



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE OXIGÊNIO NAS  
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO SISTEMA  
YF-YOF APLICÁVEL EM SENSORES ÓPTICOS SEM  
CONTATO**

BÁRBARA MATOS CRUZ

São Cristóvão – SE

Fevereiro de 2024

BÁRBARA MATOS CRUZ

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE OXIGÊNIO NAS  
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO SISTEMA  
YF-YOF APLICÁVEL EM SENSORES ÓPTICOS SEM  
CONTATO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Física.

**Orientadora:** Zélia Soares Macedo

**Co-orientadora:** Tatiane Strelow Lilge

São Cristóvão – SE

Fevereiro de 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Programa de Pós-Graduação em Física

***“Influência do teor de oxigênio nas propriedades estruturais e ópticas do sistema YF-YOF aplicável em sensores ópticos sem contato”***

por

Bárbara Matos Cruz

Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e três de fevereiro do ano dois mil e vinte e quatro perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

 Documento assinado digitalmente  
**ZÉLIA SOARES MACEDO**  
Data: 23/02/2024 11:03:10 -0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. Zélia Soares Macedo  
(DFI-UFS)

 Documento assinado digitalmente  
**TATIANE STRELOW LILGE**  
Data: 29/02/2024 11:42:58 -0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. Tatiane Strelow Lilge  
(DFI-UFS)

 Documento assinado digitalmente  
**RONALDO SANTOS DA SILVA**  
Data: 29/02/2024 16:05:21 -0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva  
(DFI-UFS)

 Documento assinado digitalmente  
**MÁRCIO ANDRÉ RODRIGUES CAVALCANTI DE AL**  
Data: 29/02/2024 15:00:08 -0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar  
(DFI-UFS)

 Documento assinado digitalmente  
**IARA DE FÁTIMA GIMENEZ**  
Data: 29/02/2024 21:46:05 -0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez  
(DQI-UFS)

 Documento assinado digitalmente  
**MÁRIO LÚCIO MOREIRA**  
Data: 29/02/2024 18:14:01 -0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira  
(IFM-UFPEL)

*“From sprinkles splashes and  
fireplace ashes, I gave my blood,  
sweat and tears for this...”*  
Taylor Swift

*Dedico esta tese aqueles que  
me apoiaram e acreditaram em  
mim, ainda que eu mesma não  
acreditasse.*

## Produção Científica

### Artigos

**CRUZ, B. M.**; LILGE, T. S.; ANDRADE, A. B.; MOURA, R. P. R.; ALENCAR, M. A. R. C.; RODRIGUES, J. J.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. One-step synthesis of YF<sub>3</sub>:Nd rod-like particles for contactless luminescent thermometers. **Optical Materials**, v. 131, p. 112661, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112661>.

**CRUZ, B. M.**; LILGE, T. S.; ANDRADE, A. B.; MOURA, R. P. R.; ALENCAR, M. A. R. C.; RODRIGUES, J. J.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. Unraveling the influence of oxygen concentration on the relative thermal sensitivity of the YF<sub>3</sub> - Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> system. (em processo de submissão).

### Trabalhos apresentados em Congressos durante o Doutorado

Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED HYDROXYAPATITE PRODUCED BY SOL-GEL METHOD USING COCONUT WATER FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS. 2019.

Escola Ricardo Rodrigues de Luz Síncrotron. Investigação das Propriedades Estruturais e Ópticas de YF<sub>3</sub> e Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> para aplicação em sistemas auto esterilizantes. 2021.

Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física. INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF YF<sub>3</sub> AND Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> FOR NON-CONTACT OPTICAL TEMPERATURE SENSING. 2022.

Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials. STUDY OF STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF YF<sub>3</sub> FOR CONTACTLESS OPTICAL TEMPERATURE SENSOR. 2022.

Encontro de Física do Norte e Nordeste. INVESTIGATION AND COMPARISON OF YF<sub>3</sub> AND Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> FOR CONTACTLESS OPTICAL TEMPERATURE SENSOR. 2022.

Encontro Sergipano de Física. SENSOR DE TEMPERATURA SEM CONTATO: A RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓTICAS. 2023.

