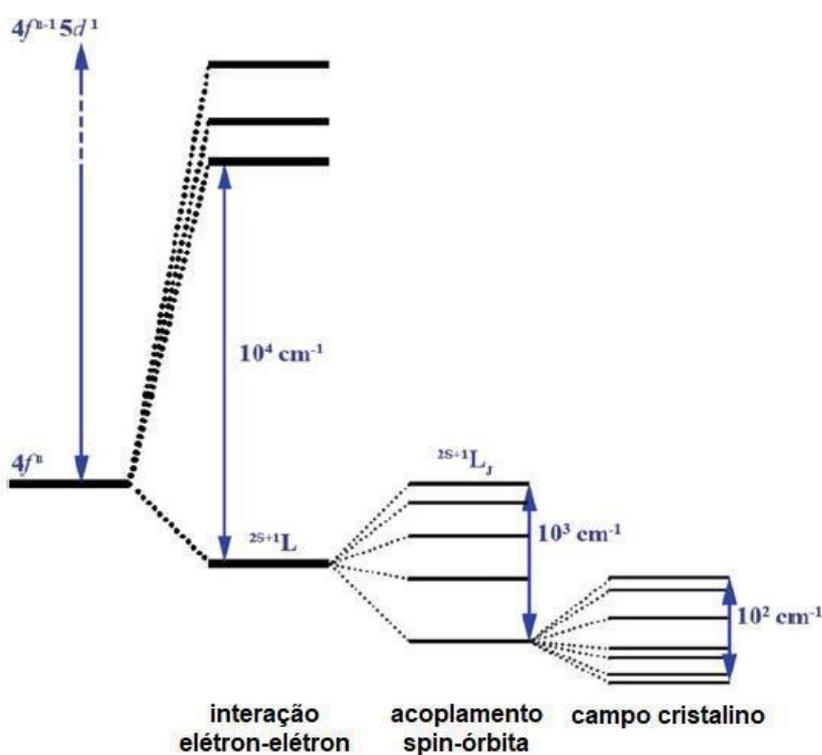


Figura 2. Esquema evidenciando o desdobramento dos níveis energéticos nos íons TR(III) pela interação eletrônica, acoplamento spin-órbita e do campo cristalino (24) .

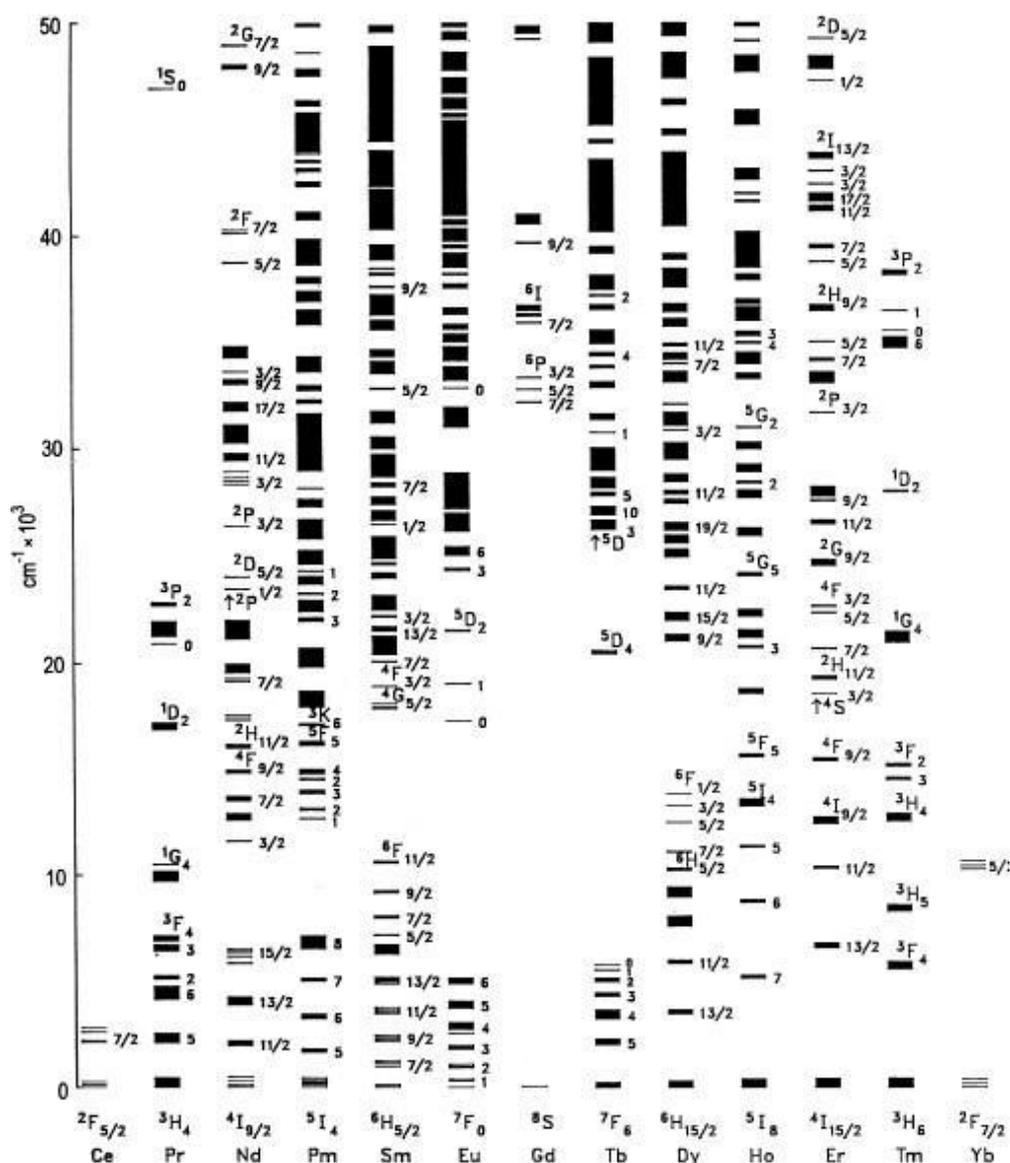


Figura 3. Níveis de energia das configurações 4fⁿ dos íons Ln(III), dopados em matriz de LaF₃ (26).

Íons terras raras divalentes ou trivalentes com grande tendência a oxidação (cério, e térbio por exemplo) apresentam transições interconfiguracionais 4f^{N-1}-5d¹, que são permitidas pela regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$), e compreendem a emissões na região do UV-Vis-NIR. Essas transições possuem alta intensidade de absorção e emissão, e tempos de vida curtos de nanossegundos a microssegundos. Por envolverem os orbitais 5d, que são externos, são transições fortemente influenciadas pela interação do campo ligante apresentam bandas largas (4).

A chamada LMCT, transições de transferência de carga ligante-metal (*Ligand to Metal Charge Transfer* - LMCT), é um tipo de transição eletrônica comum

em materiais contendo terras raras. É descrita quando estados eletrônicos de caráter ligante transferem carga para estados localizados no íon metálico. Por ser interconfiguracional, apresenta bandas largas de intensidade alta (4,31). Os principais fatores dos quais fazem surgir essa transição eletrônica no material são: a eletronegatividade dos íons participantes da interação e a distância entre o ligante e o íon metálico. Quanto maior a eletronegatividade do ligante em relação ao íon TR, maior será a dificuldade de transferência de energia, e haverá um deslocamento para maiores energias da banda *LMCT*. No caso da distância de ligação do ligante ao íon TR, quanto menor a distância, maior o deslocamento da LMCT para menores energias, visto que para remover um elétron do ligante se torna mais custoso energeticamente (31).

1.2.1. Íons Európio e Gadolínio e as transferências de energia

Os íons ativadores da luminescência devem ser escolhidos a partir das propriedades fotofísicas que apresentam, tanto do ponto de vista da fotoexcitação, quanto da emissão (22). A partir do conhecimento do comportamento óptico desses íons, o material de interesse deverá reproduzir essas características quanto imerso na matriz de interesse (13,16,20,32).

Os íons Ln(III) podem ter função como componente da matriz inorgânica; íons ativadores (A), os quais ao serem excitados, relaxam através da emissão óptica; e, como íons sensibilizadores (S), quando são capazes de absorver e transferir a energia para um íon ativador vizinho (33). Como exemplos, podem ser citados os íons Gd(III) e o Eu(III), cuja combinação de ambos numa mesma matriz demonstra a capacidade do íon Gd(III) em atuar como A e S, enquanto o íon Eu(III) atua como A. O Eu pode se apresentar também como divalente e atuar como A (4,34).

O íon Eu(III), ($4f^6$), apresenta intensa luminescência na região do vermelho do espectro eletromagnético, quando o ambiente químico em que está inserido possui microsimetria sem centro de inversão. O nível emissor 5D_0 , não é degenerado, e os níveis J do estado fundamental da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ podem se desdobrar em microsimetria específicas, com número máximo de componentes igual a $2J+1$ para íons não Kramers. Outro dado, é que o estado excitado emissor 5D_0 e o estado fundamental 7F_0 apresentam $J=0$, e a diferença energética entre estes níveis leva a uma emissão na região do visível (33). As bandas de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ não

apresentam sobreposição, pois são separadas energeticamente, mesmo com os desdobramentos de J. O comportamento das transições eletrônicas do íon Eu(III), com os desdobramentos de J, são de acoplamento vibrônico fraco. Isso resulta em um estreitamento nas larguras das bandas, mesmo em condições ambiente (17,35). Portanto, ao observar os espectros e verificar cada uma das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ e o número de desdobramentos J, é possível determinar aproximadamente a simetria de grupos pontuais dos sítios em que o íon európio divalente está inserido (17,36).

O íon Eu divalente (Eu(II)) apresenta transições eletrônicas interconfiguracionais $[Xe]4f^{n-1}5d^1$ (35). As $4f-5d$ são permitidas por Laporte e, portanto, possuem alta intensidade de absorção e emissão, além de tempos de vida na ordem de nano a microssegundos dependendo do sistema em que se encontram. Os orbitais 5d são os mais externos desse íon, portanto sofrem maiores desdobramentos do campo ligante, e podem apresentar espectros eletrônicos de bandas largas pelo deslocamento Stokes que ocorre entre o nível fundamental e os excitados oriundos da configuração 5d. O perfil de emissão do Eu(II), de configuração eletrônica $[Xe]4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$, possui elevada influência da matriz hospedeira, como por exemplo, coordenação, simetria, força de campo cristalino. No espectro eletromagnético, a emissão de banda larga pode se estender por uma ampla faixa em função da força do campo cristalino e do grau de covalência das ligações, com tempo de vida de emissão na ordem de nanosegundos a microssegundos (4,37,38).

Como descrito, o Eu(II) mostra uma emissão $5d \rightarrow 4f$, que pode variar do ultravioleta ao vermelho e os tempos de decaimento podem ser da ordem poucas dezenas de microssegundos, pois as transições, apesar de serem permitidas por Laporte, são proibidas pela regra de seleção de spin, diminuindo a taxa de transição óptica (4). O diagrama de coordenadas de configuração eletrônica do íon európio divalente está disposto na Figura 4.

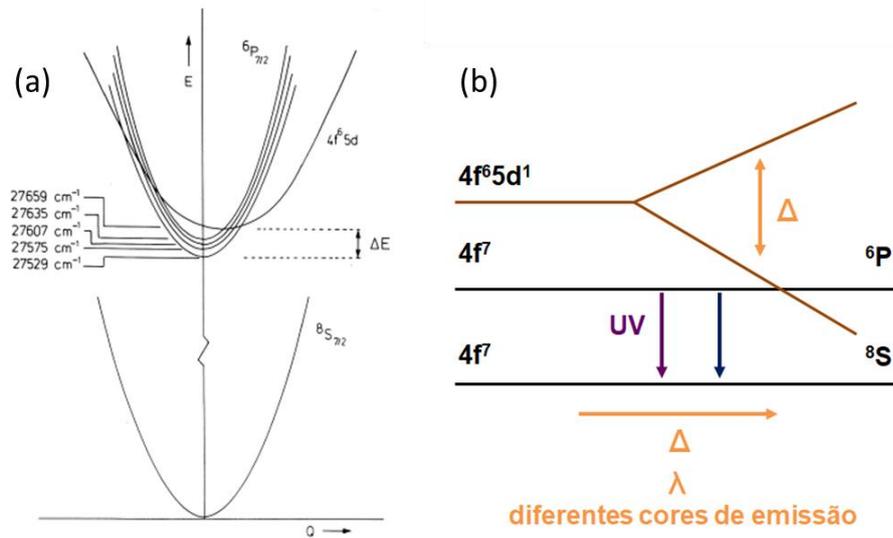


Figura 4. (a) Diagrama de coordenadas de configuração do íon Eu(II) em SrB_4O_7 (1) e (b) ilustração do desdobramento de campo cristalino dos estados da configuração $4f^65d^1$

A Figura 5 apresenta o espectro de emissão do íon Eu(II) de SrB_4O_7 : Eu(II) em função da temperatura. A 4,2 K (-269 °C) há emissão de linha de ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ (e uma emissão vibrônica fraca). A 35 K (-238 °C) as emissões finas oriundas do nível ${}^6\text{P}_{7/2}$ ainda aparecem, junto com banda larga, termicamente ativada, devido à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$. Esta banda apresenta um fônons zero linha, indicada na figura como 0. Em 110 K (-163 °C) banda larga é predominante (4).

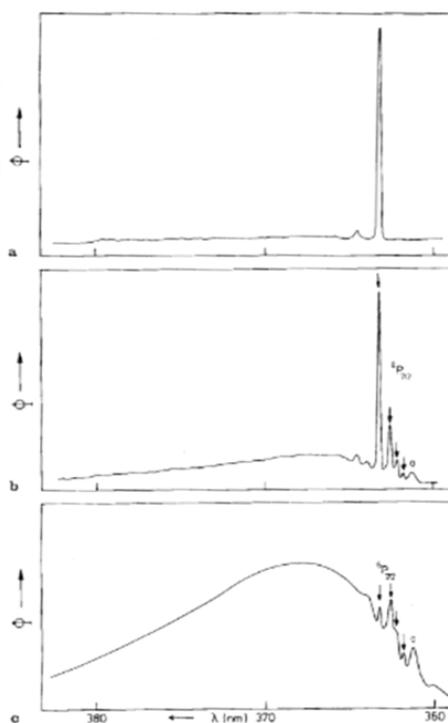


Figura 5. Espectros de emissão do Eu(II) do material $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu(II)}$ em função da temperatura e suas principais transições eletrônicas. (a) 4,2 K (-269 °C); (b) 35 K (-238 °C) e (c) Em 110 K (-163 °C) (1)

Recentemente, trabalhos na literatura têm relatado dopagens em matrizes cristalinas com európio trivalente que, ao serem submetidas à irradiação com raios X, podem induzir a redução de parte do Eu(III) para Eu(II) originando uma emissão de uma banda larga. Isso sugere uma recombinação dos elétrons livres com buracos formados na região do *band gap*, que produz tanto o Eu(II) quanto o Eu(III) nos estados excitados e, então os fotoelétrons são capturados pelos íons Eu induzindo a redução ou oxidação (39–43).

O íon gadolínio trivalente Gd(III) possui camada $4f^7$ com estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$. A grande diferença energética ($>32.000\text{ cm}^{-1}$) do estado fundamental ($^8\text{S}_{7/2}$) para o primeiro estado excitado ($^6\text{P}_{7/2}$), faz com que este íon não apresente absorções nas regiões do Vis-NIR. Esta propriedade é interessante em sólidos inorgânicos, pois possibilita que este íon seja utilizado como dopante e não cause supressão ou intervenção na luminescência dos outros íons dopantes da matriz hospedeira (44) na região Vis-NIR. Nesse sentido o íon gadolínio(III) é utilizado como íon sensibilizador, absorvendo na região do ultravioleta e transferindo a energia para o íon ativador, aumentando a eficiência energética do sistema, dos quais exibirão a luminescência no visível ou infravermelho próximo (4,34).

O diagrama parcial dos níveis de energia dos íons Eu(III), e Gd(III) está representado na Figura 6, destacando suas principais transições radiativas em temperatura ambiente (4,17,28,37).

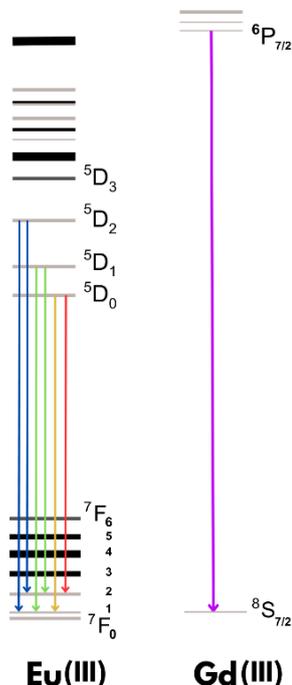


Figura 6. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Eu(III), e Gd(III). Estão evidenciadas o estado fundamental e as principais transições radiativas que são verificadas para cada íon (4,28).

1.3. Matriz hospedeira: Tetrafluoreto de ítrio e sódio

Nanopartículas (NPs) luminescentes podem ser compostas por matrizes inorgânicas hospedeiras e por íons responsáveis pela emissão de luz, também chamados de ativadores da luminescência ou íons opticamente ativos a exemplo do Eu(III) (13). Íons sensibilizadores, tal qual o Gd(III), também podem compor esses sistemas inorgânicos, com o objetivo de melhorar a eficiência do processo de transferência de energia não radiativa aos íons opticamente ativos, muitas vezes induzindo a luminescência de forma mais eficiente que a excitação direta (8,16).

Para selecionar uma matriz para aplicações fotônicas, com emissão oriunda desses íons, deve-se atentar a alguns critérios: baixa energia de fônon de rede, (geralmente $< 500 \text{ cm}^{-1}$), que contribuem para maior tempo de vida do estado excitado (44), de modo a minimizar perdas não-radiativas, ou seja, por fônon de rede; e, alta transparência na região do UV-Vis-NIR, a fim de não apresentarem bandas interferentes ou de suprimir emissões dos elementos de estudo (45,46).

Os íons TR(III) escolhidos para compor a matriz hospedeira, devem apresentar algumas características, por exemplo, manterem-se estáveis no sistema produzido (8,47) e que, em sua forma iônica apresentem raios iônicos próximos aos dos íons que serão usados como dopantes, para que a dopagem do tipo defeito extrínseco ocorra de forma a não distorcer significativamente a rede cristalina, nem alterar características como a estabilidade química e térmica do material (47). O estado de oxidação e o número de coordenação entre os íons substituído e substituinte também devem ser considerados, conforme descrito pela regra de Hume-Rothery (7,8,23). Neste sentido, o ítrio, Y(III), possui aplicações primariamente como componente da matriz, pois não possui transições eletrônicas na região de interesse, o seu principal estado de oxidação é o trivalente e apresenta raio iônico próximo aos dos íons lantanídeos, que serão utilizados como ativadores e sensibilizadores desta matriz, a saber Eu(III) e Gd(III).

Os tetrafluoretos de terras raras e sódio (NaTRF_4) apresentam as características descritas, destacando-se o baixo fônon de rede, de aproximadamente 350 cm^{-1} e alta estabilidade térmica e química, características essenciais para uma matriz hospedeira de íons luminescentes (48). Estas são matrizes que podem ser formadas na fase cúbica (α) ou fase hexagonal (β), nas quais podem ser inseridos defeitos intrínsecos e extrínsecos que conferirão diferentes propriedades a estes materiais (49,50). Essas matrizes também apresentam alta transparência nas regiões UV-Vis-NIR, devido ao seu *band gap* largo e baixa toxicidade, dentre outras propriedades que convergem para compor sistemas luminescentes ativados por íons lantanídeos (16,48), e que, do ponto de vista da aplicação, possam ser funcionalizados e direcionados a aplicações biológicas (6,48,50–52).

A estrutura hexagonal (β)- NaTRF_4 é reportada na literatura apresentando simetria compatível com até três grupos espaciais (50,53). O primeiro grupo espacial é o $\text{P}\bar{6}$, caracterizado por possuir três sítios cristalográficos para os cátions, todos coordenados por nove fluoretos (F^-) (Figura 7). O grupo espacial $\text{P}6_{3/m}$, apresenta dois sítios cristalográficos catiônicos coordenados a nove ânions F^- . O terceiro grupo, $\text{P}6_{2/m}$, possui dois sítios catiônicos que estão coordenados a nove F^- . No entanto, vem sendo destacado na literatura que o grupo $\text{P}\bar{6}$ é o que melhor descreve os tetrafluoretos de terras raras e sódio (6,49,53,54).

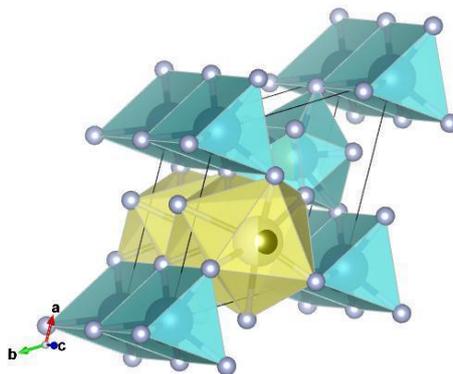


Figura 7. Esquema da estrutura cristalográfica da fase hexagonal com grupo $P6\bar{6}$ do NaYF_4 . Os fluoretos em ambos os sítios cristalográficos (cinza), o ítrio (ou dopante) na estrutura hexagonal (verde) e o sódio no sítio tetraédrico (azul).

No Laboratório de Materiais Funcionais (LMF, IQ/UNICAMP), foi aprimorado, a partir do trabalho realizado por Fiorenzo Vetrone e colaboradores (9), um protocolo de síntese de nanopartículas $\alpha\text{-NaTRF}_4$ e $\beta\text{-NaTRF}_4$ do tipo core, core@shell e core@multishell utilizando-se decomposição dos precursores trifluoroacetatos de lantanídeos em octadeceno (ODE), oleilamina (OM) e ácido oleico (AO) e apresentam alta taxa de reprodutibilidade (21,48,55). As nanopartículas produzidas têm alto grau de cristalinidade e dispersão, tamanhos controlados e a possibilidade de construção de estruturas hierárquicas com as duas fases cristalinas (45,56).

A maior parte dos estudos com esse tipo de nanopartículas demonstra principalmente as suas propriedades estruturais e eletrônicas (6,49,56), que são parâmetros essenciais para a manipulação das propriedades fotofísicas e compreensão das mesmas, como por exemplo, estudos associados à largura do *band gap* e à posição dos níveis de energia criados pelos dopantes, em especial os íons Ln(III) (50).