Brazilian Materials Research Society Meeting. Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> FOR CONTACTLESS TEMPERATURE SENSOR: THE RELATION BETWEEN STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES. 2023.

## RESUMO

Na biomedicina, pequenas variações locais de temperatura nas células podem indicar distúrbios de saúde como crescimento e aparecimento de células cancerígenas, inflamações e outras patologias. Atualmente, o desenvolvimento de novas metodologias para detectar e tratar essas doenças que causam menos efeitos colaterais é amplamente explorado para minimizar muitos métodos invasivos utilizados nos pacientes. Assim, a capacidade de aferir a temperatura de uma célula com termômetro sem contato está sendo muito estudada com compostos inorgânicos, onde as técnicas podem ser menos invasivas, com resposta rápida e grande estabilidade. Com base em materiais inorgânicos destacados na literatura, foi estudada neste trabalho a síntese de dois materiais à base de ítrio:  $\text{YF}_3$  (YF) e  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  (YOF). Para obter uma resposta óptica desses materiais, íons de  $\text{Nd}^{3+}$  a 1% em mol foram inseridos no sítio do  $\text{Y}^{3+}$ . A escolha do Neodímio como dopante se deve à sua excitação e emissão na primeira janela biológica (650–950 nm), muito importante para aplicações biológicas. A nucleação e o crescimento das partículas de YF foram realizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, utilizando temperatura de 140 °C por 1h. Este método é tido como ecologicamente correto e muito promissor para sintetizar materiais devido à sua baixa temperatura e tempo de tratamento térmico, principalmente na síntese de fluoretos. Para obter YOF, foi utilizada uma segunda etapa: após a reação hidrotérmica, as partículas de YF foram tratadas termicamente. Após a calcinação, o produto obtido foi uma fase cristalina correspondente ao YOF. Os resultados estruturais foram analisados por medidas de DRX e XPS. Os padrões de difração mostram a formação com sucesso do YF, e do YOF com aumento de temperatura. Na análise por XPS percebeu-se o aumento do teor de oxigênio com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A morfologia e o tamanho das partículas foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que mostram a morfologia das partículas em forma de bastão e tamanhos submicrométricos. Por meio da absorção óptica foi possível ver as principais transições, típicas do neodímio. Análises ópticas, baseadas na metodologia da razão de intensidade de luminescência (RIL), foram utilizadas para investigar a sensibilidade das amostras à temperatura e como a inserção de oxigênio influencia na sensibilidade relativa ( $S_r$ ) dos materiais em estudo. É relevante destacar que as potências utilizadas nos lasers de 800 nm (6,2 mW) e 660 nm (11 mW) são consideradas baixas conforme a MPE (*maximum permissible exposure*) para a pele humana, um parâmetro que define a densidade de potência do laser segura para aplicações biológicas sem risco de danos. Além disso, a baixa potência dos lasers, aliada aos valores de sensibilidade obtidos com uma baixa concentração de dopagem nas amostras, juntamente com a excitação e emissão na primeira janela biológica, sugere que os compostos estudados, dopados com neodímio, são promissores para uso em sensores ópticos luminescentes.

**Palavras-chave:** fluoreto de ítrio; método hidrotérmico assistido por micro-ondas; oxifluoreto de ítrio; oxigênio; termômetro luminescente; método RIL.

## ABSTRACT

In biomedicine, little local temperature variations in cells can indicate health disorders like growth and appearance of carcinogen cells, inflammations, and other pathologies. Nowadays, the development of new methodologies to detect and treat these illnesses causing less side effects are widely explored to minimize many invasive methods used in patients. So, the ability to infer the temperature of a cell with a non-contact thermometer is being very studied with inorganic compounds, where the techniques can be less invasive, with fast response and great stability. Based on inorganic materials highlighted in the literature, were studied in this work, the synthesis of two Yttrium-based materials:  $\text{YF}_3$  (YF) and  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  (YOF). To improve the optical response of these materials, 1 mol%  $\text{Nd}^{3+}$  ions were inserted into the  $\text{Y}^{3+}$  site. The choice of Neodymium as dopant is due its excitation and emission in the first biological window (700–950 nm), very important to biological applications. The nucleation and growth of YF particles was performed by the microwave-assisted hydrothermal method, using a temperature of 140 °C for 1h. This method is an eco-friendly route and very promising to synthesize materials due its low temperature and time of heat treatment, mainly on fluorides synthesis. To obtain YOF, a second step was used: after the hydrothermal reaction, the YF particles were thermally treated. After calcination, the final product obtained was a crystalline phase corresponding to YOF. The structural results were analyzed using XRD and XPS measurements. Diffraction patterns show successful formation of YF, and YOF with posterior increasing temperature. In XPS analysis, an increase of oxygen content was noticed within increasing thermal treatment temperature. The morphology and size of particles was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), showing rod-like shape morphology particles and submicrometer sizes. Through optical absorption it was possible to observe the main transitions, typical of neodymium. Optical analyzes, based on Luminescence Intensity Ratio (LIR) methodology were used to investigate sensibility of samples to temperature, and how the insertion of oxygen influences the relative sensibility ( $S_r$ ) of materials under study. It is important to highlight that the powers used in 800 nm (6.2 mW) and 660 nm (11 mW) CW lasers are considered low according to the MPE (maximum permissible exposure) for human skin, a parameter that defines the power density of the safe laser for biological applications without risk of damage. In addition, the low power of the lasers, combined with the sensitivity values obtained with a low doping concentration in the samples, with excitation and emission in the first biological window, suggest that the studied compounds, doped with neodymium, are promising in luminescent optical sensors field.

**Keywords:** yttrium fluoride; microwave-assisted hydrothermal method; yttrium oxyfluoride; oxygen; luminescent thermometer, LIR method.



## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 2. 1:</b> Célula unitária do $\text{YF}_3$ ( $a=6,35 \text{ \AA}$ , $b=6,85 \text{ \AA}$ , $c=4,39 \text{ \AA}$ ) (ZALKIN; TEMPLETON, 1953). Fonte: Software Vesta ® .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 19 |
| <b>Figura 2. 2:</b> Célula unitária do $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ ( $a=5.42 \text{ \AA}$ , $b=38.62 \text{ \AA}$ , $c=5.53 \text{ \AA}$ ) (BEVAN <i>et al.</i> , 1990). Fonte: Software Vesta ® .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 20 |
| <b>Figura 2. 3:</b> Forno micro-ondas doméstico adaptado para síntese hidrotérmica. Fonte: (LILGE, 2017).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 22 |
| <b>Figura 2. 4:</b> Mecanismo de aquecimento por micro-ondas da molécula de água. Fonte: Adaptado de (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 23 |
| <b>Figura 2. 5:</b> Representação dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura em parâmetros luminescentes. Fonte: Adaptado de (JAQUE; VETRONE, 2012).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 24 |
| <b>Figura 2. 6:</b> Diagrama de níveis de energia simplificado, baseado na metodologia RIL para níveis termicamente acoplados. Fonte: (WANG <i>et al.</i> , 2022).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 26 |
| <b>Figura 2. 7:</b> Representação do diagrama de níveis de energia do $\text{Nd}^{3+}$ na matriz do $\text{YF}_3$ , e o desdobramento Stark do nível excitado $^4\text{F}_{3/2}$ e do nível fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ . Fonte: Adaptado de (LAIA <i>et al.</i> , 2020b).                                                                                                                                                                                                                                                         | 28 |
| <b>Figura 2. 8:</b> Coeficiente de absorção para tecidos humanos. Fonte: (LAIA, 2021).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 29 |
| <br><b>Figura 3. 1:</b> Esquema da síntese das amostras. Etapas (1) e (2) Processo de dissolução dos íons precursores ( $\text{Y}^{3+}$ e $\text{F}^-$ ); Etapa (3) Gotejamento da solução fonte de $\text{F}^-$ na solução fonte de $\text{Y}^{3+}$ ; Etapa (4) Homogeneização da solução precursora final; Etapa (5) Preenchimento do copo de politetrafluoretileno; Etapa (6) Célula reacional montada; Etapa (7) Reação hidrotérmica em um forno micro-ondas adaptado para a síntese. Fonte: Ilustrações criadas por @jpcreatorr. | 31 |
| <b>Figura 3. 2:</b> Forno micro-ondas adaptado para o método hidrotérmico utilizado para a síntese das amostras, no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM-UFS). Fonte: arquivo pessoal.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 32 |
| <b>Figura 3. 3:</b> Sinais emitidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra submetida ao MEV. Fonte: Adaptado de (SHARMA <i>et al.</i> , 2018).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 35 |
| <b>Figura 3. 4:</b> Aparato experimental utilizado nas medidas de sensoriamento térmico. Fonte: Ilustrações criadas por @jpcreatorr.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 38 |
| <br><b>Figura 4. 1:</b> Padrões de difração de $\text{YF}_3$ não dopada e dopada com 1mol% sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 40 |
| <b>Figura 4. 2:</b> Espectro survey XPS do $\text{YF}_3$ dopado com Nd.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 41 |
| <b>Figura 4. 3:</b> Espectro XPS em alta resolução do $\text{YF}_3\text{:Nd}$ para o estado 1s do oxigênio.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 42 |
| <b>Figura 4. 4:</b> Espectro XPS em alta resolução do $\text{YF}_3\text{:Nd}$ para o estado 3d do ítrio.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 43 |
| <b>Figura 4. 5:</b> Espectro XPS em alta resolução do $\text{YF}_3\text{:Nd}$ para o estado 1s do flúor.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 43 |
| <b>Figura 4. 6:</b> Espectro XPS em alta resolução do $\text{YF}_3\text{:Nd}$ para o estado 3d do neodímio.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 44 |
| <b>Figura 4. 7:</b> Imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de (a) x5000 e (b) x10000.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 45 |