1.4. Bandas de emissão largas em matrizes de tetrafluoreto de ítrio e sódio dopados com európio

A síntese da matriz de tetrafluoreto de ítrio e sódio com características luminescentes vem sendo bastante estudada (6,21,55). No entanto, a presença de uma banda larga na região do azul em alguns sistemas dopados com íons Eu(III), é

um dado recente que está sendo reportado, mesmo com controle e padronização de todos os parâmetros experimentais (21,45).

Os íons lantanídeos podem emitir e/ou absorver em comprimentos de onda maiores e menos energéticos que o *band gap* da matriz. Por apresentarem longos tempos de vida de emissão, podem ser de interesse para uso como substratos biológicos, como na área de bioimagem (14,52,57,58) e em terapia fotodinâmica (59).

É sabido que os materiais opticamente transparentes, contendo íons Ln(III), apresentam bandas estreitas resultando em emissões com energias bem definidas (4), conseqüentemente, emissões com bandas largas tendem a estar relacionadas a outros fatores, exceto em casos como o íon Ce(III), cuja transição $5d^1 \rightarrow 4f^1$, é dependente do campo ligante e permitida por Laporte. Considerando a banda larga observada nos tetrafluoretos de ítrio e sódio que vêm sendo preparados pelo grupo LMF, a presença dessa banda ca. 400 – 600 nm presente em sistemas dopados com Eu(III) pode ser oriunda de: i) emissão do ligante oleato que poderia ter sido coordenado na superfície das nanopartículas (55) ii) emissão atribuída a transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu(II), (42), iii) emissão de defeitos estruturais da matriz hospedeira (16), iv) Defeitos provenientes da decomposição dos precursores trifluoroacetatos durante a síntese, em que haveria formação de espécies carbônicas, e, provavelmente o radical CO_2 , levando a emissão com banda larga na região do azul (~432 nm) (60), compatível com a banda larga observada nos materiais estudados pelo grupo LMF (16).

1.4.1 Emissão larga na matriz de $NaTRF_4$

Conforme descrito na seção anterior, há algumas hipóteses em relação à emissão larga visualizada na matriz objeto deste estudo. Calado (16,21), visualizou uma banda larga nos espectros de excitação e emissão, não característica dos íons dopantes adicionados nas matrizes de $\alpha-NaYF_4$ e $\beta-NaYF_4$. A síntese desse material foi feita através do método de decomposição térmica em presença de diferentes concentrações de oleilamina, e as matrizes foram dopadas com 30% em mol de Gd(III) e 1,5% em mol de Eu(III).

Os trabalhos realizados por Calado (16,21) apresentam espectros de emissão que evidenciam as transições intraconfiguracionais $4f-4f$ do Eu(III) e uma banda larga na região de 400 – 600 nm em alguns sistemas (Figura 8). As

caracterizações confirmaram a remoção de todas as espécies orgânicas, o que descartaria a hipótese que essa emissão larga seria oriunda dos precursores orgânicos. Portanto, mostrou-se necessário mais investigações sobre o surgimento dessa banda. Segundo o referido estudo, a emissão pode ser associada a outros tipos de defeitos cristalinos, provindo da síntese, ou mesmo à uma possível estabilização de íons Eu(II) no material, visto que o comprimento de onda dessa banda compreende a transição 5d-4f desse íon divalente. Para essa última hipótese, a premissa sugere uma redução $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Eu(II)}$, provavelmente por ação da oleilamina nas temperaturas empregadas na síntese (55,61). Na investigação dessa hipótese, foi determinado o tempo de vida de emissão da banda larga, que apresentou valores entre 2 e 9 ns, e curvas de decaimento de emissão com funções tri-exponenciais, indicando a presença de defeitos estruturais/eletrônicos em detrimento ao íon európio divalente (16,21), conforme visto na Figura 8.

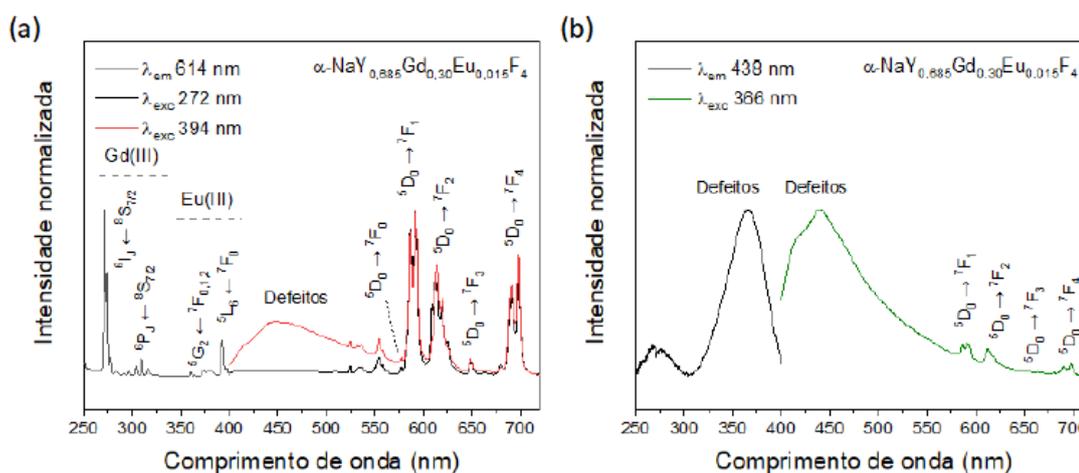


Figura 8. Espectros de excitação e emissão, obtidos a 295 K, das nanopartículas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, com análise focada a) nas transições 4f-4f e b) banda larga (atribuída a defeitos) (21)

Outro dado obtido, que colaborou com a hipótese de defeitos, é que à temperatura ambiente, houve um elevado número de componentes sobrepostos na banda de emissão, que é característico de diferentes estados de emissão de defeitos (16,21). De maneira geral, os defeitos na rede cristalina podem estar relacionados, à formação de vacâncias e íons intersticiais na matriz, distorção entre os ângulos de ligação, variação na distância entre os íons, resultando em novos estados energéticos (62).

O Grupo LMF avaliou ainda a hipótese de ocorrer a formação de Eu(II) através da redução de Eu(III), em sínteses nas quais a oleilamina é submetida a

elevadas temperaturas e completamente removida no fim da síntese (38,45,55,63). A possibilidade de redução $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Eu(II)}$ foi descrita, em 2016, por Ye e colaboradores. Para eles, em nanopartículas de CaF_2 co-dopadas com Eu(III)/Eu(II) , haveria o surgimento de vacâncias, de modo que a redução do íon ocorreria para que a eletroneutralidade da rede cristalina fosse preservada (65). Entretanto, neste caso, a matriz oferece condições claras de eletroneutralidade na presença de európio divalente. Por outro lado, na matriz de NaTRF_4 , isso se torna menos provável pela falta de um íon divalente na matriz, havendo a necessidade de existência de vacâncias de fluoreto nesta matriz.

Em 2013, Zuoling Fu (64), caracterizou opticamente a fluorapatita de cálcio co-dopada, o $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F:Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ e comparou com a matriz sem dopagem $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (FAP). Como mostrado na Figura 9, o espectro de fotoluminescência do $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F:Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ coletado evidencia a principal emissão, atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, indicando que o íon Eu(III) está localizado nos sítios do cristal. Sob irradiação de luz ultravioleta c.a. 255 nm, há uma emissão de banda larga centrada em c.a. 439 nm. Ao monitorar a emissão c.a. 439 nm de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, foi observada uma banda de excitação larga a c.a. 330 nm. Pelas informações obtidas, a banda de emissão em c.a. 439 nm do FAP é coerente com a banda larga de emissão de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F:Eu}^{3+}$. Portanto, foi sugerido que a emissão centrada em cerca de 439 nm deve estar relacionada a defeitos da matriz $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. O *band gap* da matriz é de 5,8 eV, o que não é consistente com a energia de absorção de 330 nm (3,75 eV) do $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Estes autores relataram que os nanobastões FAP obtidos mostraram emissão azul intensa (centrada em 432 nm) atribuída a impurezas na rede cristalina proveniente de $\text{CO}_2^{\cdot-}$ radical sob irradiação de luz ultravioleta (64).

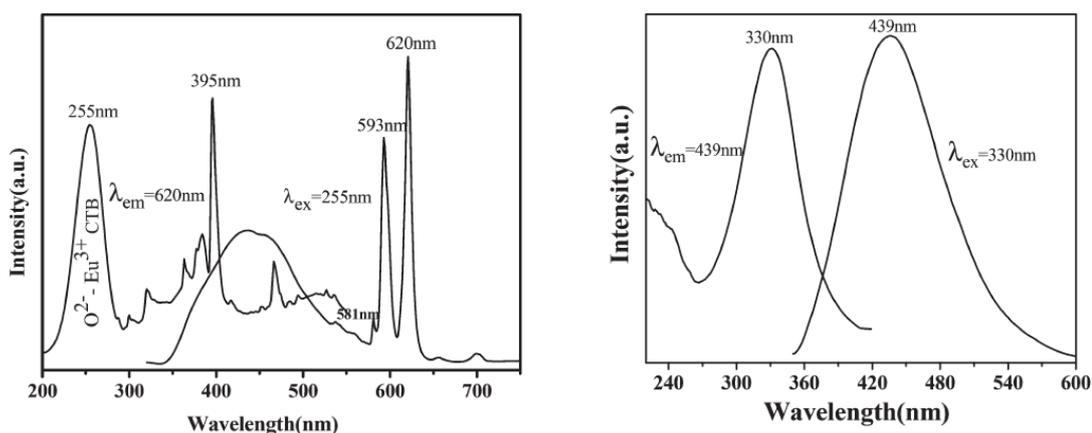


Figura 9. Esquerda: excitação ($\lambda_{em} = 620 \text{ nm}$) e a emissão ($\lambda_{ex} = 255 \text{ nm}$) do $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{3+}$ à temperatura ambiente. Direita: excitação ($\lambda_{em} = 439 \text{ nm}$) e os espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$) do hospedeiro $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Trabalhos mostram que a irradiação com raios X pode induzir a redução de parte do Eu(III) para Eu(II) no estado excitado em matrizes dopadas com íon európio trivalente (37–41,67). Montes e colaboradores demonstraram o mecanismo e radioluminescência (RL) do sistema SrAl_2O_4 dopado com Eu(III) que origina uma emissão de banda larga a c.a. 520 nm e a mesma banda larga em 450 nm no estudo de fotoluminescência (PL).

Essas emissões foram associadas ao $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ características do Eu(II) e indicam a presença do íon európio divalente. A emissão, em torno de 615 nm, está associada ao Eu(III). Esses resultados indicam que a irradiação por raios X induziu a redução de parte do Eu(III) para Eu(II) no estado excitado, originando uma emissão de banda larga em c.a. 450 nm ou c.a. 520 nm, conforme mostrado na Figura 10.

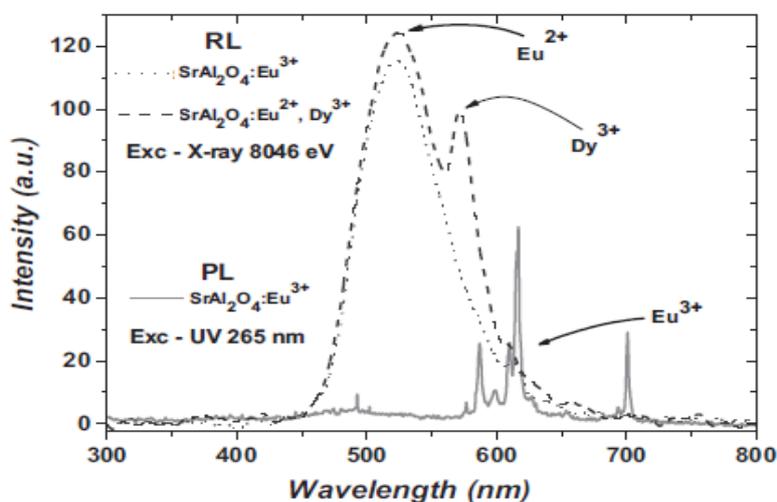


Figura 10. Espectros RL e PL de $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ dopado com terras raras (40).

Uma possível interpretação para estes resultados é que o Eu(II) gerado é uma espécie de estado transitório e a emissão de luz é apenas parte da recuperação da amostra para o estado Eu(III) (39–41). Nesse sentido, ainda há uma lacuna a ser explorada acerca dos mecanismos de relaxação de íons terras raras em sólidos cristalinos. Portanto, um estudo do qual pode ser proposto um mecanismo de relaxação, a partir de excitações com energias mais altas, mostra-se relevante para a matriz de tetrafluoreto de ítrio e sódio, dopada com európio.

1.5. Interação da radiação com a matéria

A radiação pode ser descrita como ondas eletromagnéticas ou partículas, que ao interagir com a matéria, conservam energia e *momentum* no sistema. A radiação eletromagnética, resultante da propagação de campos elétricos e magnéticos, apresenta comportamento dual, podendo ser descrita como onda, na sua forma de propagação, e como partícula, na sua forma de interação com a matéria, a qual ocorre através de fótons. Os fótons, por sua vez, são partículas que não possuem massa nem carga elétrica, viajam com velocidade à velocidade da luz, c ($\sim 3 \cdot 10^8$ m/s) e possuem energia quantizada. A energia de um fóton depende da frequência da radiação, ou seja, do número de oscilações, conforme descreve a equação de energia (Eq. 2). Como o fóton tem uma velocidade de trajetória c , em termos de comprimento de onda, a equação de energia pode ser reescrita conforme Eq.4 (65).

$$E = h \cdot \nu \quad \text{Eq. 2}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Eq. 3}$$

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad \text{Eq. 4}$$

em que:

E: energia do fóton

h: constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ [joule.segundo = J.s]

ν : frequência. Número de oscilações do campo em que o fóton se encontra, por segundo [Hertz = Hz].

λ : comprimento de onda da radiação incidente [nanômetro = nm]

Ao interagir com a matéria, podem ser observados fenômenos relacionados à absorção e ao espalhamento desses fótons. Na absorção, há transferência de energia e conservação de *momentum*, podendo resultar em excitação ou ionização do sistema. Quando há ionização, a radiação incidente remove elétrons ligados ao sistema, ejetando-os para o *continuum*, seguido de uma cascata de decaimentos (65,66). Na excitação, a energia excedente promove o sistema de um estado de menor energia a um estado de maior energia, do qual decairá posteriormente por mecanismos não-radiativos e/ou radiativos, sendo este último, através da emissão de fótons de menor energia. No espalhamento elástico, há transferência de *momentum*, e o espalhamento é inelástico leva a transferência de *momentum* e de energia. Este último é o referido Efeito Compton, em que há diminuição da energia (aumento do comprimento de onda) do fóton espalhado, na faixa de raios X (2,66).

Os mecanismos de interação da radiação com a matéria são dependentes da energia do fóton incidente e do número atômico dos átomos elementos envolvidos no processo. São eles: i) efeito fotoelétrico ou absorção fotoelétrica; ii) espalhamento; iii) e, produção de pares.

Dentre os fenômenos de interação da radiação com a matéria, será destacado o Efeito fotoelétrico, uma vez que este está associado aos principais estudos espectroscópicos envolvidos neste trabalho, principalmente no que tange à absorção de raios X. No desenvolvimento deste estudo, foram enfatizadas a investigação de propriedades como a capacidade de resposta óptica e o comportamento químico de absorvedores como o Eu(III) dentro das matrizes de NaTRF₄.

Efeito Fotoelétrico (τ): um fóton, com energia $h\nu$, interage com um átomo absorvedor e faz com que um elétron seja ejetado de uma camada eletrônica, desde que a energia do fóton seja, no mínimo, igual ou maior que a energia de ligação do elétron em questão (44,66).

O fotoelétron é o elétron ejetado, que passa a ter energia cinética igual à diferença da energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron, como predito pela Equação 5 (66).

$$E_{e^-} = h\nu - E_{lig} \quad \text{Eq. 5}$$

em que:

E_e : energia do fotoelétron

$h\nu$: energia do fóton incidente

E_{lig} : energia de ligação do elétron

A probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico depende: i) da energia do fóton incidente; e, ii) número atômico do absorvedor. Esse tipo de interação está centrado em regiões de baixas energias ($\leq 0,135$ MeV), sua ocorrência diminui com o aumento da energia do fóton incidente ($h\nu$), e aumenta com o aumento do número atômico do absorvedor (Z) (44).

No efeito fotoelétrico, o átomo é ionizado e deixa lacunas nas camadas eletrônicas, que serão preenchidas, pela reorganização dos elétrons do átomo ou ainda pela captura de elétrons livres (2,44). No caso da reordenação eletrônica, elétrons mais externos decairão, a fim de preencher as lacunas das camadas mais internas. A diferença de energia excedente é emitida via emissão de fótons, através do processo de fluorescência de raios X. Dependendo do coeficiente de emissão espontânea do material, essa energia emitida pode provocar um fenômeno denominado de emissão Auger, que ocorre quando a energia gerada durante a reorganização dos elétrons, ao invés de ser emitida, é reabsorvida, e um segundo elétron é ejetado do átomo, o elétron Auger (2,66).

Nas seções a seguir serão descritas as ferramentas espectroscópicas utilizadas para compreender o comportamento luminescente do material estudado nesta dissertação, baseando na absorção e emissão de fóton.

1.5.1. Fotoluminescência, Espectroscopia eletrônica na região do UV-visível e ultravioleta de vácuo - VUV

Transições eletrônicas ocorrem através da absorção de energia, suficiente para que uma população de elétrons de menor energia seja elevada para um estado eletrônico excitado de maior energia. Ao decair, radiativamente, esses elétrons se recombinam com lacunas existentes nos estados de menor energia, tendo como principal efeito a emissão de fótons. Os espectros de absorção (ou excitação) e de emissão serão, portanto, compostos por um conjunto de bandas associadas às

diversas transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais possíveis entre os estados envolvidos na transição (3). É importante pontuar que absorção e excitação, apesar de serem tratadas como sinônimos em algumas passagens do texto, não necessariamente são fenômenos coincidentes, pois os espectros de excitação registram somente bandas de absorção que obrigatoriamente levam à emissão.

Na fotoluminescência (PL), a emissão acontece com base na natureza da transição, cujo estado de *spin* é i) conservado, sendo o processo permitido pela regra de seleção de *spin*, e é denominado de fluorescência; ou quando há ii) mudança de *spin*, resultando num processo proibido, o qual é denominado fosforescência (67). Tomando como exemplo o processo óptico em semicondutores, as transições ocorrem do nível vibracional do estado eletrônico excitado para os níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental, ocasionando a reemissão de luz, após a absorção de fótons de maior energia. O retorno do elétron ao estado inicial, pode ocorrer através de processos não-radiativos, através da emissão de fônons ou radiativos, através da emissão de fótons (3,65). Em termos de tempo de vida do estado excitado, a fluorescência, apresenta tempos de decaimento radiativo da ordem de $10^{-10} - 10^{-7}$ s, e a fosforescência, resulta em processos de emissão com tempos $10^{-6} - 1$ s (4,35). O chamado diagrama de Jablonski, que será detalhado a seguir e ilustrado a na Figura 11, é útil para analisar estes decaimentos (44,67).

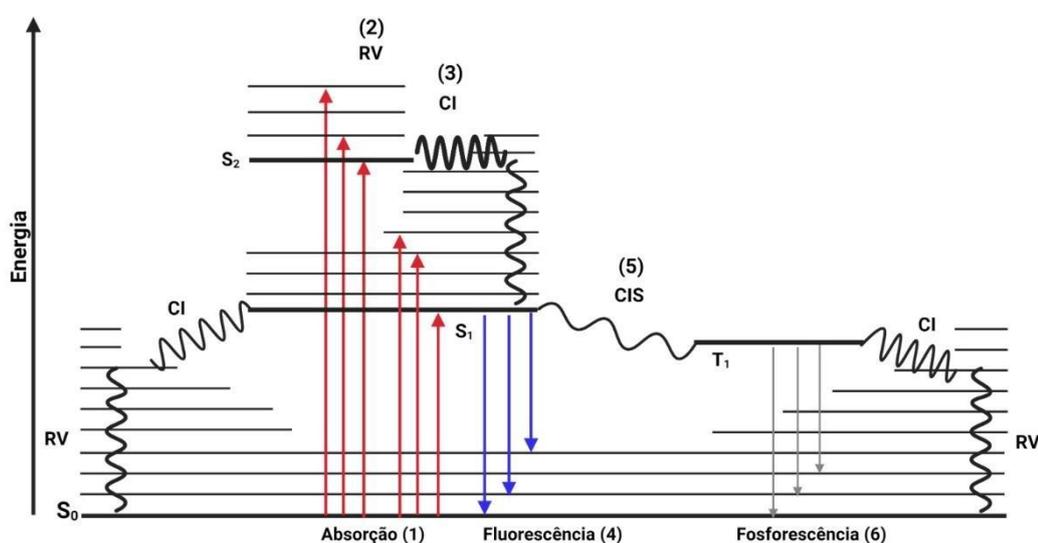


Figura 11. Diagrama parcial de Jablonski. Transições de (1) absorção, (2) relaxação vibracional, (3) conversão interna, (4) fluorescência, (5) cruzamento intersistemas e (6) fosforescência (44,67)

O processo de absorção (1) apresenta transições permitidas por spin e ocorre do estado singleto fundamental (S_0) para estados singletos excitados (S_n). No estado singleto excitado o sistema pode relaxar de forma não-radiativa (2) para um estado vibracional de menor energia, pela relaxação vibracional (RV). As conversões não-radiativas (3) são denominadas conversão interna (CI) e ocorrem entre estados de mesma multiplicidade ($S_2 \rightarrow S_1$ por exemplo) (44,67).

Em um dado estado excitado, como por exemplo S_1 , as emissões podem ocorrer pelo fenômeno da fluorescência (4). As transições ocorrem para um estado de menor energia de mesma multiplicidade, e/ou com mudança de spin, (por exemplo $S_1 \rightarrow T_1$), dando origem a estados tripletos (T), processo conhecido como cruzamento intersistema (CIS, transição não radiativa) (5), a partir do qual inicia a emissão por fosforescência (6). As transições tipo $S_1 \rightarrow T_1$, responsáveis por popular o estado tripleto, são processos de baixa probabilidade, pois violam a lei de conservação do momento de *spin*. Entretanto, devido à maior proximidade de energia entre os estados singleto – tripleto em relação aos estados singleto – singleto, o CIS tende a ocorrer com maior probabilidade (44,67).

Um outro tipo de decaimento radiativo, é o fenômeno da luminescência persistente, no qual o material emite radiação, na faixa UV- Vis-NIR, com longos tempos emissão, que varia de segundos a horas, após cessada a irradiação incidente. A longa duração da emissão óptica se deve ao armazenamento da energia de excitação em armadilhas (*traps*), sendo liberada por energia térmica de forma probabilística (46,70).