|                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 4. 8:</b> Histograma da distribuição do tamanho de partículas de YF <sub>3</sub> , com o ajuste de uma função gaussiana. ....                                                                                         | 47 |
| <b>Figura 4. 9:</b> Espectro de absorção óptica do YF <sub>3</sub> :Nd <sup>3+</sup> à temperatura ambiente, com excitação da esfera integradora. ....                                                                          | 48 |
| <b>Figura 4. 10:</b> Espectro de emissão do YF <sub>3</sub> :Nd <sup>3+</sup> excitado com laser de 800nm, potência de 6,2mW, com diferentes temperaturas. ....                                                                 | 49 |
| <b>Figura 4. 11:</b> Representação do diagrama de níveis de energia do Nd <sup>3+</sup> na matriz do YF <sub>3</sub> , e o comportamento durante os processos de excitação, relaxação e decaimento. Adaptado de Laia 2021. .... | 50 |
| <b>Figura 4. 12:</b> Decomposição dos subníveis Stark referentes à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , à temperatura de 303K para YF <sub>3</sub> : Nd. ....                                                          | 51 |
| <b>Figura 4. 13:</b> Gráfico dos valores de ln(RIL) de 303 a 373K para YF <sub>3</sub> :Nd. ....                                                                                                                                | 52 |
| <b>Figura 4. 14:</b> Valores de sensibilidade relativa (S <sub>r</sub> ) para o YF <sub>3</sub> :Nd, em uma faixa de 303 a 373K. ....                                                                                           | 53 |
| <b>Figura 4. 15:</b> Ciclos de aquecimento (373K) e resfriamento (303K) para garantir a repetibilidade do sensor térmico. ....                                                                                                  | 55 |
| <b>Figura 4. 16:</b> Padrões de difração de raios X para amostras antes do tratamento térmico, e tratadas a 400 e 600°C por 2 horas. ....                                                                                       | 56 |
| <b>Figura 4. 17:</b> Padrões de difração de raios X para amostras antes do tratamento térmico, e tratadas a 400 e 600°C por 2 horas em detalhe para a faixa 2theta de 20 a 40°. ....                                            | 57 |
| <b>Figura 4. 18:</b> Padrões de difração de raios X de amostras com tratamento térmico com temperatura fixa em 600°C, e variação de tempo de patamar por 2, 4, 6 e 8 horas. ....                                                | 58 |
| <b>Figura 4. 19:</b> Espectros survey (geral) de XPS das amostras (a) sem tratamento térmico, (b) tratada por 2h, (c) tratada por 4h e (d) tratada por 6h. ....                                                                 | 59 |
| <b>Figura 4. 20:</b> Espectro de alta resolução de XPS para o ítrio, da amostra sem tratamento térmico posterior. ....                                                                                                          | 61 |
| <b>Figura 4. 21:</b> Espectro de alta resolução de XPS para o ítrio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 2h. ....                                                                                           | 62 |
| <b>Figura 4. 22:</b> Espectro de alta resolução de XPS para o ítrio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 4h. ....                                                                                           | 62 |
| <b>Figura 4. 23:</b> Espectro de alta resolução de XPS para o ítrio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 6h. ....                                                                                           | 63 |
| <b>Figura 4. 24:</b> Espectro de alta resolução de XPS para o oxigênio, da amostra sem tratamento térmico posterior. ....                                                                                                       | 64 |
| <b>Figura 4. 25:</b> Espectro de alta resolução de XPS para o oxigênio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 2h. ....                                                                                        | 65 |
| <b>Figura 4. 26:</b> Espectro de alta resolução de XPS para o oxigênio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 4h. ....                                                                                        | 65 |
| <b>Figura 4. 27:</b> Espectro de alta resolução de XPS para o oxigênio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 6h. ....                                                                                        | 66 |
| <b>Figura 4. 28:</b> Espectro de alta resolução de XPS para o flúor, da amostra (a) sem tratamento térmico, (b) tratada por 2h, (c) tratada por 4h e (d) tratada por 6h. ....                                                   | 67 |
| <b>Figura 4. 29:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostra (a) com tratamento térmico posterior de 2h e (b) com tratamento térmico posterior de 4h. ....                                                    | 68 |

|                                                                                                                                                                                                            |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>Figura 4. 30:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostra com tratamento térmico posterior de 6h, com (a) magnificação de x5000 e (b) x10000...                                       | 69     |
| <b>Figura 4. 31:</b> Espectro de absorção óptica do $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Nd}^{3+}$ à temperatura ambiente, com excitação da esfera integradora. ....                                      | 70     |
| <b>Figura 4. 32:</b> Espectro de emissão do $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Nd}^{3+}$ excitado com laser de 800nm, potência de 6,2mW, com diferentes temperaturas. ....                              | 71     |
| <b>Figura 4. 33:</b> Decomposição dos subníveis Stark referentes à transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , à temperatura de 303K para $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Nd}$ ..... | 72     |
| <b>Figura 4. 34:</b> Gráfico dos valores de $\ln(\text{RIL})$ de 303 a 373K para $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Nd}$ .....                                                                          | 73     |
| <b>Figura 4. 35:</b> Valores de sensibilidade relativa ( $S_r$ ) para o $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Nd}$ , em uma faixa de 303 a 373K. ....                                                      | 74     |
| <b>Figura 4. 36:</b> Ciclos de aquecimento (373K) e resfriamento (303K) para garantir a repetibilidade do sensor térmico.....                                                                              | 75     |
| <b>Figura 4. 37:</b> Espectro de emissão do $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Nd}^{3+}$ excitado com laser de 660 nm, potência de 11 mW, numa faixa de temperatura de 303 a 373 K.....                 | 76     |
| <b>Figura 4. 38:</b> Gráfico dos valores de $\ln(\text{RIL})$ de 303 a 373K para $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Nd}$ , excitado com laser CW de 660 nm. ....                                        | 77     |
| <b>Figura 4. 39:</b> Valores de sensibilidade relativa ( $S_r$ ) para o $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9\text{:Nd}$ , em uma faixa de 303 a 373K, excitado com laser CW de 660 nm. ....                     | 77     |
| <b>Figura 4. 40:</b> Ciclos de aquecimento (373K) e resfriamento (303K) para garantir a repetibilidade do sensor térmico.....                                                                              | 79     |
| <br><b>Figura A. 1:</b> Espectro de transmitância do filtro FGL850.....                                                                                                                                    | <br>97 |
| <b>Figura A. 2:</b> Espectro de transmitância do filtro FGL715.....                                                                                                                                        | 97     |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1:</b> Comparação do desempenho do sensor térmico de matrizes cristalinas diferentes, dopadas com $\text{Nd}^{3+}$ , operando inteiramente dentro da primeira janela biológica, e baseado nos subníveis Stark. ....                            | 54 |
| <b>Tabela 2:</b> Concentração de elementos com o aumento da temperatura de tratamento térmico, com uma incerteza de 1% para as medidas. As duas últimas linhas mostram os valores esperados para $\text{YF}_3$ e $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ . .... | 60 |
| <b>Tabela 3:</b> Comparação do desempenho de sensibilidade relativa de diferentes matrizes dopadas com $\text{Nd}^{3+}$ , baseadas nos subníveis Stark. ....                                                                                             | 74 |
| <b>Tabela 4:</b> Comparação do desempenho de sensibilidade relativa das matrizes dopadas com $\text{Nd}^{3+}$ , com diferentes fontes de excitação. ....                                                                                                 | 78 |