O conhecimento de como ocorrem as transições associadas aos dopantes permite a compreensão do papel desses íons na matriz hospedeira. No entanto, para descrever as contribuições da matriz no processo óptico como um todo, é crítico investigar a região do *band gap*. Com esse tipo de informação, torna-se possível localizar os níveis de energia dos íons TR(III) e compreender os mecanismos que geram a luminescência nesses materiais. Assim, a fotoluminescência na região do ultravioleta de vácuo (*vacuum ultravioleta* - VUV) é fundamental para investigar a energia que separa as Banda de Valência (BV) e Banda de Condução (BC) e como ocorrem os processos ópticos quando o material é excitado ao redor da energia do *band gap*.

Os tetrafluoretos de sódio de terras raras possuem *gaps* ópticos largos

(6,50), mais precisamente entre 8 e 9 eV (45,50,55). E é nesse sentido que estudos de fotoluminescência nessa região se tornam tão especiais e relevantes, pois permitem mapear a posição do *band gap*, formação de éxcitons (55), dentre outras características fotofísicas relevantes na descrição dos mecanismos de luminescência desses materiais, em especial quando apresentados na forma nanométrica (16,50). Nessa escala, as partículas apresentam relação superfície/volume muito alta e os fenômenos de superfície podem influenciar essas propriedades de forma significativa (29). Os nanomateriais podem ser definidos quanto ao tamanho de partículas, menores que 100 nm, e quanto às propriedades que podem apresentar, devido aos efeitos de superfície e confinamento quântico de elétrons. Essas propriedades podem ser diferentes daquelas apresentadas pelo material volumétrico, o que torna possível a preparação e desenvolvimento de materiais e dispositivos com características completamente novas (68,69).

1.5.2. Luz Síncrotron, absorção de raios X e luminescência óptica excitada por raios X

A luz síncrotron é uma forma de radiação eletromagnética produzida a partir de elétrons acelerados próximos à velocidade luz, em trajetórias circulares. Por meio de campos magnéticos, os elétrons são forçados a mudar suas trajetórias, e nesse momento é emitida radiação altamente intensa, brilhante, polarizada, colimada, na faixa espectral entre o infravermelho e os raios X (44).

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), sediado no campus do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) na cidade de Campinas/SP, opera atualmente o Sirius, uma fonte de luz síncrotron de 4ª geração (70); e, anteriormente operou o UVX (2ª geração). A fonte de luz síncrotron Sirius é composta por um anel de armazenamento 3 GeV e 518 metros com uma rede magnética 5DBA (DBA: *Double bend achromat*) de 20 células, projetada para atingir uma emitância de 0,25 nm.rad, fazendo desse acelerador uma das fontes de luz síncrotron mais brilhantes do mundo. Esse laboratório, de última geração, permite a investigação desde a composição à estrutura da matéria em suas mais variadas formas, através de diversas técnicas. Neste trabalho, foram utilizadas tanto a infraestrutura do Sirius quanto do UVX, através de estudos baseados em absorção de

raios X, espectroscopia no ultravioleta de vácuo e luminescência óptica excitada por raios X (70,71).

A absorção de raios X (*X-ray absorption spectroscopy* – XAS) é uma técnica baseada no efeito fotoelétrico (66), e aplicada no estudo da ordem local, estado de oxidação e coordenação dos íons absorvedores de interesse. Isso significa, que se pode obter informações precisas quanto ao ambiente em que um determinado íon está inserido bem como a geometria ao seu redor (44). A XAS relaciona a intensidade da radiação incidente e a radiação transmitida, como função do coeficiente de atenuação mássico e espessura do material, descrita através da lei de Beer-Lambert (72). O sinal pode ser ainda gravado através de fenômenos que guardam proporcionalidade com a absorção, como a fluorescência de raios X (XRF), amplamente empregada para sondar sistemas diluídos ou o *Total Electron Yield* (TEY), em que se monitora a corrente de reposição quando o material é ionizado (44,72,73).

Nas medidas de XAS, faz-se varredura em energia ao redor das camadas de ligação dos elétrons, e ao irradiar a matéria com fótons, cuja energia é igual ou superior à energia de ligação eletrônica, obtém-se um aumento expressivo no coeficiente de absorção fotoelétrico, e então são observadas as chamadas “Bordas de Absorção”, além de oscilações associadas a transições para o *continuum* (71,72). Assim, o espectro de XAS é dividido em três regiões, as quais fornecem informações distintas sobre o absorvedor: pré-borda, borda de absorção e a região de transições para o *continuum*. Esta última é subdividida em duas: absorção de raios X próximo à estrutura da borda (*X-ray absorption near edge spectroscopy* – XANES) e a absorção de raios X na estrutura fina estendida (*Extended X-ray absorption fine structure* – EXAFS) (73).

Os processos de absorção de raios X na região da pré-borda, trazem informações sobre hibridização e geometria local do absorvedor. Esta é a região anterior à posição da borda de absorção. A região da borda corresponde às transições oriundas da ionização do material, quando a energia de excitação é igual ou maior que a energia de ligação dos elétrons daquela camada investigada. A posição da borda é crítica para que sejam determinados os estados de oxidação do absorvedor, visto que quanto mais oxidado o íon está, essa posição é deslocada para maiores energias. Os elétrons ejetados (Figura 12) para o *continuum* e as oscilações oriundas

desse processo, fornecem informações quanto à geometria local do absorvedor (44,74).

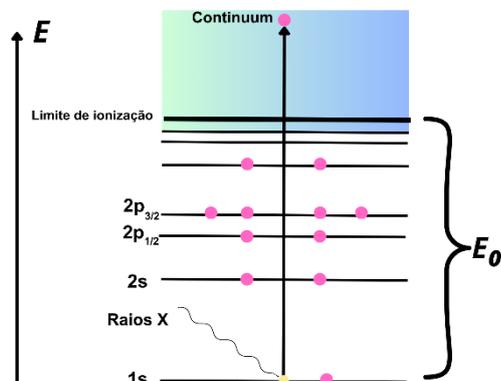


Figura 12. Ilustração do fenômeno de absorção de raios X, seguido da ejeção do elétron da camada mais interna (74).

As regiões associadas ao *continuum* são XANES, compreendida até 50 eV acima da borda, e EXAFS, compreendida à região em energia acima de 50 eV, em relação da borda de absorção da camada estudada do elemento absorvedor (44,72). Na região de XANES, o fotoelétron é ejetado com energia cinética, acima da energia de Fermi, formando múltiplos tipos de espalhamento. Nesse sentido, o espectro de XANES revela características eletrônicas do átomo absorvedor. Dentre elas, posições atômicas dos átomos vizinhos, distâncias interatômicas e ângulos de ligação (71,72). Na região de EXAFS, há a interação entre um átomo absorvedor e retroespalhador. Um espalhamento simples ocorre quando um fotoelétron de energia cinética maior que a energia da região de XANES, interage com o elemento retroespalhador e retorna ao estado do átomo absorvedor. Essa trajetória percorrida está na ordem de obtenção de informações acerca da geometria do sistema (72,73).

A luminescência óptica excitada por raios X (*X-ray excited optical luminescence* – XEOL) é uma técnica do tipo *X-ray photon in – Optical photon out*, diretamente ligada ao fenômeno de absorção de raios X, permitindo o estudo das propriedades ópticas de materiais que possuem centro opticamente ativos. Essa técnica permite o uso de energias específicas para excitar diretamente elementos com seletividade, por exemplo, ao redor das bordas de absorção, além da possibilidade de mapear os canais ópticos do material (sejam defeitos intrínsecos, ou extrínsecos), e assim investigar o comportamento óptico/mecanismo de cintilação desses materiais

sob irradiação com raios X (65,66,75). O processo de XEOL ocorre quando um material é ionizado a partir de camadas mais internas, gerando cascatas de decaimentos na rede, seguidas da termalização, ou seja, a migração de pares elétrons-buracos para as BV e BC, que relaxam através de transições na região compreendida entre o UV-Vis-NIR. Então, nos espectros de emissão XEOL são observadas transições atribuídas aos centros opticamente ativos, após o processo de excitação na região dos raios X (13,73).

As técnicas associadas à absorção de raios X, XEOL e XANES, foram utilizadas neste trabalho, a fim de investigar as propriedades ópticas e eletrônicas do material.

1.5.3. Ressonância Paramagnética Eletrônica - EPR

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica ou de ressonância de spin eletrônico (EPR, *electron paramagnetic resonance*), é uma técnica espectroscópica, não destrutiva, empregada para detecção de espécies paramagnéticas em diversos tipos de substratos, induzido pela radiação ionizante.

Em espécies paramagnéticas, os elétrons da última camada eletrônica apresentam o momento de spins, $m_s = \pm 1/2$, existindo um momento magnético (76,77). Nesta técnica aplica-se um campo magnético externo para produzir dois níveis de energia em função do momento magnético do elétron. Um elétron terá um estado de menor energia, enquanto, o outro apresentará maior energia, pois alinha-se em sentido oposto ao campo magnético aplicado. A energia de cada orientação é dada pelo campo magnético produzido (76,77).

Radicais $\text{CO}_2^{\cdot-}$ podem formar centros paramagnéticos de diferentes simetrias, localização na matriz, e podem ser estabilizados a depender das condições experimentais da síntese. Atualmente, correlaciona-se a existência de pelo menos três centros paramagnéticos relacionados ao $\text{CO}_2^{\cdot-}$ do qual o parâmetro g , chamado de fator espectroscópico do elétron livre, ou sinal de EPR de valor próximo a 2,0033 (76,78,79).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Investigar a natureza da banda larga de emissão, *c.a.* 450 nm, em nanopartículas do tipo NaYF₄ obtidas na forma de caroço-casca contendo 30% em mol de Gd(III) e em duas diferentes concentrações de Eu(III), 1,5% e 5% em mol, cujo perfil luminescente difere do característico para os Ln(III).

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar de nanopartículas de NaYF₄ dopadas com európio e gadolínio trivalentes;
- Caracterizar estrutural e opticamente esses sistemas;
- Avaliar a natureza da banda larga de emissão, *c.a.* 450 nm, presente nos materiais, com base nos estudos das propriedades fotofísicas em diversas regiões de energia;
- Verificar a possível presença do íon Eu(II) nos sistemas sintetizados.
- Compreender a origem da banda larga de emissão e o motivo desta estar estabilizada em algumas amostras.

Assim, é proposta a síntese e estudo das propriedades luminescentes com excitação nas regiões de raios X, do ultravioleta de vácuo e do ultravioleta, dos compostos baseados em nanopartículas de NaYF₄ dopadas com Eu e Gd trivalentes, e a avaliação das características fotofísicas e os possíveis diferentes mecanismos envolvidos no processo óptico, em função da matriz hospedeira quando submetida a dopagem de elementos com características luminescentes.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foram sintetizados sistemas “caroço@casca” de β -NaYF₄:Gd:Eu, com dopagem pelo íon Eu(III) a 1,5% e 5 mol% e pelo íon Gd(III) a 30 mol% em relação à concentração molar do ítrio (NaY_{1-x-y}Gd_xEu_yF₄, sendo $x = 0,3$).

A adição de 30% de Gd(III) favorece a obtenção do fluoreto na fase hexagonal (55). Essa fase cristalina é objeto de interesse desse estudo, e, além disso,

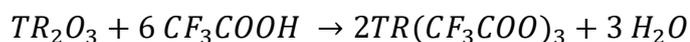
o Gd(III) pode atuar como um íon sensibilizador para o Eu(III) dada sua emissão compatível com a excitação do Eu(III), permitindo a transferência eficiente de energia entre o Gd(III) e o Eu(III) (21,55). Dois sistemas do tipo NaGdF₄:Eu também foram sintetizados para avaliar uma possível capacidade sensibilizadora do íon gadolínio em relação ao Eu(III). As composições obtidas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Composição dos sistemas nanoparticulados na fase hexagonal estudados.

Composição
NaY _{0,95} Eu _{0,05} F ₄
NaY _{0,95} Eu _{0,05} F ₄ @NaYF ₄
NaY _{0,95} Eu _{0,05} F ₄ @NaY _{0,7} Gd _{0,3} F ₄
NaY _{0,65} Gd _{0,3} Eu _{0,05} F ₄ @NaYF ₄
NaY _{0,65} Gd _{0,3} Eu _{0,05} F ₄ @NaY _{0,7} F ₄ Gd _{0,3}
NaGd _{0,95} Eu _{0,05} F ₄ @NaYF ₄
NaY _{0,985} Eu _{0,015} F ₄ @NaY _{0,7} Gd _{0,3} F ₄
NaY _{0,685} Gd _{0,3} Eu _{0,015} F ₄ @NaY _{0,7} Gd _{0,3} F ₄
NaY _{0,985} Eu _{0,015} F ₄ @2NaYF ₄ @NaY _{0,7} Gd _{0,3} F ₄
NaY _{0,985} Eu _{0,015} F ₄ @NaYF ₄ @2NaY _{0,7} Gd _{0,3} F ₄
NaGd _{0,985} Eu _{0,015} F ₄ @NaYF ₄

O procedimento experimental para a obtenção dos fluoretos foi padronizado pelo grupo LMF (20) e está descrito a seguir:

Os trifluoroacetatos de terras raras, TR(CF₃COO)₃ foram sintetizados a partir dos seus respectivos óxidos (Sigma Aldrich 99,9%), e em presença de excesso de ácido trifluoroacético (Acrós Organics, 99%). A reação abaixo indica a formação dos trifluoroacetatos de terras raras.



No caso do óxido de gadolínio e európio, uma solução de 0,20 mol L⁻¹ foi preparada com volume de 1:1 de água e ácido trifluoroacético. Para o óxido de ítrio a solução preparada tem concentração de 0,35 mol L⁻¹ com volume de 1:1 de água e ácido trifluoroacético. As soluções finais formam uma suspensão dos respectivos óxidos de cor esbranquiçada. Em um banho de silicone, e aquecido a 90°C, o sistema é mantido sob agitação magnética até a solubilização do óxido, que é visto quando há formação uma solução incolor e quando há a evaporação do excesso de água e ácido.

O trifluoroacetato de sódio, $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO})$, foi preparado a partir de uma solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (Synth, 97%), conforme reação descrita acima para o trifluoroacetato de terras raras. O pH da solução foi ajustado entre pH 5,5 ~ 6,0 com ácido trifluoroacético concentrado, e em seguida o excesso de solvente evaporado.

3.1. Síntese de nanopartículas $\text{NaTRF}_4\text{:Eu,Gd}$.

Proporção dos precursores e solventes:

Caroço – 15 mmol de ácido oleico, 15 mmol de oleilamina, 30 mmol de 1-octadeceno, 1,5 mmol de $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO})$ e 1,5 mmol de $\text{TR}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, onde TR= Y, Gd e/ou Eu trivalentes.

Solução de trifluoroacetato de sódio – 2,6 mmol de $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO})$, 20 mmol de ácido oleico e 20 mmol de octadeceno. Casca – 0,5 mmol de $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO})$, 10 mmol de ácido oleico, 10 mmol de octadeceno e 0,5 mmol de $\text{TR}(\text{CF}_3\text{COO})_3$.

Procedimento:

Preparação do caroço (core)

- Os solventes e precursores, para a formação do caroço, foram adicionados de acordo com as porcentagens de dopagem descritas na Tabela 2. O sistema é isolado e aquecido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo. Durante 30 minutos, ocorre uma agitação da solução, a fim de remover água e oxigênio do sistema.

- A atmosfera foi preenchida com o gás argônio (fluxo 8 L/h) em uma temperatura de 310°C , por 15 minutos. As nanopartículas na fase cúbica (α) foram obtidas.

- Foi adicionada, após os 15 minutos, a solução de $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO})$, mantida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, pela bomba peristáltica.

- A temperatura foi elevada para 330°C e aguardou-se 15 minutos, para a transformação completa da fase α em fase hexagonal (β). O sistema foi resfriado rapidamente.

Preparação das cascas

Na síntese dos sistemas caroço@casca, a reação prossegue sem o resfriamento rápido. As nanopartículas foram submetidas à diminuição da temperatura de 330°C para 260°C, iniciando a adição das cascas, conforme a concentração dos dopantes, bem como a quantidade das cascas, disposto na Tabela 2.

- Após 30 minutos em 260°C, iniciou-se a adição da próxima casca, com o auxílio da bomba peristáltica, em que há a adição da solução contendo os solventes e os reagentes, mantido a 100°C. Esse processo foi feito duas vezes.

- Finalizado a adição das cascas e realizado o resfriamento, adicionou-se 10 mL de etanol na suspensão das nanopartículas para a precipitação delas.

- O excesso de solvente foi descartado.

- Para separação do sólido, as nanopartículas foram transferidas para um microtubo e centrifugadas. A lavagem foi realizada 3 vezes com etanol e 3 vezes com uma mistura (1:1) de etanol e ciclohexano.

- Removeu-se o excesso de ácido oleico pela adição de uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. A solução foi agitada no e deixada no banho de ultrassom por 5 minutos.

- O material foi centrifugado novamente para garantir que todo o ácido foi removido. Repetiu-se este procedimento três vezes.

3.2. Investigação da estrutura e estudos espectroscópicos

As amostras, na forma de pó, foram caracterizadas quanto à sua estrutura através da técnica de Difração de raios X, usando o Difrátômetro Bruker Advanced D8, com radiação Cu K-alpha, ~8 keV (1,54 Å), na geometria de Bragg-Brentano, em modo de varredura, 2θ: 10 – 80°, passo de 0,04° e tempo de aquisição de 0,6 s por ponto. As medidas foram realizadas nas instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, LNNano, que é parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada de forma comparativa a padrões de difração indexados e disponíveis nos bancos de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e *International Centre for Diffraction data* (ICDD), disponibilizados no Portal da Pesquisa (CAPES).

As medidas de fotoluminescência foram realizadas a partir das amostras na forma de pó, após lavagem com HCl 0,1 mol L⁻¹, e coletadas com um

espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon FL3-22-iHR-320 no modo *front face*, utilizando uma lâmpada de xenônio (450W) como fonte de excitação, à temperatura ambiente. A correção dos espectros foi realizada em função da resposta óptica do sistema, da fotomultiplicadora e da intensidade da lâmpada, simultaneamente para todas as amostras. Neste mesmo equipamento, os espectros de emissão e excitação das nanopartículas obtidos em baixa temperatura (10 K, -263°C) foram coletados utilizando-se como acessório o criostato de He (Janis Research Company CCS-450) acoplado ao espectrofluorímetro com tempo de estabilização entre cada temperatura de 5 minutos. Os espectros de excitação foram obtidos (20) utilizando a emissão em 614 nm, que corresponde à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu(III). Os espectros de excitação foram obtidos utilizando-se incremento de 0,5 nm, *bandpass* de 1 nm na excitação e 1 nm na emissão. Para os dados de emissão, utilizou-se o incremento de 0,5 nm, *bandpass* de 1 nm na emissão e 1 nm na excitação. Os dados foram obtidos realizando a excitação em 394 nm, correspondente à transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ do Eu(III).

As medidas de fotoluminescência no ultravioleta de vácuo (VUV) foram coletadas na linha *Toroidal Grating Monochromator* (TGM) do UVX (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS/CNPEM). Na TGM, as amostras foram excitadas na região do espectro eletromagnético que corresponde ao ultravioleta de vácuo profundo-VUV (< 200 nm). Os espectros de excitação foram gravados em duas faixas de energia distintas (4,2-8,5 eV e 5,6-10,0 eV). Para cada faixa de energia, foram utilizados diferentes filtros na excitação, quartzo – *cut-off* ~8,2 eV e fluoreto de magnésio – *cut-off* 10,9 eV, para evitar a excitação por de harmônicos de segunda ordem. Os dados foram gravados através de uma fotomultiplicadora (*photomultiplier* – PMT) R928 (Hamamatsu), considerando a luminescência integrada gerada pela amostra quando irradiada, em temperatura ambiente e pressão de $\sim 10^{-7}$ mbar. Os espectros finais foram obtidos a partir da sobreposição dos dados coletados nas diferentes regiões monitoradas, e normalizados pela luminescência do salicilato de sódio (80), o qual foi medido sob mesmas condições que os materiais estudados neste trabalho. No caso dos dados de emissão, a PMT foi substituída por espectrômetro QE Pro (*Ocean Insight*), que opera entre 200 e 950 nm e é baseado em CCD (*charge coupled device*) As amostras foram excitadas em energias fixas ao redor do *band gap* da matriz, em regiões identificadas nos espectros de excitação.

A técnica de absorção de raios X próxima à estrutura da borda (XANES) foi utilizada na investigação do estado de oxidação do íon Eu. Os espectros de XANES foram coletados em modo de fluorescência de raios X, utilizando detectores do tipo *silicon drift detectors* (SDDs), dois detectores Vortex 4 canais (Hitachi) e os dados normalizados através do *software Athena XAS data processing* (81) e, de forma simultânea, também foi gravado o XEOL integrado ao redor da borda L_{III} do Eu, utilizando o espectrômetro QE Pro (Ocean Insight), que cobre a faixa espectral de 200 – 950 nm. No modo XEOL integrado, a cada passo de energia é gravado um espectro de emissão, cuja área abaixo da curva de emissão é integrada compondo assim o espectro de excitação da amostra ao redor da borda de absorção. Dessa forma, as medidas de XEOL foram feitas, com o objetivo central, de sondar a origem da luminescência, quais os canais ópticos presentes no material e como se dá o processo óptico nos fluoretos investigados neste trabalho quando excitado por raios X. As medidas de XANES-XEOL foram adquiridas à temperatura e pressão ambiente e gravadas na linha de luz Carnáuba (*Coherent X-ray Nanoprobe Beamline*) do LNLS-Sirius(75), que também é parte do CNPEM.

As medidas de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram feitas na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP. O espectrômetro utilizado foi o JEOL-JES-FA 200 (9,5 GHz). As amostras, na forma de pó, foram pesadas em aproximadamente 30 mg e colocadas em tubos de quartzo, posicionados no centro da cavidade cilíndrica padrão do espectrômetro. Esta centralização garante que toda a amostra esteja dentro do volume sensível da cavidade. Os dados foram coletados em temperatura ambiente, com os seguintes parâmetros de medidas: campo central em 325 mT, potência de microondas = 2 mW, tempo de varredura = 1 minuto, largura de varredura = 10 mT, amplitude de modulação = 0,2 mT e constante de tempo = 0,1 segundos. Os ganhos utilizados foram entre 1000x -2000x, dependendo da intensidade do espectro de cada amostra. Três varreduras foram feitas para cada amostra. Medições rotineiras do padrão Mn^{2+} também foram realizadas, a fim de corrigir variações de resposta no espectrômetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Difratometria de raios X (DRX)

Nas Figuras 13 e 14, são apresentados os resultados de difração de raios X das amostras sintetizadas, comparadas ao padrão da fase β - NaYF_4 , indexado no ICDD sob código #72-4799 a qual pode ser classificada em um dos três grupos espaciais: $P\bar{6}$, $P6_3/m$ e $P\bar{6}_2/$. Conforme comparado com a literatura, não são observadas variações significativas no padrão de difração, mesmo que o material cristalize nos diferentes grupos espaciais, ou seja, o padrão de difração não é alterado significativamente, considerando os grupos espaciais mencionados (42). O símbolo de estrela indica a presença do fluoreto de sódio, conforme comparado com o padrão do NaF do ICSD 41410. Isso significa que a amostra não foi lavada completamente.

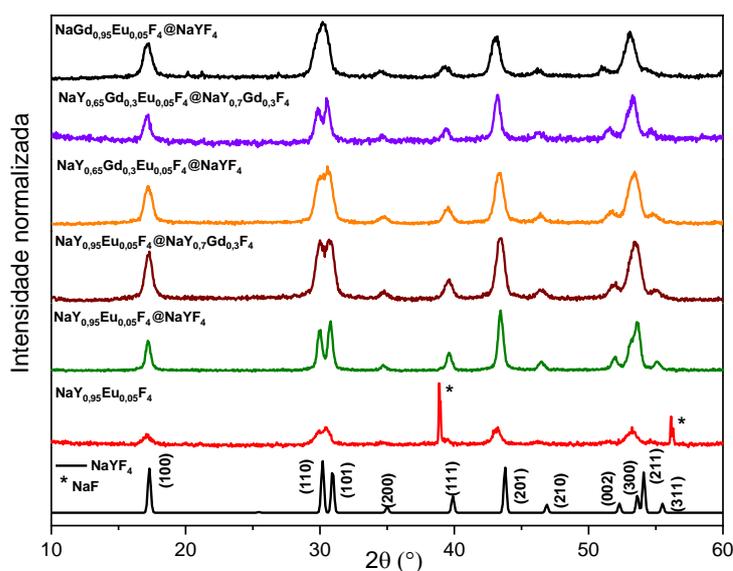


Figura 13. Difratomogramas de Raios X dos sistemas de nanopartículas com dopagem de 30% mol de Gd(III) e 5% mol de Eu(III), comparados com os padrões da matriz de β - NaYF_4 (ICDD 72-4799). * = NaF

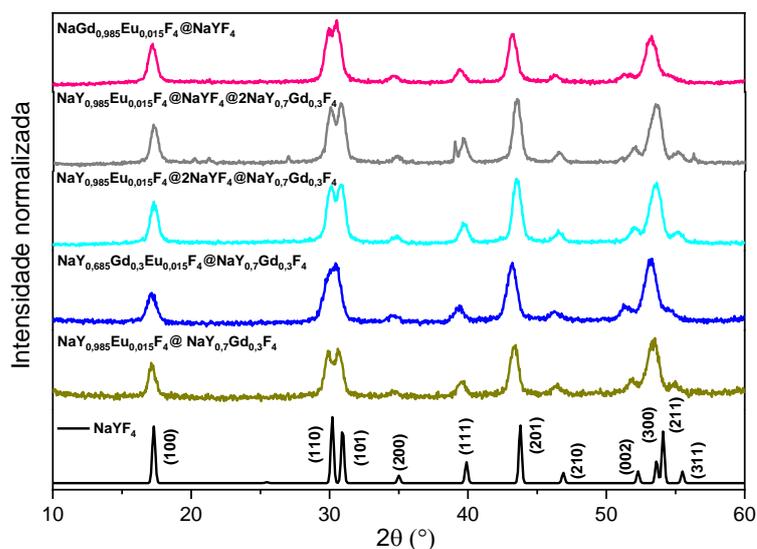


Figura 14. Difratoformas de Raios X dos sistemas de nanopartículas com dopagem de 30% mol de Gd(III) e 1,5% mol de Eu(III), comparados com os padrões da matriz de β -NaYF₄ (ICDD 72-4799).

Comparando os difratogramas ao padrão indexado, todas as amostras apresentaram na fase cristalina hexagonal (β) do NaYF₄ como majoritária. A partir dos ângulos e intensidades dos picos de difração, é possível obter informações quanto aos cristalitos formados, visto que a variação na posição, intensidade e largura dos picos está relacionada à distorções na estrutura cristalina, bem como o tamanho dos domínios cristalinos. Considerando o a presença de íons substitucionais Gd(III) e/ou Eu(III) na matriz, foram observados deslocamentos na posição dos picos de difração para ângulos menores. Isso ocorre pois os íons Gd(III) (1,25 Å) e Eu(III) (1,26 Å) possuem raios maiores que o Y(III) (1,21 Å), e, considerando a coordenação 9, referente ao íon de Y(III) na matriz esses íons substitucionais entram na matriz ocupando sítios do Y(III) (23,53,82). Segundo a lei de Bragg, o aumento dos raios iônicos provoca aumento na distância interplanar e, como consequência, os ângulos de reflexão são menores (87). Outro ponto que merece atenção é que algumas amostras apresentam picos mais alargados e diferenças na relação sinal/ruído, além de picos com perfis diferentes. Embora os dados estejam apresentados de forma normalizada, essas diferenças são indicativos de maior ou menor graus de cristalização das amostras ou mesmo redução no tamanho dos cristalitos.

No trabalho de Diogenis (55), foi mostrado, através de microscopia eletrônica de transmissão, que amostras de NaYF₄, nas mesmas concentrações de

dopagem e síntese, possuem: “morfologia esferoidal e distribuição média de tamanhos entre 12 e 27 nm. Essa diferença na taxa de crescimento de cada uma delas é devida às variações na composição, porcentagem de dopagem dos íons”. As imagens de microscopia obtidas sugerem que as amostras são cristalinas, visto que é possível visualizar facilmente os planos cristalinos (55). Portanto, o alargamento dos picos nos difratogramas pode ser atribuído às diferenças nos tamanhos e deformações dos cristalitos dos materiais preparados em comparação ao padrão da literatura sem dopagem e sem cascas (7).

4.2. Espectroscopia de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente

Através da espectroscopia de fotoluminescência é possível identificar características ópticas do material, incluindo emissões associadas a defeitos intrínsecos e impurezas, quando esses são excitados com luz entre o UV-NIR (83). Neste trabalho, os espectros de excitação foram monitorados a partir do comprimento de onda de emissão em 614 nm, atribuído à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu(III). Vale mencionar que nesses sistemas, a principal função do íon Eu(III) é atuar como ativador da emissão, enquanto o Gd(III) pode atuar como sensibilizador do Eu(III).

Nos espectros de excitação apresentados nas Figuras 15 e 16, em abordagem semelhante à apresentada por Diogenis (55), é observada uma série de bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f dos níveis $^7F_{0,1,2}$ para os níveis 5G_2 e 5L_6 do íon Eu(III), do nível $^8S_{7/2}$ para os níveis 6I_J e 6P_J do íon Gd(III). A banda mais intensa foi atribuída à transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$, c.a. 394 nm, característica do íon Eu(III). A banda atribuída à transição $^6I_J \leftarrow ^8S_{7/2}$, em c.a. 272 nm é decorrente da presença do Gd(III).

Na amostra que contém gadolínio como dopante somente no caroço, foi observado que a intensidade da banda de excitação do gadolínio é menor em relação à banda atribuída à transição mais intensa do európio. Isso é devido à distância entre os íons dopantes que aumenta, dificultando a transferência de energia entre eles. Nas amostras com gadolínio na interface caroço-casca, por exemplo $\text{NaY}_{0,65}\text{Gd}_{0,3}\text{Eu}_{0,05}\text{F}_4 @ \text{NaY}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{F}_4$, o európio também é sensibilizado pelo gadolínio da casca, favorecendo a transferência de energia Gd-Eu, e isso pode ser verificado pela alta intensidade da banda em c.a. 272 nm em comparação com a banda de excitação mais intensa do európio em c.a. 394 nm.

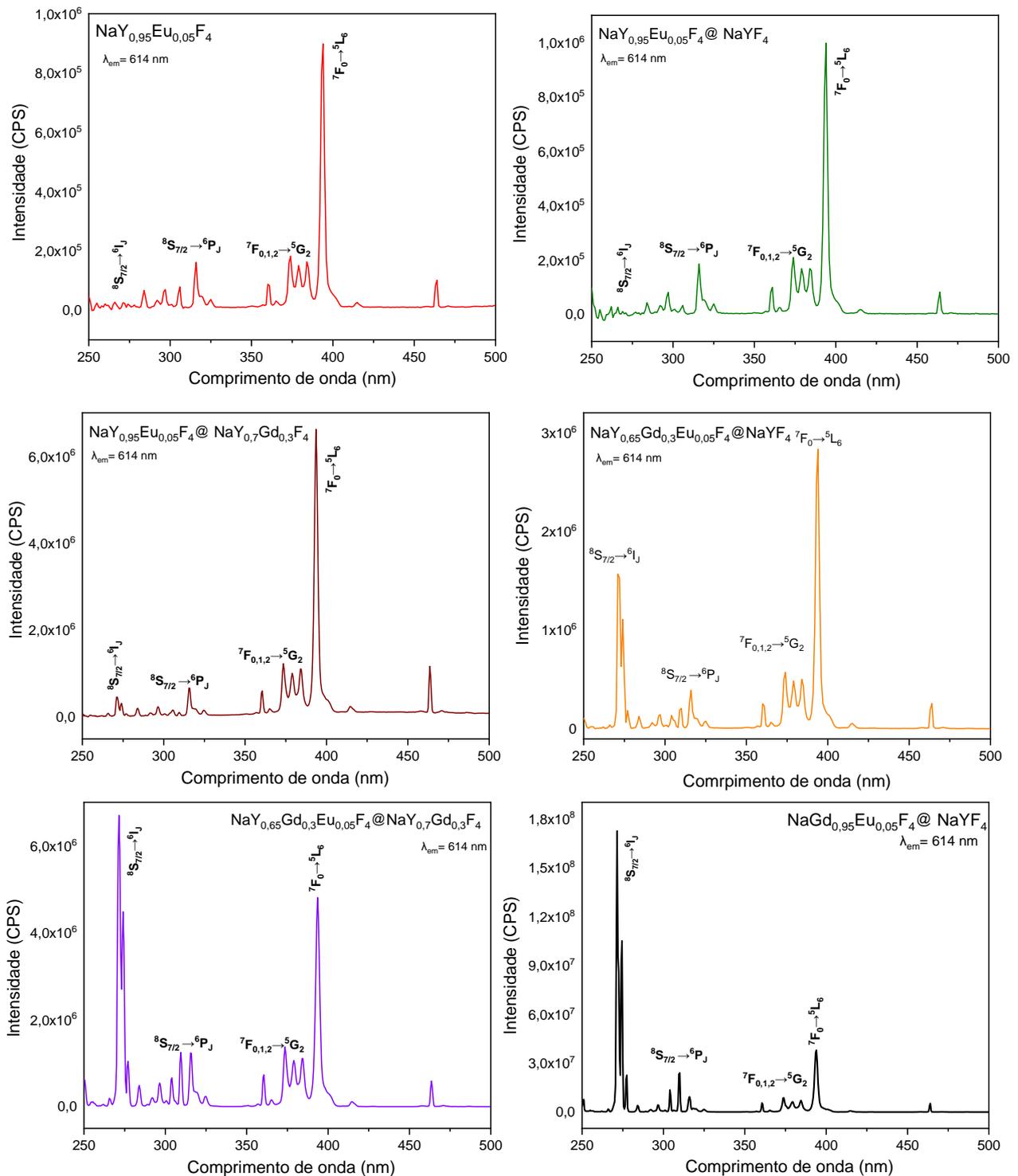


Figura 15. Espectros de fotoexcitação dos materiais sintetizados de NaTRF₄, com concentração de dopagem a 5%mol de európio e 30%mol de gadolínio. As transições eletrônicas dos íons dopantes estão atribuídas.

Nos materiais contendo mais de duas cascas, com dopagem de 1,5%mol de európio e o íon gadolínio na última casca, a situação do mecanismo de energia se

inverte. A relação de intensidade da banda de excitação principal do európio com banda de excitação gadolínio é maior, pois o íon európio apresenta uma distância física muito grande, devido à inserção de mais uma casca, sendo então o principal mecanismo de transferência de energia do sistema.

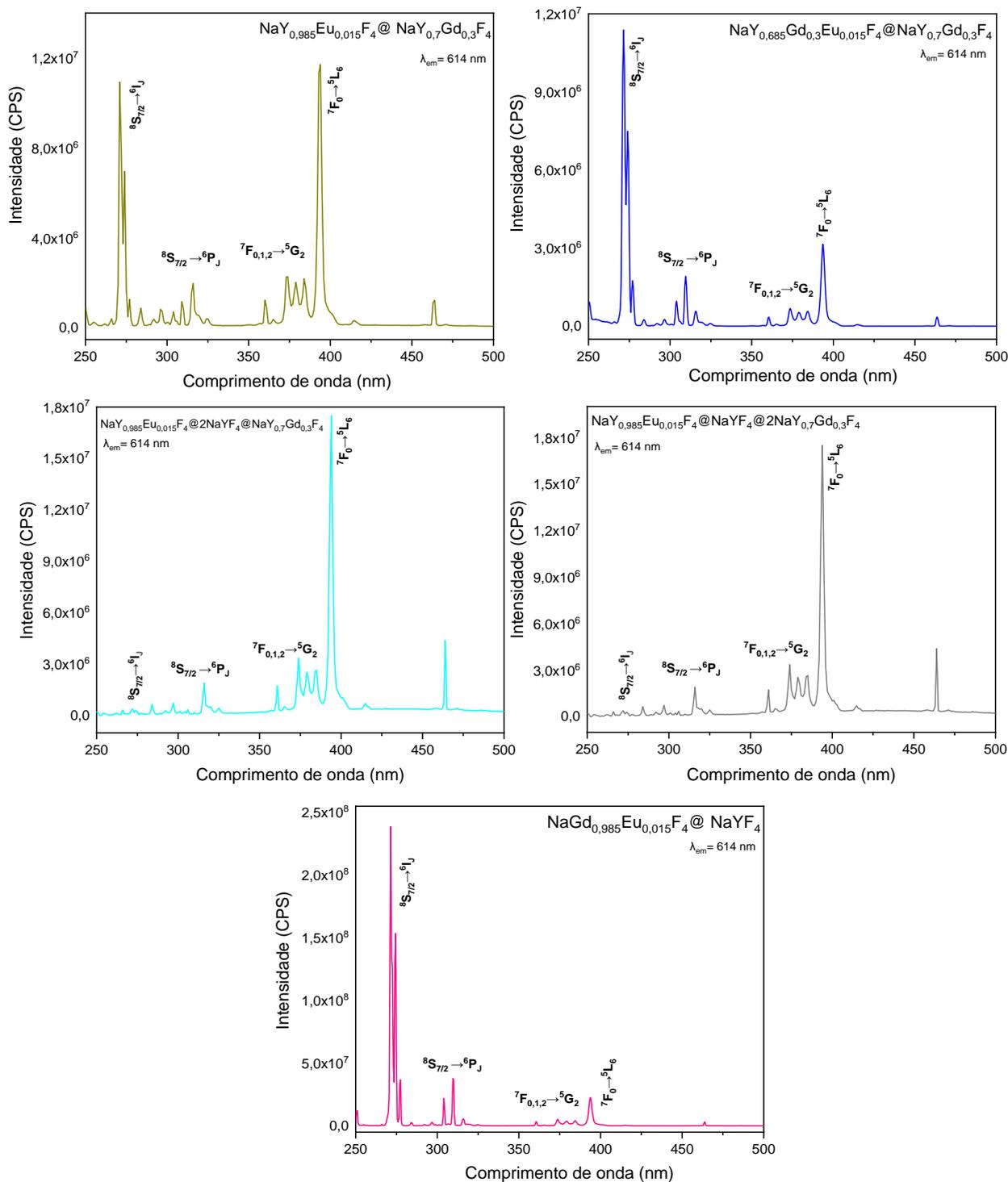


Figura 16. Espectros de fotoexcitação dos materiais sintetizados de NaYF₄, com concentração de dopagem a 1,5%mol de európio e 30%mol de gadolínio. As transições eletrônicas dos íons dopantes estão atribuídas.

Na amostra $\text{NaGd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{F}_4@ \text{NaYF}_4$ e $\text{NaGd}_{0,95}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4@ \text{NaYF}_4$, a banda em *c.a.* 272 nm é ainda mais evidente em relação às bandas do európio, principalmente por conta da ausência do íon ítrio, o que favorece ainda mais o mecanismo de energia do íon gadolínio. Na amostra com 1,5%mol de európio é possível perceber que a intensidade da banda de gadolínio em relação à principal transição do európio trivalente é ainda maior, devido à diminuição da quantidade de európio.

Os espectros de emissão, coletados à temperatura ambiente e apresentados nas Figuras 17 e 18, mostram bandas de emissão atribuídas às transições do íon Eu(III) a partir dos níveis emissores $^5\text{D}_{0,1,2}$ para os níveis $^7\text{F}_{0-4}$. Por não ser degenerado, o nível $^5\text{D}_0$ não se desdobra em qualquer microssimetria, e o número máximo de bandas resultantes em uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ é dado pela regra $2J+1$ componentes, pois o íon Eu(III) não é um íon de Kramers (íons com número ímpar de elétrons no orbital 4f). Assim, uma das vantagens do emprego do Eu(III) como íon ativador é também a possibilidade de sondar a estrutura do material e a simetria do sítio em que se insere a partir do seu espectro de emissão (17).

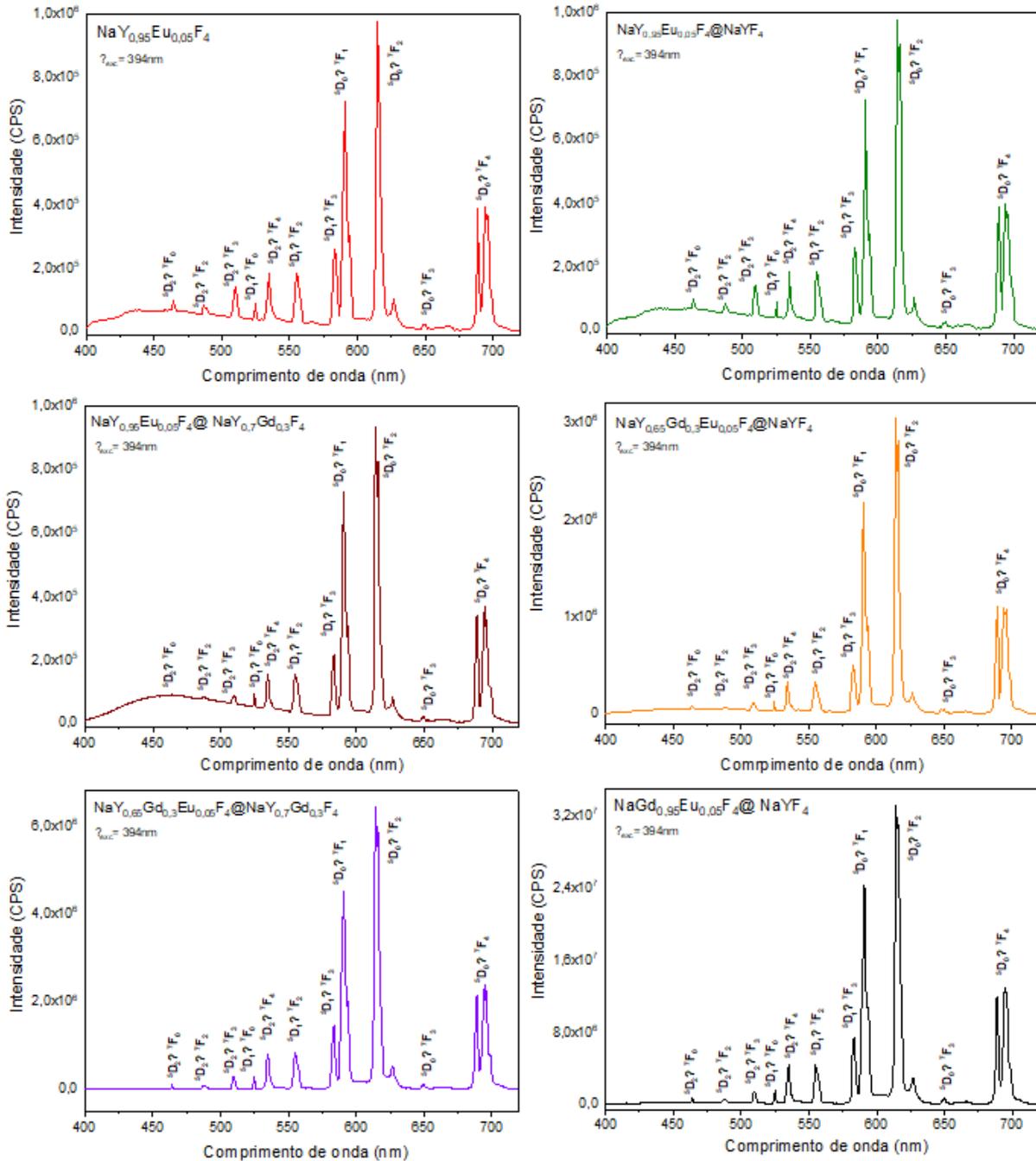


Figura 17. Espectros de fotoemissão dos materiais sintetizados de NaTRF_4 , com concentração de dopagem a 5%mol de európio e 30%mol de gadolínio. As transições eletrônicas dos íons dopantes estão atribuídas.

A banda de emissão atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ apresenta natureza de dipolo magnético. Isso significa que a intensidade é constante para sistemas com mesmo índice de refração (17). Essa banda então pode ser utilizada como referência

para analisar relações de intensidades com outras transições do mesmo espectro. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, é permitida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, e quando presente nos dados espectroscópicos, indica uma ausência de centro de inversão do ambiente químico (4). Já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ possui um perfil de baixa intensidade, justamente porque é proibida, conforme a Teoria de Judd-Ofelt. A banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, na região de 680-710 nm, apresenta uma intensidade significativa quando comparada à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, corroborando com a premissa de que provavelmente há distorção do ambiente químico dos íons Eu(III) em direção a um centro de inversão (17).