## SUMÁRIO

|                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                                        | <b>15</b> |
| <b>1.1 Considerações Iniciais .....</b>                                          | <b>15</b> |
| <b>1.2 Objetivos.....</b>                                                        | <b>17</b> |
| 1.2.1 <i>Objetivo geral.....</i>                                                 | <i>17</i> |
| 1.2.1 <i>Objetivos específicos .....</i>                                         | <i>17</i> |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                                              | <b>18</b> |
| <b>2.1 Fluoreto de ítrio.....</b>                                                | <b>18</b> |
| <b>2.2 Oxifluoreto de ítrio .....</b>                                            | <b>19</b> |
| <b>2.3 Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas .....</b>                   | <b>21</b> |
| <b>2.4 Termômetros luminescentes .....</b>                                       | <b>23</b> |
| 2.4.1 <i>Razão de Intensidade de Luminescência (RIL) .....</i>                   | <i>25</i> |
| 2.4.2 <i>Subníveis Stark.....</i>                                                | <i>27</i> |
| <b>2.5 Termômetros luminescentes sem contato para sistemas biológicos.....</b>   | <b>28</b> |
| <b>3 METODOLOGIA .....</b>                                                       | <b>30</b> |
| <b>3.1 Síntese das amostras .....</b>                                            | <b>30</b> |
| 3.1.1 <i>Fluoreto de Ítrio (YF<sub>3</sub>) .....</i>                            | <i>30</i> |
| 3.1.1 <i>Oxifluoreto de Ítrio (Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub>).....</i> | <i>32</i> |
| <b>3.2 Caracterizações.....</b>                                                  | <b>33</b> |
| 3.2.1 <i>Difração de Raios X (DRX) .....</i>                                     | <i>33</i> |
| 3.2.2 <i>Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS) .....</i>              | <i>33</i> |
| 3.2.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</i>                     | <i>34</i> |
| 3.2.5 <i>Absorção Óptica (AO).....</i>                                           | <i>36</i> |
| 3.2.4 <i>Sensoriamento térmico .....</i>                                         | <i>37</i> |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                             | <b>39</b> |
| <b>4.1 Fluoreto de Ítrio (YF<sub>3</sub>).....</b>                               | <b>39</b> |
| 4.1.1 <i>Difração de Raios X .....</i>                                           | <i>39</i> |
| 4.1.2 <i>Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) .....</i>              | <i>40</i> |
| 4.1.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</i>                     | <i>44</i> |
| 4.1.3 <i>Absorção Óptica (AO) .....</i>                                          | <i>47</i> |
| 4.1.4 <i>Sensoriamento térmico .....</i>                                         | <i>48</i> |
| <b>4.2 Oxifluoreto de Ítrio (Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub>) .....</b>  | <b>56</b> |
| 4.2.1 <i>Difração de Raios X .....</i>                                           | <i>56</i> |
| 4.1.2 <i>Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) .....</i>              | <i>58</i> |
| 4.2.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</i>                     | <i>67</i> |
| 4.2.4 <i>Absorção Óptica (AO) .....</i>                                          | <i>69</i> |
| 4.2.5 <i>Sensoriamento térmico (λ<sub>exc</sub> = 800 nm).....</i>               | <i>70</i> |
| 4.1.6 <i>Sensoriamento térmico (λ<sub>exc</sub> = 660 nm).....</i>               | <i>75</i> |
| <b>5 CONCLUSÕES .....</b>                                                        | <b>80</b> |