Ressalta-se que é possível verificar em alguns espectros de emissão uma banda larga, com máximo de intensidade em aproximadamente 450 nm. A luminescência associada ao Eu(II) e atribuída à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ geralmente encontra-se nesta faixa espectral, neste tipo de matriz, com perfil semelhante aos observados por Pan (38). Entretanto, estas amostras foram sintetizadas utilizando-se ácido oleico, o qual também apresenta fraca emissão nesta mesma região. Para realizar esses testes, as amostras passaram por um processo de lavagem com ácido clorídrico, para a retirada do material de natureza orgânica da superfície das nanopartículas (vide procedimento experimental).

Para melhor conhecimento do perfil de emissão do ácido oleico, análises de fotoluminescência, apresentadas na Figura 19, foram realizadas com excitação nos dois comprimentos de onda utilizados nas medidas com as nanopartículas. Em ambos os comprimentos de excitação, observa-se uma banda larga com máximo de emissão em c.a. 450 nm, sendo este perfil mais intenso quando a excitação é realizada em 272 nm, apresentando um alargamento da banda de emissão de 400 nm a aproximadamente 530 nm. Para a excitação em 394 nm, a intensidade da emissão foi menor, porém a extensão mais abrangente, indo de 400 nm até pouco mais de 630 nm. Estas análises evidenciam a necessidade de retirada do ácido oleico, conforme foi feito no procedimento experimental, para as medidas de fotoluminescência que foram apresentadas, com os sistemas de nanopartículas.

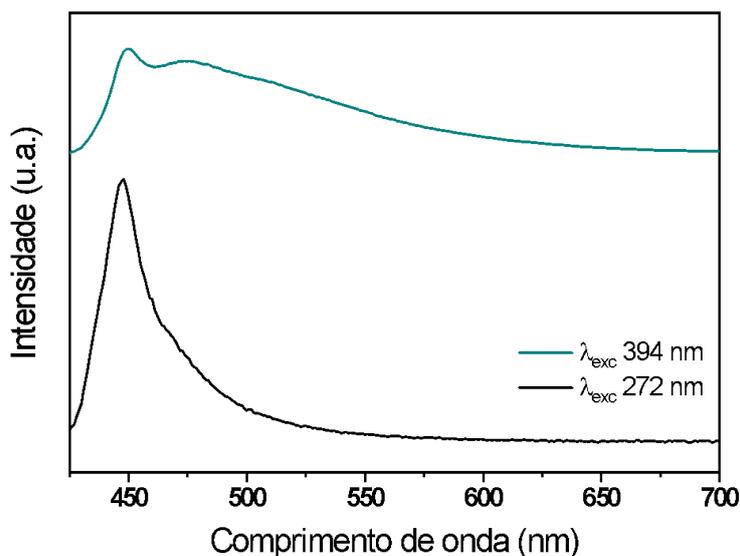


Figura 19. Espectros de emissão em 272 nm e 394 nm do ácido oleico puro.

Como o oleato residual foi removido dos materiais durante a síntese, foi monitorado o perfil de emissão da banda larga em c.a. 450 nm em duas amostras que apresentaram maior intensidade da banda larga em relação às linhas finas do íon európio(III), como mostrado no espectro de fotoluminescência, disposto na Figura 17. As amostras apresentaram uma única banda larga, de baixa intensidade e pouco resolvida em torno da região do espectro eletromagnético visível do azul ao verde, c.a. 500 nm. Esta é uma faixa que pode ser considerada que a banda é devido a presença de defeitos estruturais, oriundos da síntese, ou ainda do európio em um estado divalente (16,21).

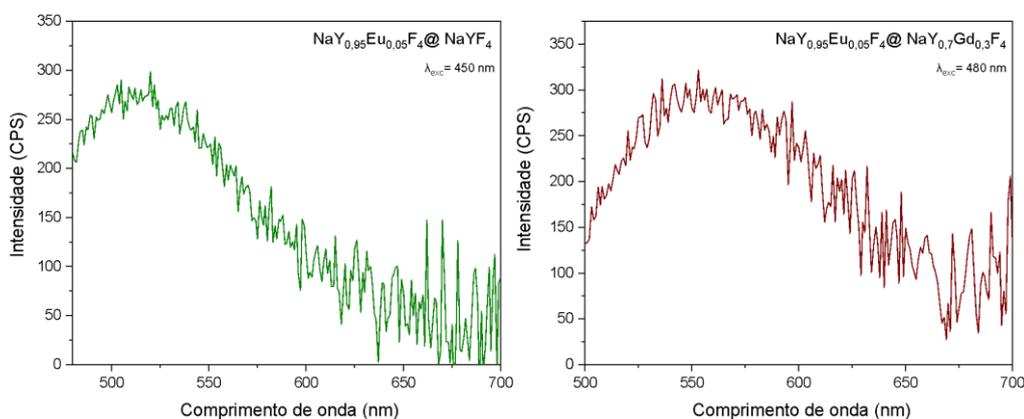


Figura 20. Espectros de fotoemissão de dois materiais sintetizados de NaYF_4 , com excitação na banda larga em torno de 450 nm.

4.2.1. Tempos de vida

Na Figura 21 são exibidas as curvas de decaimento de emissão, obtidas à temperatura ambiente de alguns sistemas de nanopartículas. As medidas realizadas tiveram o intuito de monitorar o tempo de relaxação, em milissegundos, do estado emissor 5D_0 do Eu(III), a partir da intensidade da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm), com excitação em 394 nm do íon európio(III).

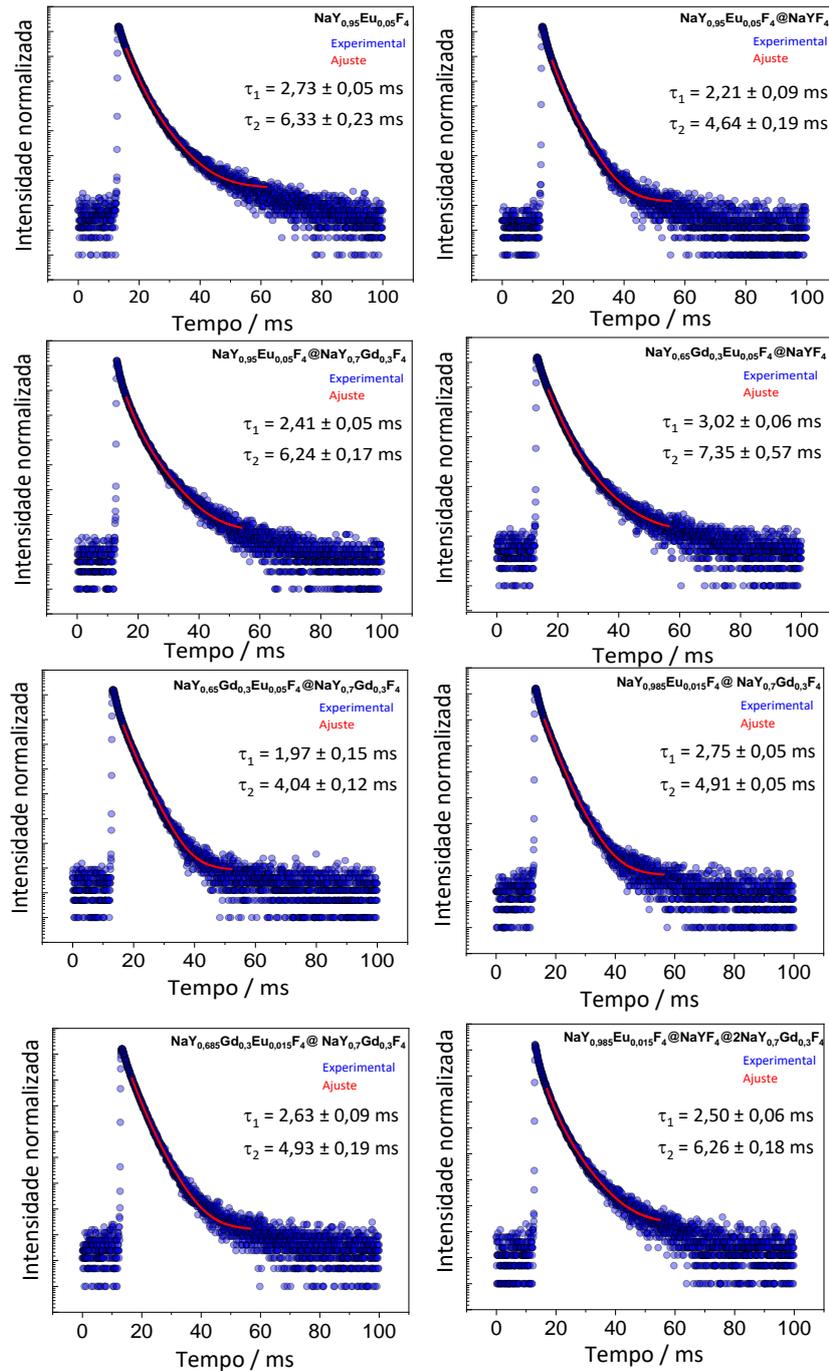


Figura 21. Curvas de decaimento de emissão do estado 5D_0 , de alguns sistemas de nanopartículas sintetizados, como indicado nos gráficos. A emissão da banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, centrada em 614 nm e a excitação direta em 394 nm na faixa de ms.

As curvas de decaimento foram ajustadas com uma função bi-exponencial, para verificar o tempo de decaimento da emissão. Foi verificado dois tempos de vida para o estado 5D_0 , entre 1,97 e 7,35 ms, dependendo dos sistemas utilizados. A obtenção de dois tempos de vida para cada amostra, mostra que o európio está majoritariamente em dois ambientes distintos. O primeiro tempo de vida apresenta uma constante de decaimento menor, e isso pode ser atribuído a íons presentes na superfície/interface das nanopartículas a qual apresenta defeitos associados à presença de íons carbonato e moléculas de água e, portanto, podem sofrer desativação por vibrações O-H. Ainda em virtude de distorções, a regra de seleção por simetria pode ser relaxada levando a um tempo de vida de emissão menor (17). O segundo tempo de vida, característico de íons presentes no interior das nanopartículas (*bulk*), apresenta-se maior pois são menos influenciados pelos efeitos de superfície citados acima (3,47).

4.3. Espectroscopia de fotoluminescência em baixa temperatura (10K)

A amostra $\text{NaY}_{0,985}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4 @ \text{NaYF}_4 @ 2\text{NaY}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{F}_4$ foi escolhida para o estudo de fotoluminescência em baixa temperatura (-263°C, 10K), a fim de se obter informações sobre a natureza da banda larga nos espectros de algumas amostras. Foi fixado o comprimento de onda de emissão em 614 nm, atribuído à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu(III). Em seguida, o material foi excitado em 394 nm, correspondente à transição do európio trivalente e, em c.a. 450 nm, em torno da banda larga. Os espectros obtidos em baixa temperatura foram comparados com os espectros obtidos à temperatura ambiente, dos quais foram coletados todos os dados no mesmo dia, e estão dispostos na Figura 22.

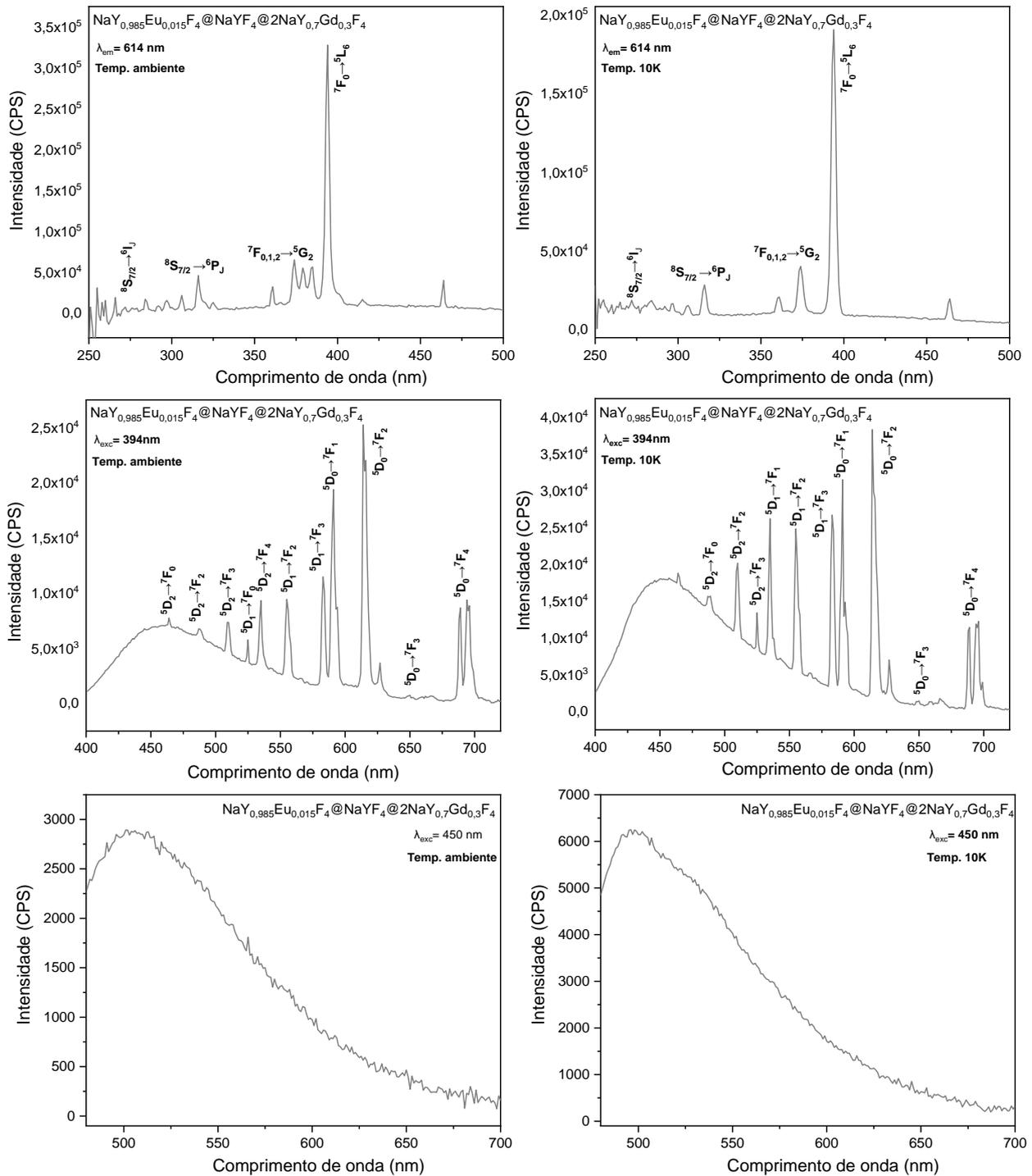


Figura 22. Espectros de emissão em 614 nm (topo), excitação em 394 nm (meio) e emissão a 450 nm (inferior), em temperatura ambiente (esquerda) e a baixa temperatura (direita) da amostra $\text{NaY}_{0.985}\text{Eu}_{0.015}\text{F}_4@2\text{NaY}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{F}_4$

Conforme discutido na seção 4.2, o material apresenta as linhas finas atribuídas ao Eu(III) e a banda larga centrada em c.a. 450 nm em ambas as temperaturas. A transição do estado inicial para o estado excitado no íon Eu(II) se dá, em temperatura ambiente, do estado $4f^7$ para o estado excitado $5d^1$ e a banda larga é obtida, visto que é uma transição permitida pelas regras de seleção. As transições $4f^65d^1$ para o estado $^8S_{7/2}$, do európio divalente, dependem da força do campo ligante. Ou seja, o tipo de emissão associada ao íon Eu(II) depende da rede hospedeira. Vale pontuar que matrizes contendo íons fluoreto são materiais de campo fraco (7). Em baixas temperaturas, o európio divalente, em matrizes de campo fraco, apresentaria um retorno para o estado fundamental envolvendo transições puramente $4f-4f$, e as bandas seriam finas. Como a força do campo cristalino é fraco, o componente de configuração $4f^65d^1$ do íon Eu(II) pode transferir a energia para o nível $^6P_{7/2}$ da configuração $4f^7$ (Figura 4a). Em baixas temperaturas seriam esperadas as emissões de linhas finas atribuídas à transição $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$, típica de transições $4f$ (4).

Ao diminuir a temperatura da amostra a cerca de 10K, e coletar a fotoluminescência, pode-se observar que a emissão continua sendo uma banda larga, não característica do comportamento do íon Eu(II) nessa temperatura. Este dado indica que o íon európio divalente, provavelmente, não foi estabilizado na amostra. Estudos na região do ultravioleta de vácuo e de raios X, sobre esse fenômeno, serão discutidos para melhor elucidação da hipótese proposta.

4.4. Espectroscopia de fotoluminescência na região de ultravioleta de vácuo (PL VUV)

Para a compreensão do comportamento da dinâmica de defeitos responsáveis pela emissão óptica nos materiais de estudo dessa dissertação, foram feitos estudos de fotoluminescência no VUV, na linha de luz TGM do UVX/LNLS. Os dados de emissão na região do UV-Vis-NIR, foram monitorados com base na excitação na região do ultravioleta de vácuo, ou seja, abaixo de 200 nm (PL VUV) e mesmo próximo à região do *band gap* desses fluoretos. Os espectros de excitação e emissão das nanopartículas sintetizadas com 5% mol de európio são apresentados nas Figuras 23 e 24. Os espectros foram normalizados em função da banda em c.a. 614 nm, correspondente a principal transição do európio, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$

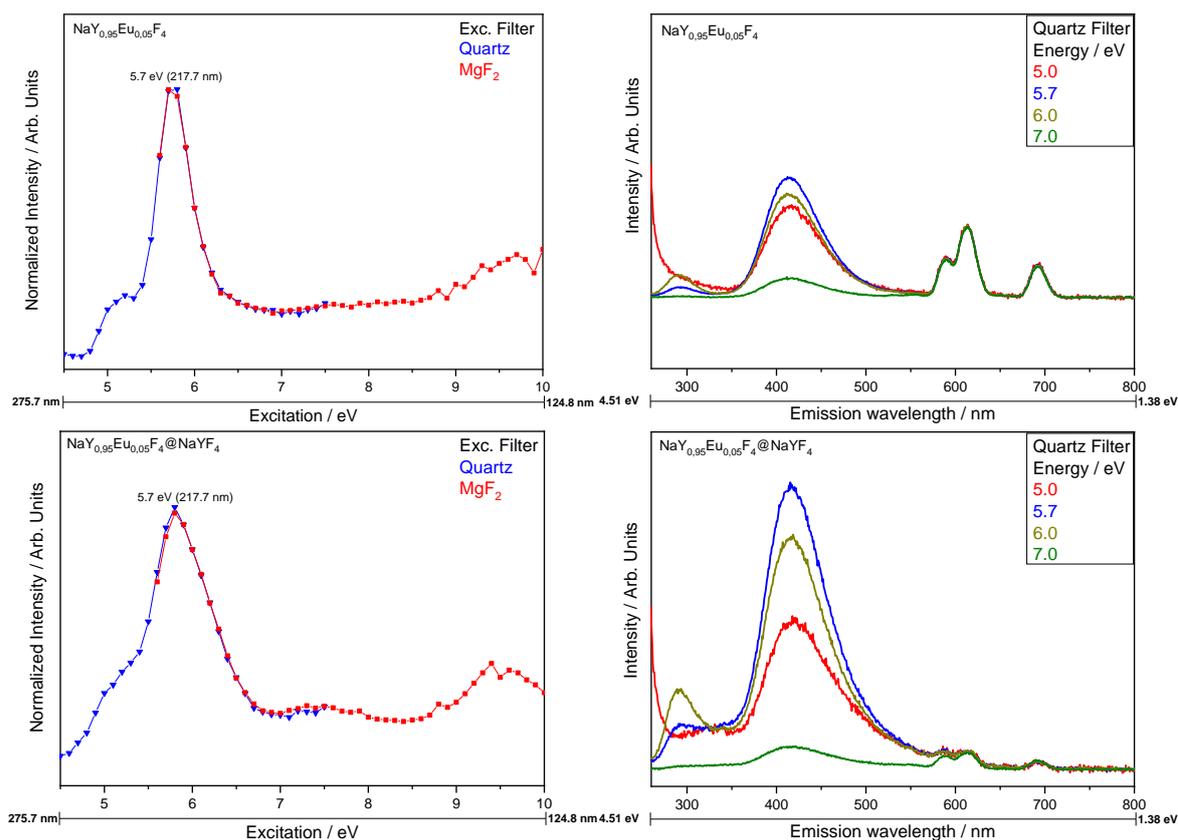


Figura 23. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos sistemas sintetizados com 5% de európio, na região do ultravioleta de vácuo, coletados linha TGM do LNLS.

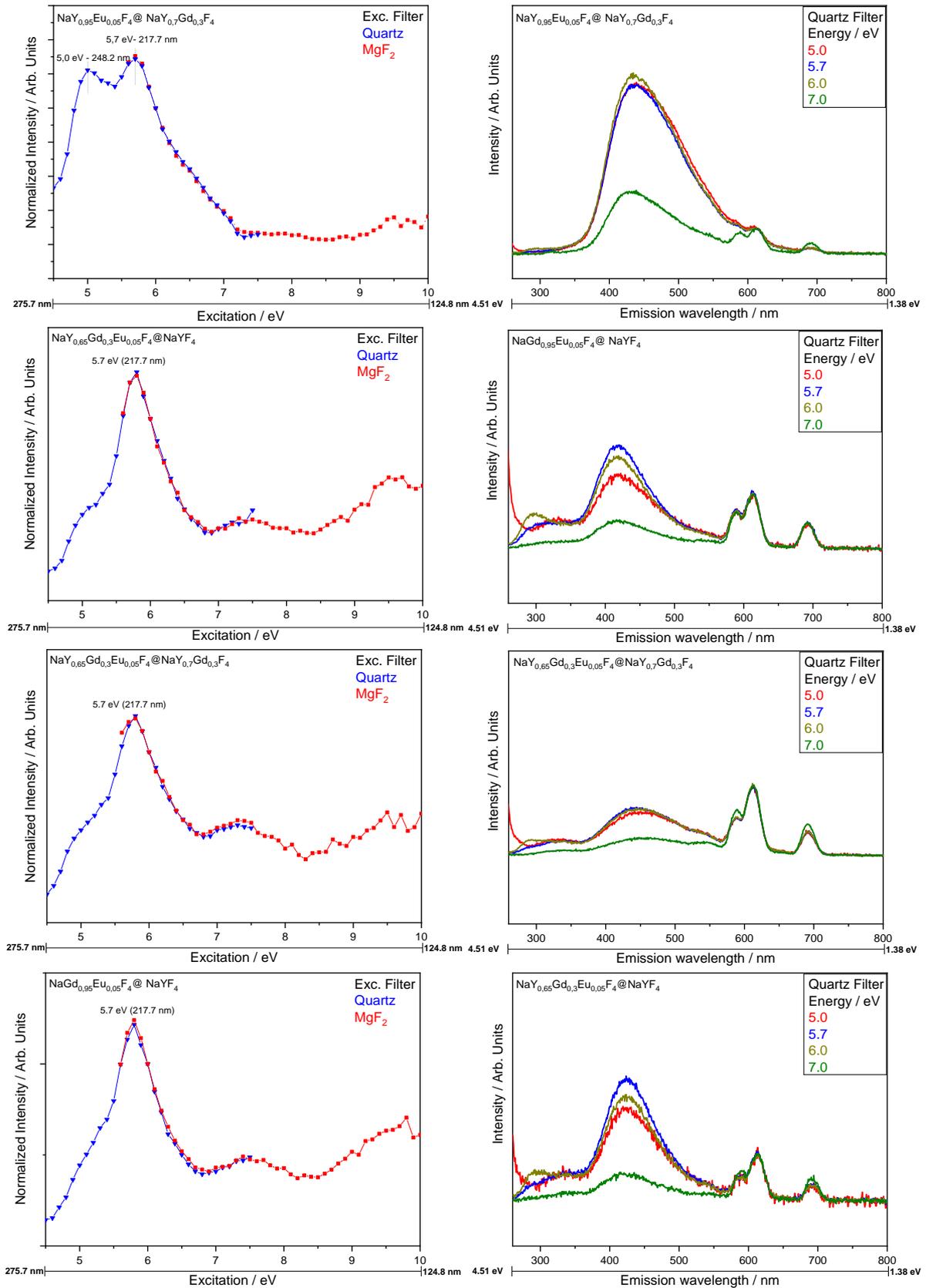


Figura 24. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos sistemas sintetizados com 5% de európio e 30%mol de gadolínio, na região do ultravioleta de vácuo, coletados linha TGM do LNLS.

Os espectros de excitação e emissão das amostras sintetizadas com 1,5%mol de európio estão dispostos a seguir nas Figuras 25 e 26. Estes espectros foram normalizados em função da banda em c.a.614 nm, correspondente a principal transição do európio, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$

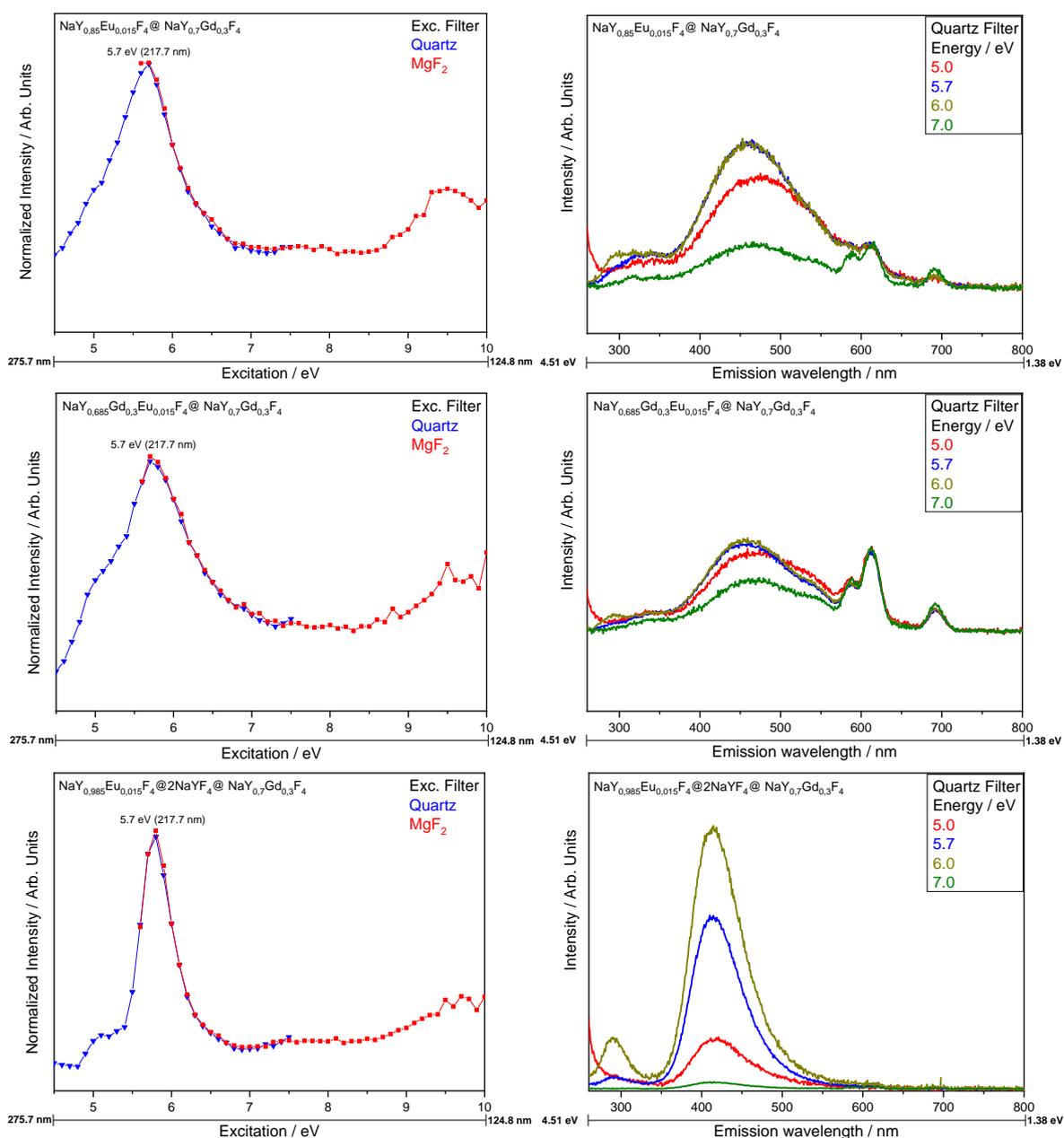


Figura 25. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos sistemas sintetizados com 1,5% mol de európio 30%mol de gadolínio, na região do ultravioleta de vácuo, coletados linha TGM do LNLS.

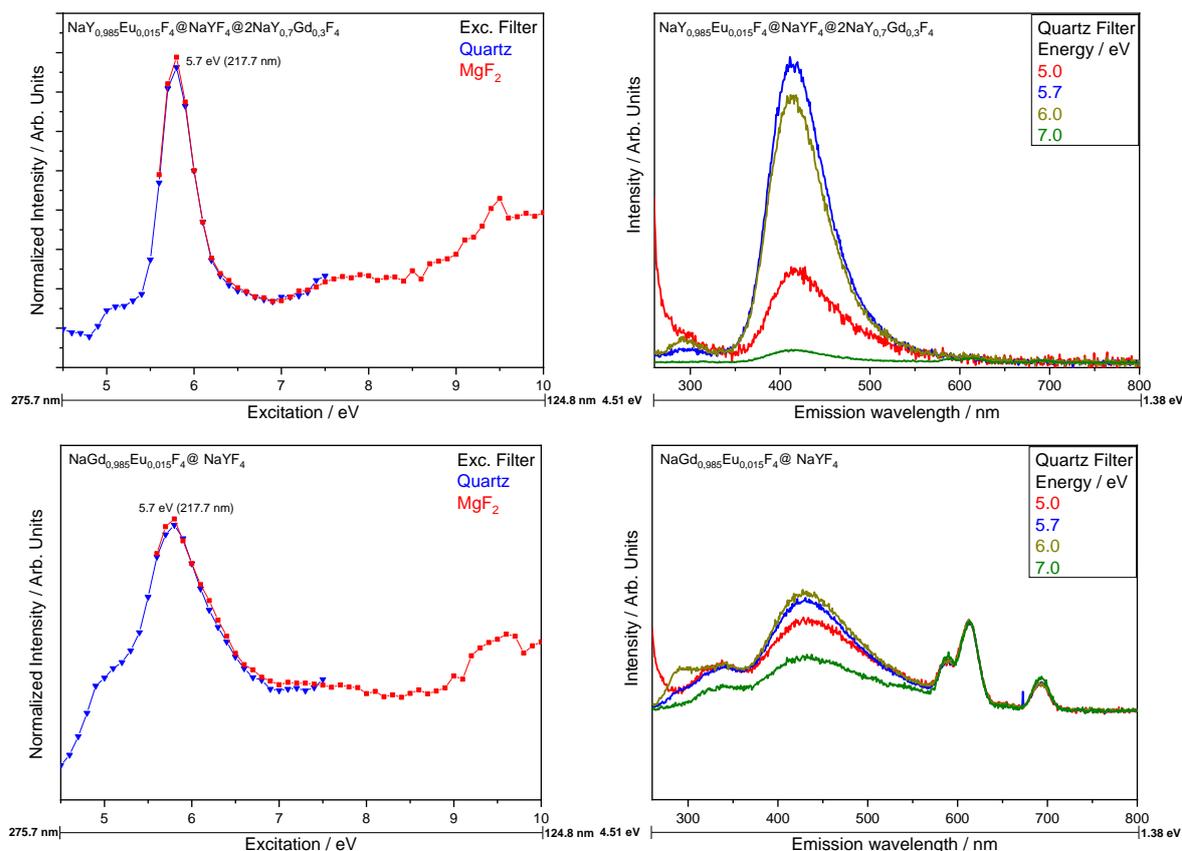


Figura 26. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos sistemas sintetizados com 1,5%mol de európio e 30%mol de gadolínio, na região do ultravioleta de vácuo, coletados linha TGM do LNLS.

Na literatura, é possível identificar transições associadas ao *band gap*, isto é, a diferença de energia entre o topo da banda de valência até a banda de condução, que, para a matriz NaYF_4 é em torno de 8 a 9 eV. (45,84). Para matrizes de NaGdF_4 o *band gap* apresentaria uma mudança para maiores energias, em torno de 10 eV, indicando que os orbitais vazios 4f do Gd(III) influenciam na posição da banda (45,84). As bandas atribuídas às transições 4f-5d são observadas para o íon Eu(III) em energias acima de 8,4 eV e bandas de transferência de carga $\text{F}^- \rightarrow \text{Eu(III)}$ em torno de 7 eV (45,84). Ao observar os espectros de excitação na região VUV, nota-se a presença de uma banda larga intensa em torno de 5,7 eV (217 nm), uma banda larga em torno de 9,5 eV (131 nm), e um banda fraca na região em 7,5-8 eV (166 nm). Essa última é mais evidente nas amostras $\text{NaY}_{0,65}\text{Gd}_{0,3}\text{Eu}_{0,05}\text{F}_4@ \text{NaY}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{F}_4$, e $\text{NaY}_{0,65}\text{Gd}_{0,3}\text{Eu}_{0,05}\text{F}_4@ \text{NaYF}_4$.

As bandas observadas com energias acima de 8,5 eV nos espectros de excitação, podem ser atribuídas às transições 4f-5d do íon Eu (III) e ao início de absorção do *band gap* dessas amostras na região de maior energia (55,84). Nota-se que as amostras apresentam uma banda de transferência de carga entre o íon fluoreto e o európio, ou seja, uma TC $F^- \rightarrow Eu(III)$, na região do 7,5 eV (55,84). A banda de maior intensidade, em 5,7 eV (217,7 nm), pode estar relacionada há umas séries de transições que ocorrem nessa região, segundo os estudos (42,45,55,59). Uma banda fina apareceria em *c.a.* 200 m atribuída ao nível 6G_J do íon Gd(III), do último nível de energia ocupado $4f^7$ (28), que substituem os sítios Y na matriz (54). Essa banda surge porque os estados desocupados $4f^7$ caem na transição óptica proibida (*band gap*), alterando a transição anterior de $2p(F) \rightarrow 5d(Gd)$ para $2p(F) \rightarrow 4f(Gd)$ (84). No entanto, mesmo em amostras que não contém o íon gadolínio, essa banda aparece e, continua sendo a de maior intensidade nesses sistemas, significando que o gadolínio não é o único a contribuir para o surgimento dessa banda.

A banda centrada em *c.a.* 5,7 eV (217,7 nm), pode ser atribuída à transição $4f^7 \rightarrow 4f^6-5d^1$ do Eu(II), característica dessa região (42). No entanto, os dados de PL em temperatura de 10 K, indicou a ausência desse íon, pois a emissão de linhas finas atribuídas à transição ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ não foram observadas. Outra hipótese é que essa banda larga possa ser atribuída a impurezas estabilizadas na rede cristalina como radicais $CO_2^{\cdot-}$ (64,78). É possível perceber, a seguir que as diferentes concentrações de európio não influenciaram de forma significativa nos mecanismos de transferência de energia nesses materiais.

Os espectros de emissão excitados em diferentes energias na faixa VUV e ultravioleta exibiram linhas de emissão características do Eu(III), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (570-750 nm). Nota-se que a excitação na banda larga centrada em 217 nm leva a emissão mais intensa de banda larga centrada em torno de 450 nm. É possível verificar que esses dados corroboram com os dados de espectroscopia de fotoluminescência obtidos a temperatura ambiente e a baixa temperatura. Como mencionado, os espectros de emissão obtidos a 10K, na Figura 22 indicaram a ausência de íons európio divalentes sugerindo que a banda de emissão larga em *c.a.* 450 nm, não é resultante da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu(II), indicando a ausência de íons európio divalentes nessas matrizes e, portanto, podendo ser relacionado a defeitos na matriz.

4.5. Espectroscopia de absorção de raios X próximo à estrutura da borda – XANES

Os dados de XANES, gravados em torno da borda Eu-L_{III} , indicam a transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ atribuída por duas bandas localizadas em 6973 eV e 6982 eV, que correspondem às posições da borda Eu(II) e Eu(III) , respectivamente, conforme demonstrado a seguir, na Figura 27 (dopagem com 5% mol de Eu(III)) e Figura 28 (dopagem com 1,5% mol de Eu(III)).

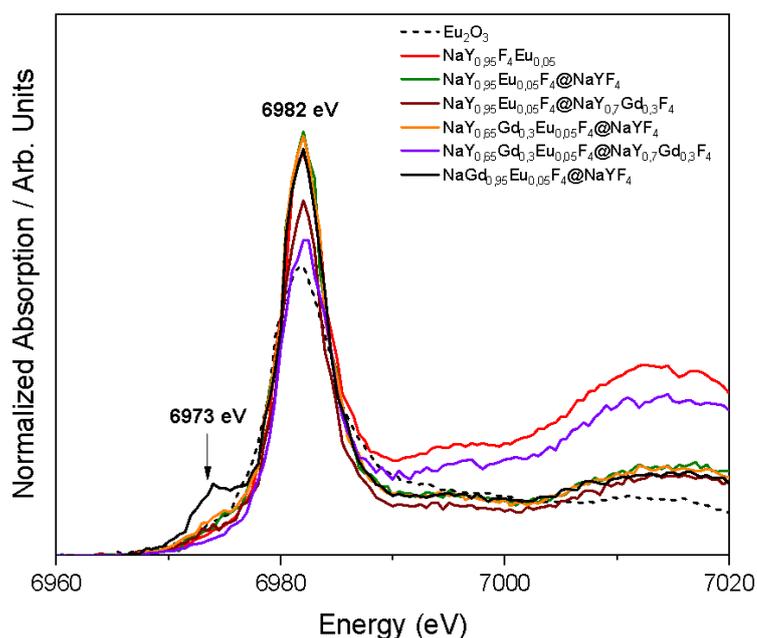


Figura 27. Espectros de XANES das amostras de NaTRF_4 dopadas com 5% mol de európio e 30% mol de gadolínio.

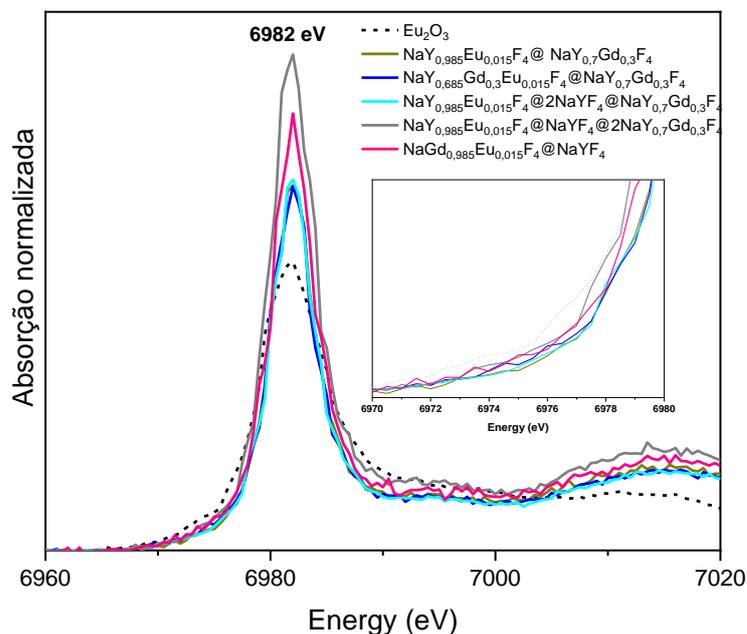


Figura 28. Espectros de XANES das amostras de NaTRF_4 dopadas com 1,5% mol de európio e 30% mol de gadolínio.

Esses resultados sugerem que o Eu(III) é estabilizado em todas as preparações. A estabilidade do Eu(III) na estrutura ocorre, pois, trata-se de uma matriz iônica que não possui elementos com estados de oxidação (II) e o fluoreto e o sódio são espécies duras de Pearson. Portanto, estes compostos apresentam afinidade de ligação com íons metálicos classificados como espécies duras de Pearson e não tem alta probabilidade de estabilizar íons divalentes, pois se assim o fizesse teria que manter a eletroneutralidade pela existência de vacâncias de flúor. Na série dos lantanídeos, em seus estados de maior oxidação, os íons são considerados ácidos duros, e esta condição de dureza diminui, conforme o estado de oxidação diminui. Nesse caso, a formação do európio trivalente é mais favorável na matriz. O raio iônico é outro ponto importante para ser considerado. O raio iônico de Eu(III) , nonacoordenado, é de 1,12 Å, enquanto o raio de Eu(II) (CN 9) é 1,30 Å, tornando Eu(III) mais compatível para substituir Y(III) (1,075 Å) sem causar distorções muito significativas na rede cristalina e com um custo energético menor (23). Portanto, dada todas essas condições, é plausível que a matriz não estabilize íons lantanídeos divalentes.

Alguns dos íons lantanídeos podem ser encontrados, dentro de uma matriz hospedeira, com estados divalentes ou trivalentes ou ambos e, esta característica é

bastante comum para o íon európio que pode ser convertido no íon divalente por irradiação com raios gama, raios X ou mesmo radiação ultravioleta (29). Nas amostras $\text{NaY}_{0,65}\text{Gd}_{0,3}\text{Eu}_{0,05}\text{F}_4@ \text{NaYF}_4$ e $\text{NaGd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{F}_4@ \text{NaYF}_4$ (Figura 27 – linhas preta e laranja) há a presença de uma banda na região de 6973 eV, que poderia sugerir uma redução transiente do Eu(III) para Eu(II) pela presença da radiação ionizante, conforme visto em alguns estudos citados (39,41,42).

4.6. Luminescência Óptica Excitada por raios X – XEOL

Os espectros XEOL apresentados nesta seção foram obtidos sob excitação de 6940 eV até 7020 eV. Essa faixa de energia foi escolhida para que fosse possível observar o comportamento óptico ao redor da borda L_{III} do Eu e qual a influência das diferentes valências na emissão dos materiais. Nas Figuras 29 e 30, estão dispostos o mapeamento das linhas de emissão de toda a varredura das amostras. São observadas as curvas que integram as transições ${}^6P_J \leftarrow {}^8S_{7/2}$ do íon Gd(III) em 310 nm, quando este está inserido na nanopartícula em questão, e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu(III) em torno de 615 nm, indicando a variação da intensidade luminescente no intervalo de energia em questão, além do perfil de emissão, excitado em 6980 eV. Nestes gráficos de contorno, é possível aferir que a luminescência segue a tendência da curva de absorção, indicando que o processo acontece de forma eficiente, uma vez que ao aumentar a energia, o sinal luminescente também aumenta. A luminescência associada a principal transição do íon gadolínio na maioria das amostras que contém 5%mol de Eu(III) é suprimida, devido a intensidade das transições do európio, e por isso não é observada.

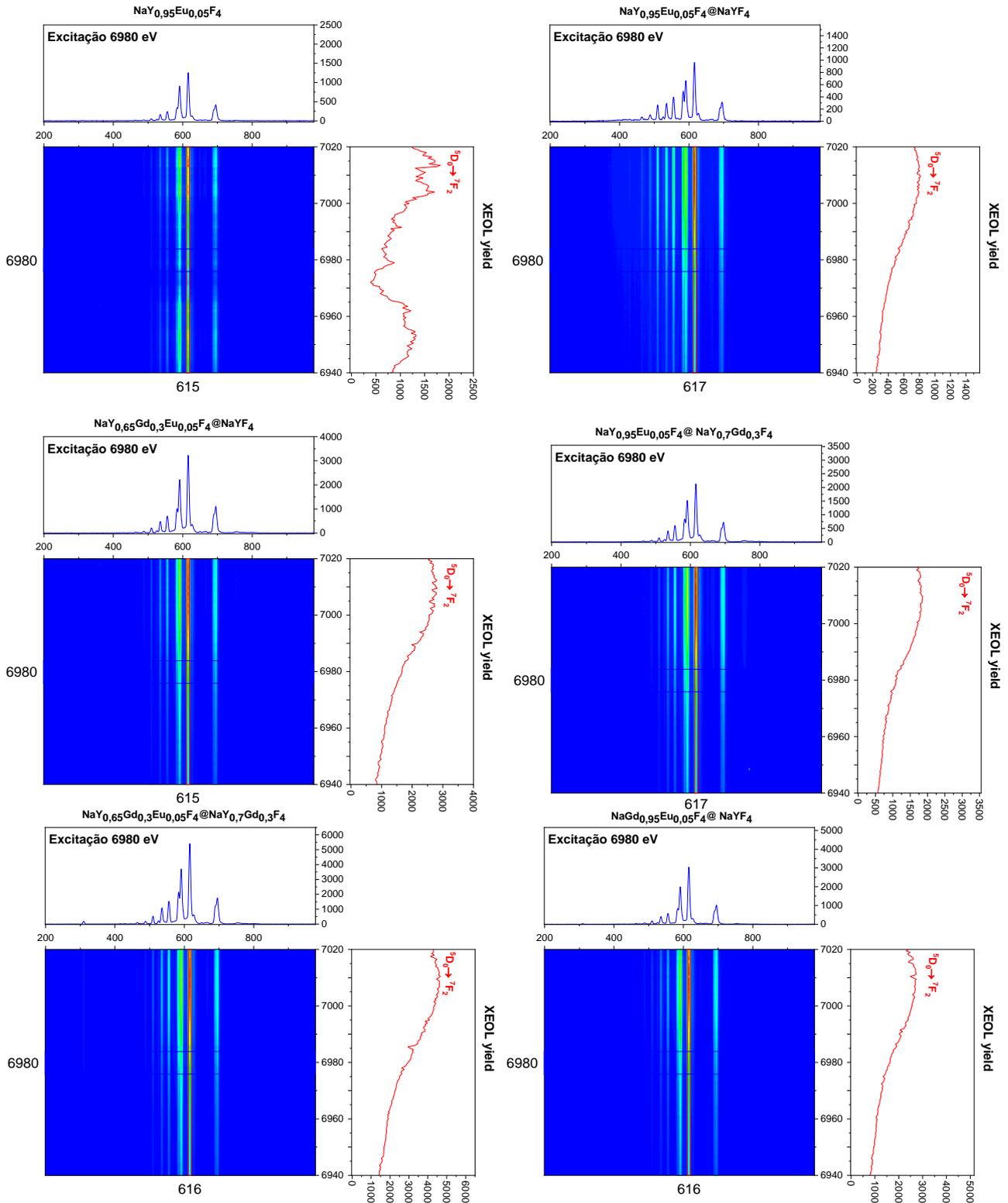


Figura 29. Mapa da intensidade de luminescência dos materiais sintetizados com 5%mol de európio. É evidenciado a principal transição associada ao európio (III) e o gadolínio(III).

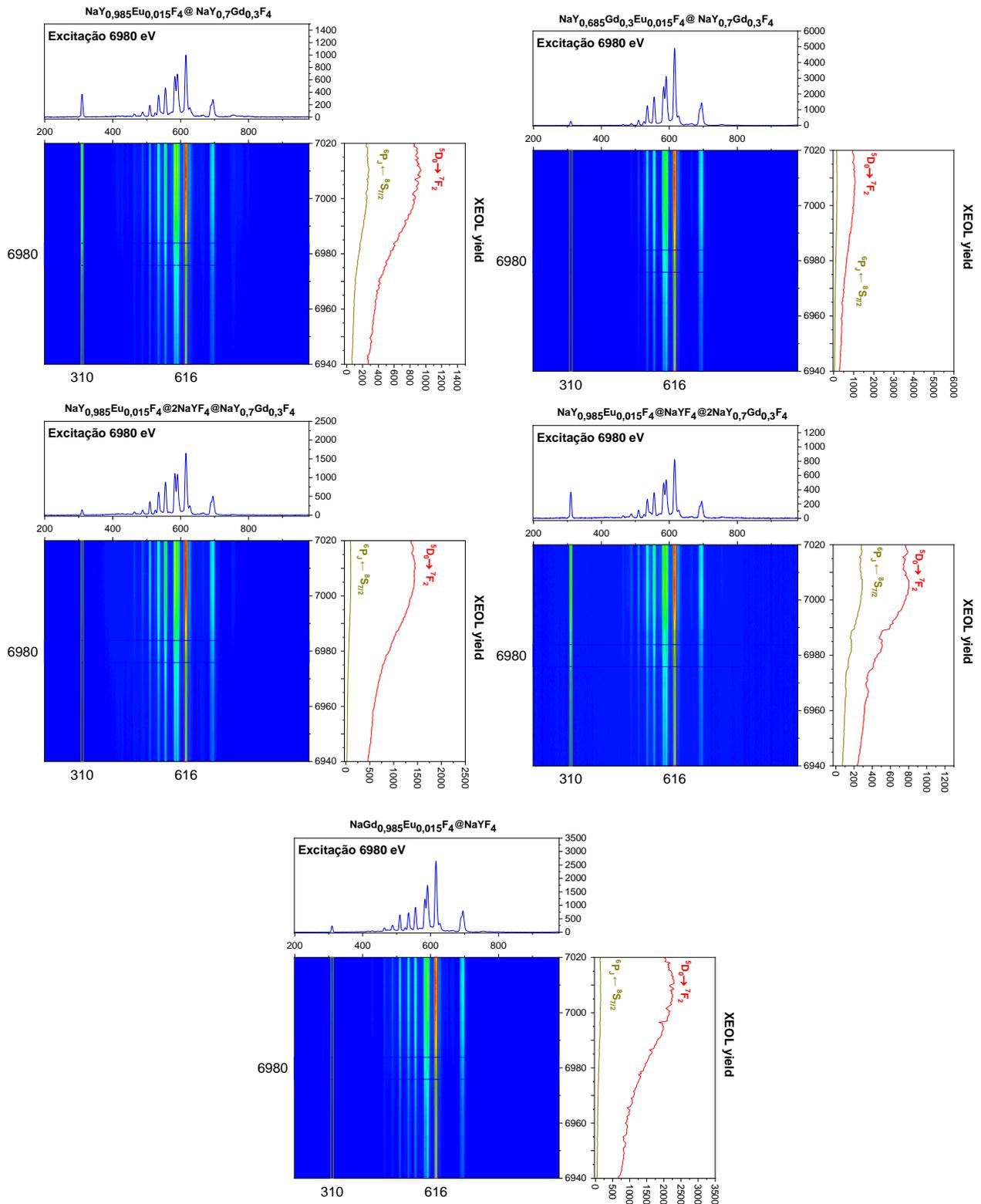


Figura 30. Mapa da intensidade de luminescência dos materiais sintetizados com 1,5%mol de európio. É evidenciado a principal transição associada ao európio (III) e o gadolínio(III)

Os espectros de XEOL excitados em 6973 eV, 6982 eV e 7000 eV, correspondentes à posição da borda do Eu(II), Eu(III) e acima de ambas as bordas, são apresentados a seguir, nas Figuras 31 e 32. Observa-se as bandas atribuídas às transições do íon Eu(III), do nível emissor 5D_J ($J = 0, 1$ ou 2) para o nível fundamental 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ ou 4) (16). É possível verificar bandas de emissão dos níveis 5D_1 e 5D_2 , indicando que a taxa de relaxação é baixa, fenômeno esperado, pois matrizes de fluoretos apresentam baixo fônnon de rede. A banda em c.a. 310 nm é atribuída à transição $^6P_J \leftarrow ^8S_{7/2}$ do íon Gd(III), nas amostras que contém este íon (54). É possível perceber, pelos espectros de XEOL e pelo mapeamento, que a dopagem de 5%mol de európio suprime a intensidade da banda atribuída ao íon trivalente de gadolínio, quando este se encontra na casca, mas que esta banda se torna evidente com o íon Gd(III) no caroço e na casca e nas amostras de NaGdF₄, e esse fato fica ainda mais evidente nos materiais com 1,5%mol de mol de európio.

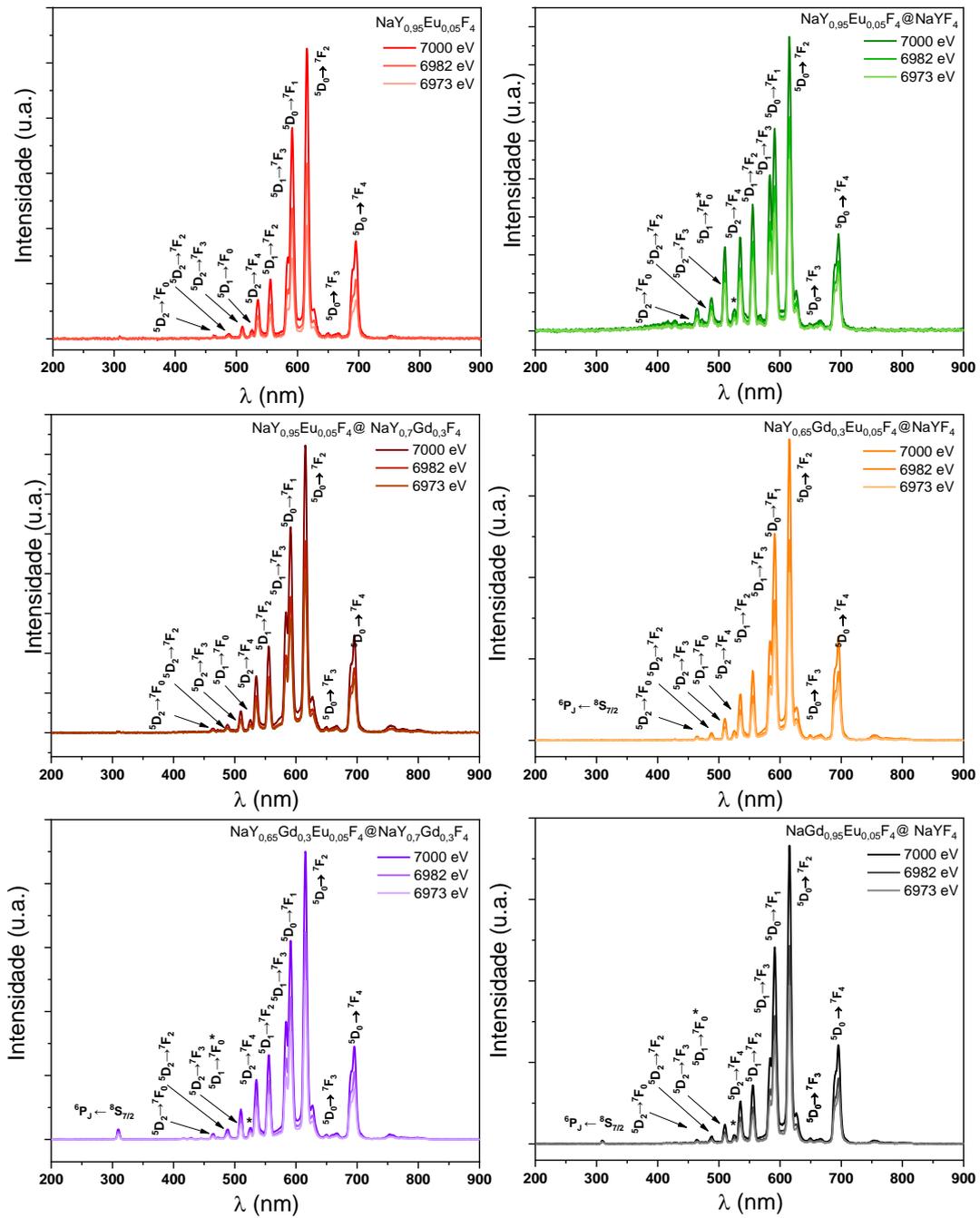


Figura 31. Espectros de XEOL das amostras de NaYF₄ hierarquicamente estruturados dopadas com 5%mol de európio e 30% mol de gadolínio.

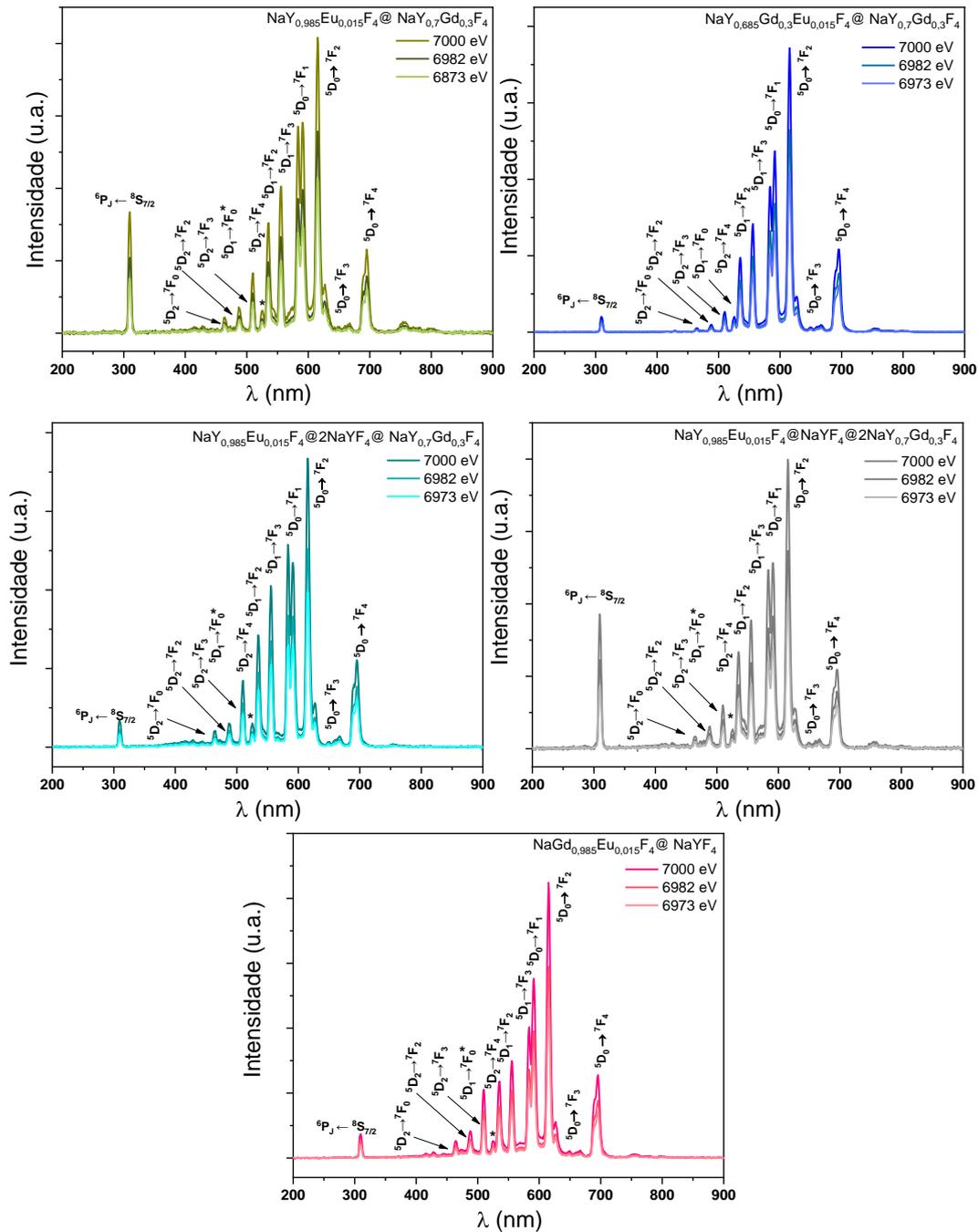


Figura 32. Espectros de XEOL das amostras de NaTRF_4 hierarquicamente estruturados dopadas com 1,5%mol de európio e 30% mol de gadolínio.

A linha de emissão mais intensa nos espectros está relacionada à transição hipersensível, permitida por dipolo elétrico forçado, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, que ocorre na região do vermelho em 615 nm, e está presente em todas as amostras. Esta transição depende da simetria do qual o íon está envolvido, e sua presença é um sinal de que o dopante está ocupando um ambiente químico sem centro de inversão na rede cristalina, de

forma semelhante ao que foi discutido nos resultados de fotoluminescência. É importante ressaltar o que foi visualizado e discutido nos espectros de emissão, pois estes são úteis para identificar os canais ópticos do qual a rede relaxa, além da intensidade de emissão em uma determinada energia de excitação (44). O principal canal emissor em todas as amostras, ao excitar o material em torno da borda L_{III} do Eu, é íon európio no estado trivalente, com a transição de maior intensidade ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, o qual foi inserido no material intencionalmente como dopante.

Foi verificado que não há nenhuma transição associada ao európio em seu estado divalente nas amostras. Este apresentaria uma única banda larga de emissão característica da transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu(II). Adicionalmente a essas informações obtidas, Calado e colaboradores, em seu estudo, eliminou a possibilidade dessa banda larga ser proveniente do ligante oleato e demais espécies orgânicas a partir das caracterizações de FT-IR-ATR e sugeriu que esse comportamento óptico está associado a defeitos cristalinos (21).

Até o presente momento a atribuição desse perfil observado nas emissões é coerente a defeitos não relacionados aos dopantes. Estes defeitos podem ser intrínsecos à matriz quando sintetizada ou defeitos extrínsecos, pela presença de radicais $CO_2^{\cdot-}$, oriundos da decomposição térmica dos precursores quando a rede cristalina estava sendo produzida (64,85).

Observa-se que em nenhuma amostra, quando submetida à irradiação em torno de 7 keV (7000 eV ou 0,007 MeV), há a presença da banda larga de emissão. Esta é uma informação importante, tendo em vista a baixa seção de choque dos átomos de carbono e oxigênio frente aos raios X. Isso pode indicar que a banda de emissão larga em c.a. 450 nm pode ser atribuída a presença do radical $CO_2^{\cdot-}$, já que a banda larga, vista em energias menores (com mecanismos de relaxação óptica inter-bandas) não é observada quando há ionização do material (efeito fotoelétrico, com elétrons sendo ejetados para o *continuum*).

Assim, análises de EPR foram realizadas a fim de confirmar a estabilização desses radicais, visto que, em estudos anteriores pelo grupo LMF (16,21).

4.7. Ressonância paramagnética eletrônica - EPR

Para detecção do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$, uma espécie paramagnética, a técnica de EPR foi empregada utilizando as amostras $\alpha\text{-NaYF}_4$ e $\beta\text{-NaYF}_4$ não dopadas. A escolha desses sistemas foi necessária porque os íons terras raras são paramagnéticos e poderiam interferir no sinal. Considerando que o radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ é um defeito na matriz, o ideal é estudá-la sem dopantes. Além disso, em estudos anteriores do grupo LMF foi visto que os materiais sintetizados na fase alfa apresentam maior intensidade de emissão da banda larga, o que contribuiria para melhor elucidação do estudo. No espectro de EPR, (Figura 33), pode ser observado sinal paramagnético típico do $\text{CO}_2^{\cdot-}$ na amostra $\alpha\text{-NaYF}_4$ (82). A constante g foi encontrada em torno de 2,0023, o que sugere a presença de defeitos provindo desse radical relaciona-se à propriedade de luminescência existente no material produzido.

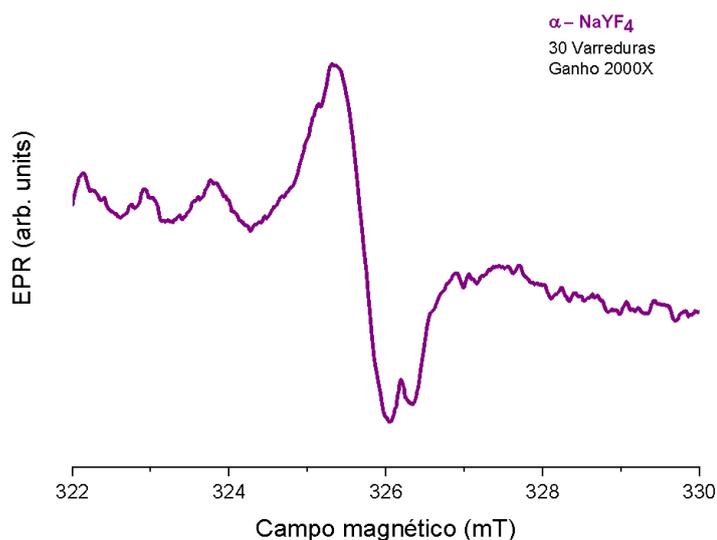


Figura 33. Espectro de EPR da amostra $\alpha\text{-NaYF}_4$. O sinal coletado é proveniente do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$, o que indica que emissão larga na região do azul é atribuída a esse radical.

5. CONCLUSÕES

A síntese das nanopartículas de tetrafluoretos de sódio e terras raras dopado com európio e gadolínio, foi realizada, visando a caracterização óptica da estrutura, os estudos fotofísicos que elucidam o processo de luminescência, e principalmente monitorar o perfil de uma banda larga presente em *c.a.* 450 nm, não característico dos dopantes.

Os difratogramas coletados mostram a obtenção da fase cristalina majoritária, correspondente ao β -NaYF₄. A posição dos picos de difração indicam um deslocamento para menores ângulos, que, segundo a Lei de Bragg, evidencia a expansão da rede cristalina, o que é condizente com a presença dos íons Eu(III) e Gd(III) em sítios de Y(III).

As linhas espectrais estreitas atribuídas aos íons Gd(III) e Eu(III) foram observadas nos resultados dos espectros de excitação e emissão, de todas as análises ópticas deste trabalho. Através da avaliação das transições do Eu(III), foi possível concluir que os íons se encontram majoritariamente dispostos em um ambiente de baixa simetria, o que indica que os sítios ocupados pelo európio são majoritariamente sem um centro de inversão, visto que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ quando comparado com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é menor.

Os espectros de fotoluminescência, gravados à temperatura ambiente, de algumas amostras apresentaram uma banda larga com intensidade máxima em *c.a.* 450 nm, o que poderia indicar a presença de európio divalente nos materiais. Esta banda foi estudada no espectro de fotoluminescência à baixa temperatura (10 K) e o perfil obtido ainda se comporta como banda larga. Este comportamento pode ser relacionado a defeitos formados na matriz ou a emissão de radicais CO₂⁻, que foram estabilizados durante a síntese, pois o európio divalente a baixa temperatura apresentaria uma banda fina, de transição 4f-4f, nesse tipo de matriz.

Os tempos de vida foram monitorados nas curvas de população do estado emissor 5D_0 . A função de decaimento obtida foi do tipo bi-exponencial, apresentando dois tempos de vida, na ordem de 2 a 7 milissegundos, típico para esta matriz com baixo fônon de rede. Esse dado sugere que o Eu(III) encontra-se predominantemente em dois sítios de coordenação, do qual o que apresenta menor tempo é devido ao efeito de defeitos na superfície do material, enquanto o maior tempo de vida está

relacionado ao *bulk*, com decaimento de emissão radiativa, regidas pelas regras de seleções espectroscópicas.

Os estudos na faixa de ultravioleta de vácuo se mostraram de extrema relevância para este trabalho, pois corrobora com os dados das transições energéticas vistas em todas as faixas de energia estudadas, com o comportamento dos dopantes quando excitados na região do VUV, acima do *band gap* da amostra. Os resultados evidenciam uma emissão intensa com banda larga em *c.a.* 450 nm quando as amostras são excitadas em torno de 217 nm (5eV).

A caracterização por XANES indicou a transição característica de duas bandas localizadas em 6973 eV e 6982 eV, que correspondem às posições da borda Eu(II) e Eu(III), sendo o último detectado em todas as amostras. Em alguns materiais, possivelmente a atribuição à presença do Eu(III) está relacionada a foto-redução, não é estável nessa matriz, e detecção do európio divalente indica um estado transitório rápido, oriundo da própria radiação incidente na amostra. E por fim, as análises de XEOL apontaram que todas as transições observadas são características do Eu(III) e do Gd(III). O aumento na quantidade do íon gadolínio nas cascas se converge em um aumento de intensidade das transições desse íon, e isso fica mais evidente nas amostras com concentração de 1,5%mol de európio. Nessa caracterização não é observada a banda larga em *c.a.* 450 nm, região espectroscópica atribuída a transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu(II) em temperatura ambiente. Esta ausência sustenta a hipótese de que os materiais não apresentam este íon divalente, e sim que a estrutura cristalina sofreu uma estabilização de defeitos estruturais.

Então, observando que no VUV os átomos de C e O apresentarem alta seção de choque e absorverem radiação resultando na emissão óptica e o oposto acontece quando os materiais são excitados com raios X, converge para que a emissão da banda larga esteja associada a defeitos como radicais $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Com os dados de EPR, a presença do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ foi confirmada e isso sugere a estabilização desse defeito na matriz hospedeira, provavelmente em um dos sítios de fluoretos. De acordo com as análises realizadas, a natureza da banda larga de emissão, *c.a.* 450 nm, em nanopartículas do tipo NaYF_4 , pode ser atribuída a defeitos, como indicado em trabalhos anteriores do grupo, dos quais um dos defeitos é proveniente da presença de radicais $\text{CO}_2^{\cdot-}$.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Van Grieken R, Bruin M. Nomenclature for radioanalytical chemistry (IUPAC recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry* [Internet]. 1994 Jan 1 [cited 2023 Dec 1];66(12):2513–26. Available from: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199466122513/html>
2. Knoll GF. *Radiation Detection and Measurement*. Phoenix Usa. 2010;3:830.
3. Fox A. *Optical Properties of Solids (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics)*. Oxford Master Series. 2001.
4. Blasse G, Grabmaier BC. *Luminescent Materials*. 1997. p. 242.
5. Shigeo Shionoya. *HANDBOOK OF OPTICAL Laser and Optical Science and Technology Series Physics and Chemistry of Photochromic Glasses* [Internet]. Vol. 23, *Optical Materials*. 2003. 1584 p. Available from: <http://link.aip.org/link/OPEGAR/v36/i6/p1584/s1&Agg=doi>
6. Mai HX, Zhang YW, Si R, Yan ZG, Sun LD, You LP, et al. High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2006 May 17 [cited 2023 Mar 19];128(19):6426–36. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja060212h>
7. Lesley E. Smart EAM. *Solid State Chemistry An Introduction*. 4th ed. CRC Press Taylor & Francis Group, editor. Broken Sound Parkway, NW; 2012. 453 p.
8. Pohl UW, Gumlich HE. *Luminescence spectroscopy*. *Solid State Luminescence* [Internet]. 1993 [cited 2023 Mar 19];53–96. Available from: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-011-1522-3_3
9. Boyer JC, Vetrone F, Cuccia LA, Capobianco JA. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄ nanocrystals doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺, Yb³⁺ via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2006 Jun 14 [cited 2023 Dec 1];128(23):7444–5. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja061848b>
10. Eliseeva S V., Bünzli JCG. Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New Journal of Chemistry* [Internet]. 2011 [cited 2023 Mar 19];35(6):1165. Available from: <https://infoscience.epfl.ch/record/174013>
11. Matsumoto K. Recent developments in lanthanide chelates as luminescent labels for biomedical analyses. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2020 Jan 1;57:119–91.
12. Bünzli JCG. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chem Rev*. 2010;110(5):2729–55.
13. Manali ÍF, Rodrigues LCV, Braga AH, Galante D, Teixeira VC. Structural and optical properties of europium- and titanium-doped Y₂O₃ nanoparticles. *Luminescence* [Internet]. 2020 Jun 1 [cited 2023 Mar 19];35(4):456–65. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/bio.3747>
14. Fritzen DL, Giordano L, Rodrigues LCV, Monteiro JHSK. Opportunities for persistent luminescent nanoparticles in luminescence imaging of biological systems and photodynamic therapy. *Nanomaterials*. 2020 Oct 1;10(10):1–38.

15. Trovarelli A, De Leitenburg C, Boaro M, Dolcetti G. The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catal Today*. 1999 Apr 29;50(2):353–67.
16. Calado CMS, Manali ÍF, Diogenis IMS, Coelho SFN, Texeira VC, de Mesquita BR, et al. Defect disorder and optical spectroscopy study of Eu-doped NaYF₄ and NaYGdF₄ nanoparticles. *Opt Mater (Amst)*. 2023 Mar 1;137.
17. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord Chem Rev* [Internet]. 2015;295:1–45. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001085451500065X>
18. Cotton SA (Simon A). Lanthanide and actinide chemistry. 2006 [cited 2023 Mar 19];263. Available from: <https://www.wiley.com/en-us/Lanthanide+and+Actinide+Chemistry-p-9780470010051>
19. Sun M, Li ZJ, Liu CL, Fu HX, Shen JS, Zhang HW. Persistent luminescent nanoparticles for super-long time in vivo and in situ imaging with repeatable excitation. *J Lumin* [Internet]. 2014;145:838–42. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231313005619>
20. Wang F, Tan WB, Zhang Y, Fan X, Wang M. Luminescent nanomaterials for biological labelling. *Nanotechnology* [Internet]. 2006;17(1):R1–13. Available from: <http://stacks.iop.org/0957-4484/17/i=1/a=R01>
21. Calado CMS 1993. Estudo fotofísico de nanopartículas de tetrafluoreto de ítrio(III) e sódio dopadas com gadolínio(III) e európio(III) : potenciais sondas ópticas de temperatura. [s.n.]; 2021.
22. De Bettencourt-Dias A. Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials. *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials* [Internet]. 2014 Nov 17 [cited 2023 Mar 19];9781119950837:1–370. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118682760>
23. Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *urn:issn:0567-7394* [Internet]. 1976 Sep 1 [cited 2023 Mar 19];32(5):751–67. Available from: [//scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a12967](http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a12967)
24. Voncken JHL. *The Rare Earth Elements, an Introduction*. 1st ed. Cham: Springer International Publishing; 2016.
25. De Sousa Filho PC, Serra OA. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Quim Nova* [Internet]. 2014 [cited 2023 Mar 19];37(4):753–60. Available from: http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=89
26. Hyde KE. Methods for obtaining Russell-Saunders term symbols from electronic configurations. *J Chem Educ* [Internet]. 1975 [cited 2023 Sep 26];52(2):90–1. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed052p87>
27. Campbell ML. Rules for Determining the Ground State of a j-j Coupled Atom. *J Chem Educ* [Internet]. 1998 [cited 2023 Sep 25];75(10):1339–40. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed075p1339>
28. Carnall WT, Goodman GL, Rajnak K, Rana RS. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. *J Chem Phys* [Internet]. 1998 Aug 18 [cited 2023 Mar 19];90(7):3443. Available from: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.455853>

29. Dieke GH, Crosswhite HM (Henry M, Crosswhite H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. 1968 [cited 2023 Mar 20];401. Available from: https://books.google.com/books/about/Spectra_and_Energy_Levels_of_Rare_Earth.html?hl=pt-BR&id=AIZIfMptTGEC
30. Jiang S Da, Wang BW, Gao S. Advances in lanthanide single-ion magnets. *Struct Bond* [Internet]. 2014 Jul 4 [cited 2023 Mar 19];164:111–42. Available from: https://www.researchgate.net/publication/263714397_Advances_in_Lanthanide_Single-Ion_Magnets
31. Duffy JA. *Bonding, Energy Levels and Bands in Inorganic Solids*. 1 ed. Nova Iorque: Addison-Wesley Longman Ltd; 1990.
32. Yao C, Tong Y. Lanthanide ion-based luminescent nanomaterials for bioimaging. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [Internet]. 2012;39:60–71. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993612002014>
33. Gupta SK, Kadam RM, Pujari PK. Lanthanide spectroscopy in probing structure-property correlation in multi-site photoluminescent phosphors. *Coord Chem Rev*. 2020 Oct 1;420:213405.
34. Dieke GH, 1901-1965, Crosswhite HM, 1919-, Crosswhite Hannah. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. 1968 [cited 2023 Mar 21]; Available from: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300589688>
35. Bassi ABMS. Conceitos fundamentais em espectroscopia. *Revista Chemkeys* [Internet]. 2001 Sep 17 [cited 2023 Aug 22];(9):1–14. Available from: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9614>
36. Gschneidner KA, Eyring LeRoy. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. 1978;
37. Dorenbos P. f → d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter* [Internet]. 2003 Jan 13 [cited 2023 Mar 19];15(3):575. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/15/3/322>
38. Pan Y, Xie X, Huang Q, Gao C, Wang Y, Wang L, et al. Inherently Eu²⁺/Eu³⁺ Codoped Sc₂O₃ Nanoparticles as High-Performance Nanothermometers. *Adv Mater*. 2018 Apr 5;30(14).
39. Montes PJR, Valerio MEG. Radioluminescence properties of rare earths doped SrAl₂O₄ nanopowders. *J Lumin* [Internet]. 2010 Aug [cited 2023 Mar 20];130(8):1525–30. Available from: https://www.researchgate.net/publication/243279964_Radioluminescence_properties_of_rare_earths_doped_SrAl_2O_4_nanopowders
40. Montes PJR, Valerio MEG. Radioluminescence properties of rare earths doped SrAl₂O₄ nanopowders. *J Lumin* [Internet]. 2010;130(8):1525–30. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231310001365>
41. Montes PJR, Valerio MEG, Azevedo G de M. Radioluminescence and X-ray excited optical luminescence of SrAl₂O₄:Eu nanopowders. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* [Internet]. 2008 Jun [cited 2023 Mar 20];266(12–13):2923–7. Available from: https://www.researchgate.net/publication/239346960_Radioluminescence_and_X-ray_excited_optical_luminescence_of_SrAl_2O_4Eu_nanopowders

42. Montes PJR, Valerio MEG, Rezende MVDS. Mechanisms of radioluminescence of rare earths doped SrAl₂O₄ and Ca₁₂Al₁₄O₃₃ excited by X-ray. *J Electron Spectros Relat Phenomena* [Internet]. 2013 [cited 2023 Mar 20];Complete(189):39–44. Available from: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-f705c8ce-3754-3fc6-ae86-1a4b658abc19>
43. Montes PJR, Valerio MEG, Azevedo G de M. Radioluminescence and X-ray excited optical luminescence of SrAl₂O₄:Eu nanopowders. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* [Internet]. 2008 Jun [cited 2016 Jan 29];266(12–13):2923–7. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X08004163>
44. Sigoli FA, Junior AGB, Filho PC de S. Lantanídeos: química, luminescência e aplicações [Internet]. 1^o Edição. Grupo Átomo e Alínea, editor. Vol. 1. Campinas; 2022 [cited 2023 Apr 21]. 424 p. Available from: <https://www.grupoatomoealinea.com.br/lantanideos-quimica-luminescencia-e-aplicacoes.html>
45. Diogenis IMS, Rodrigues EM, Mazali IO, Sigoli FA. Spectroscopic evidence of preferential excitation of interfacial Eu-III by interfacial energy transfer process on core@shell nanoparticles. *J Lumin* [Internet]. 2021 Apr 1 [cited 2023 Mar 20];232. Available from: <https://bv.fapesp.br/pt/publicacao/190172/spectroscopic-evidence-of-preferential-excitation-of-interfa>
46. Brito HF, Hölsä J, Laamanen T, Lastusaari M, Malkamäki M, Rodrigues LC V. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Opt Mater Express* [Internet]. 2012;2(4):371–81. Available from: <http://www.opticsinfobase.org/ome/abstract.cfm?URI=ome-2-4-371>
47. DeLuca JA. An introduction to luminescence in inorganic solids. *J Chem Educ* [Internet]. 1980 [cited 2023 Mar 20];57(8):541–5. Available from: <https://datapdf.com/an-introduction-to-luminescence-in-inorganic-solids-ac-s-publ.html>
48. Rodrigues EM, Gálico DA, Lemes MA, Bettini J, Neto ET, Mazali IO, et al. One pot synthesis and systematic study of the photophysical and magnetic properties and thermal sensing of α and β -phase NaLnF₄ and β -phase core@shell nanoparticles. *New Journal of Chemistry* [Internet]. 2018 Aug 6 [cited 2023 Mar 20];42(16):13393–405. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/nj/c8nj02471e>
49. Hudry D, Abeykoon AMM, Dooryhee E, Nykypanchuk D, Dickerson JH. Probing the Crystal Structure and Formation Mechanism of Lanthanide-Doped Upconverting Nanocrystals. *Chemistry of Materials* [Internet]. 2016 Dec 13 [cited 2023 Mar 20];28(23):8752–63. Available from: /collections/Probing_the_Crystal_Structure_and_Formation_Mechanism_of_Lanthanide-Doped_Upconverting_Nanocrystals/3581537
50. Tu D, Liu Y, Zhu H, Li R, Liu L, Chen X. Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF₄ Crystals. *Angewandte Chemie* [Internet]. 2013 Jan 21 [cited 2023 Mar 20];125(4):1166–71. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ange.201208218>
51. Zhao Q, Shao B, Lü W, Lv W, Jiao M, Zhao L, et al. β -NaGdF₄ nanotubes: one-pot synthesis and luminescence properties. *Dalton Transactions* [Internet]. 2015 Feb 10 [cited 2023 Mar 19];44(8):3745–52. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/dt/c4dt03619k>
52. Liu Q, Feng W, Li F. Water-soluble lanthanide upconversion nanophosphors: Synthesis and bioimaging applications in vivo. *Coord Chem Rev*. 2014 Aug 15;273–274:100–10.

53. Mai HX, Zhang YW, Sun LD, Yan CH. Size- and Phase-Controlled Synthesis of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Nanocrystals from a Unique Delayed Nucleation Pathway Monitored with Upconversion Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007 Sep 20;111(37):13730–9.
54. Li Z, Zhang Y. An efficient and user-friendly method for the synthesis of hexagonal-phase NaYF₄:Yb, Er/Tm nanocrystals with controllable shape and upconversion fluorescence. *Nanotechnology*. 2008 Aug 27;19(34).
55. Diogenis IMS 1992. Síntese, caracterização e propriedades fotofísicas de nanopartículas hierarquicamente estruturadas de tetrafluoreto de ítrio(III) e sódio codopados com európio(III) e gadolínio(III). 2018 Jul 18 [cited 2023 Mar 21]; Available from: http://acervus.unicamp.br/index.asp?codigo_sophia=1094544
56. Oliveira GH, Ferreira FS, Ferbonink GF, Belançon MP, Sigoli FA, Nome RA. Femtosecond laser induced luminescence in hierarchically structured Nd^{III}, Yb^{III}, Er^{III} codoped upconversion nanoparticles: Light-matter interaction mechanisms from experiments and simulations. *J Lumin*. 2021 Jun 1;234.
57. DaCosta M V., Doughan S, Han Y, Krull UJ. Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: a review. *Anal Chim Acta* [Internet]. 2014 Apr 22 [cited 2023 Mar 20];832:1–33. Available from: <https://europepmc.org/article/med/24890691>
58. Wang M, Abbineni G, Clevenger A, Mao C, Xu S. Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications. *Nanomedicine* [Internet]. 2011 Dec [cited 2023 Mar 19];7(6):710–29. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21419877/>
59. Pavel E, Marinescu V, Lungulescu M, Sbarcea B. Hydrothermal synthesis of β-NaYF₄:Ce,Tb crystals doped with different cerium concentrations. *Mater Lett*. 2018 Jan 1;210:12–5.
60. Fu L, Fu Z, Yu Y, Wu Z, Jeong JH. An Eu/Tb-codoped inorganic apatite Ca₅(PO₄)₃F luminescent thermometer. *Ceram Int*. 2015 Jun 1;41(5):7010–6.
61. de Moraes AJ, Bispo-Jr AG, de Sousa Ferreira F, Mazali IO, Sigoli FA. Multi-emission processes of hierarchically structured NaGdF₄:Tm:Yb:Tb core@shell nanoparticles. *New Journal of Chemistry* [Internet]. 2023 Apr 11 [cited 2023 May 22];47(15):7154–61. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/nj/d3nj00860f>
62. Zhang C, Lin J. Defect-related luminescent materials: synthesis, emission properties and applications. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2012 Nov 5 [cited 2023 May 22];41(23):7938–61. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/cs/c2cs35215j>
63. Yu C, Cao M, Yan D, Lou S, Xia C, Xuan T, et al. Synthesis of Eu²⁺/Eu³⁺ Co-Doped Gallium oxide nanocrystals as a full colour converter for white light emitting diodes. *J Colloid Interface Sci*. 2018 Nov 15;530:52–7.
64. Fu Z, Wang X, Yang Y, Wu Z, Duan D, Fu X. Hydrothermal synthesis, electronic structure and tunable luminescence of single-phase Ca₅(PO₄)₃F:Tb³⁺,Eu³⁺ microrods. *Dalton Transactions* [Internet]. 2014 Feb 21 [cited 2023 May 25];43(7):2819–27. Available from: https://www.researchgate.net/publication/259321615_Hydrothermal_synthesis_electronic_structure_and_tunable_luminescence_of_single-phase_Ca-5PO43FTb3_Eu3_microrods
65. Knoll GF. Radiation detection and measurement. 2010;830.

66. Bushberg JT, Seibert JA, Leidholdt EM, Boone JM, Abbey CK. The essential physics of medical imaging [Internet]. 4th Ed. Lippincott Williams & Wilkins (LWW); 2020 [cited 2023 Mar 20]. 1200 p. Available from: <https://www.wolterskluwer.com/en/solutions/ovid/essential-physics-of-medical-imaging-the-3502>
67. Valeur B, Berberan-Santos MN. Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition. Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition [Internet]. 2012 May 3 [cited 2023 Sep 24]; Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527650002>
68. Cao G. Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications [Internet]. Vol. 2, Imperial College Press. 2004. Chapter 3: Zero-Dimensional Nanostructures: Nanopa. Available from: <https://books.google.com/books?id=HRvNTjo4tZQC&pgis=1>
69. Bechet D, Couleaud P, Frochot C, Viriot ML, Guillemin F, Barberi-Heyob M. Nanoparticles as vehicles for delivery of photodynamic therapy agents. Trends Biotechnol. 2008;26(11):612–21.
70. Liu L, Alves MB, De Sá FH, Oliveira ACS, Resende XR. SIRIUS COMMISSIONING RESULTS AND OPERATION STATUS. 2021;
71. Dobashi K, Bernard JP, Kawamura A, - al, Souza SO, Kerber LO, et al. CARNAÚBA: The Coherent X-Ray Nanoprobe Beamline for the Brazilian Synchrotron SIRIUS/LNLS. J Phys Conf Ser [Internet]. 2017 Jun 1 [cited 2023 May 13];849(1):012057. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/849/1/012057>
72. Newville M. Fundamentals of XAFS. Rev Mineral Geochem. 2014 Jan 1;78(1):33–74.
73. Teixeira V. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CINTILADORES DE ALUMINOSSILICATOS NANOESTRUTURADOS, DOPADOS COM Ce³⁺, Eu³⁺ e Mn²⁺. 2014.
74. Steven D. XAFS A Technique to Probe Local Structure. Los Alamos Science Number. 26:2000.
75. Teixeira, Verônica, P.J.R. Montes MEGV. Structural and optical characterizations of Ca₂Al₂SiO₇:Ce³⁺, Mn²⁺ nanoparticles produced via a hybrid route. Lecture. 2014;1:175–209.
76. Nosenko VV, Vorona IP, Baran NP, Ishchenko SS, Vysotskyi BV, Krakhmalnaya TV, et al. Comparative EPR study CO₂- radicals in modern and fossil tooth enamel. Radiat Meas. 2015 Jul;78:53–7.
77. Atherton NM. Principles of electron spin resonance [Internet]. Chichester: Ellis Horwood; 1993. Available from: <http://lib.ugent.be/catalog/rug01:001474912>
78. Zhang C, Huang S, Yang D, Kang X, Shang M, Peng C, et al. Tunable luminescence in Ce³⁺, Mn²⁺-codoped calcium fluorapatite through combining emissions and modulation of excitation: a novel strategy to white light emission. J Mater Chem [Internet]. 2010 Aug 2 [cited 2023 Sep 26];20(32):6674–80. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2010/jm/c0jm01036g>
79. Fritzen DL, Nardy G, Portes MC, Giordano L, Bonturim E, Teixeira VC, et al. From synthesis to fabrication: Engineering thin translucent films with green persistent luminescent nanoparticles. Optical Materials: X. 2023 Dec;20:100271.

80. Dos Santos DOA, Giordano L, Barbará MASG, Portes MC, Pedroso CCS, Teixeira VC, et al. Abnormal co-doping effect on the red persistent luminescence SrS:Eu²⁺,RE³⁺materials. Dalton Transactions [Internet]. 2020 Dec 7 [cited 2023 May 13];49(45):16386–93. Available from: https://www.researchgate.net/publication/341476957_Abnormal_co-doping_effect_on_the_red_persistent_luminescence_SrSEu_2_RE_3_materials
81. Ravel B, Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. urn:issn:0909-0495 [Internet]. 2005 Jun 15 [cited 2023 May 13];12(4):537–41. Available from: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?ph5155>
82. Shannon Radii [Internet]. [cited 2023 Sep 19]. Available from: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
83. Ghosh P, Sadhu S, Patra A. Preparation and photoluminescence properties of Y₂SiO₅:Eu³⁺ nanocrystals. Phys Chem Chem Phys [Internet]. 2006;8(28):3342–8. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16835683>
84. Huang B, Dong H, Wong KL, Sun LD, Yan CH. Fundamental View of Electronic Structures of β -NaYF₄, β -NaGdF₄, and β -NaLuF₄. Journal of Physical Chemistry C [Internet]. 2016 Aug 25 [cited 2023 Mar 20];120(33):18858–70. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b05261>
85. Zhang C, Huang S, Yang D, Kang X, Shang M, Peng C, et al. Tunable luminescence in Ce³⁺, Mn²⁺-codoped calcium fluorapatite through combining emissions and modulation of excitation: A novel strategy to white light emission. J Mater Chem [Internet]. 2010 Aug 28 [cited 2023 May 25];20(32):6674–80. Available from: https://www.researchgate.net/publication/240497338_Tunable_Luminescence_in_Ce3_Mn2-Codoped_Calcium_Fluorapatite_through_Combining_Emissions_and_Modulation_of_Excitation_A_Novel_Strategy_to_White_Light_Emission