|                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                             | <b>82</b> |
| <b>APÊNDICE.....</b>                                                 | <b>97</b> |
| <b>Apêndice A – Filtros usados no aparato de sensoriamento .....</b> | <b>97</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

---

### 1.1 Considerações Iniciais

Temperatura é um parâmetro físico bem conhecido, fundamental, que tem impacto em vários âmbitos como indústria, agropecuária, ciência e tecnologia (JAQUE; VETRONE, 2012; PIÑOL *et al.*, 2018). Na esfera biológica, particularmente biologia celular, a habilidade de aferir a temperatura de uma única célula viva pode ter repercussões importantes, já que que conduzem a novas compreensões sobre a patologia e fisiologia, contribuindo para novos tratamentos e diagnósticos (BENAYAS *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2021).

Células de um tumor cancerígeno apresentam um ligeiro aumento de temperatura quando comparadas às células saudáveis. Entretanto, apenas tumores com tamanhos acima de 2 cm conseguem ser diagnosticados por exames de imagem (GEETHA; UMAMAHESWARI, 2023). Dessa maneira, há necessidade de aprimoramento ou criação de sistema de detecção a nível celular.

O uso de termômetros convencionais torna-se então incongruente para a finalidade desejada. Logo, a habilidade de aferir a temperatura torna-se imprescindível, assim como a otimização dos equipamentos utilizados com este fim. Pensando na detecção de pequenas mudanças de temperatura a nível celular, é possível mensurá-la a partir de partículas fluorescentes submicrométricas (DEL ROSAL *et al.*, 2017).

De acordo com a resposta óptica de alguns materiais com a mudança de temperatura, como mudanças de posição da banda, intensidade, tempo de vida, alargamento de banda, entre outros, que podem ser observados em seus espectros de emissão, estas partículas podem ser consideradas como um potencial sensor óptico de temperatura intracelular (WANG *et al.*, 2022, 2015).

Matrizes inorgânicas à base de fluoretos, como o  $\text{YF}_3$ ,  $\text{NaYF}_4$ , e  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  são exemplos com potencial aplicação em termômetros luminescentes por sua boa estabilidade química e térmica (HAN *et al.*, 2019; STOPIKOWSKA *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2020). Esses materiais podem apresentar propriedades ópticas significativas com a inserção de íons terras raras trivalentes, a exemplo dos elementos  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  (DEL ROSAL *et al.*, 2015; GODERSKI *et al.*, 2020). Dentre os

lantanídeos, o íon de neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ) é particularmente singular, uma vez que os compostos dopados com esse íon têm excitação e emissão dentro da primeira janela biológica (650–950 nm), região na qual os principais constituintes dos tecidos, como a água e a hemoglobina, têm uma menor absorção óptica quando se compara à comprimentos de onda na região do visível. Esta característica previne redução de background pelos tecidos e aumenta a profundidade de penetração da luz, resultando em uma otimização da resposta óptica (KOLESNIKOV *et al.*, 2018; MARCINIAK *et al.*, 2016a) Estudos já publicados em nosso grupo de pesquisa mostram resultados promissores para matrizes como o  $\text{YF}_3$  e o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (BRANDÃO-SILVA *et al.*, 2018; CRUZ *et al.*, 2022; GOMES *et al.*, 2019).

Como as características ópticas de cada material também possuem relação direta com a características estruturais e morfológicas das partículas sintetizadas, onde modificações nos parâmetros de síntese como temperatura e tempo usados podem influenciar significativamente, além da escolha do dopante e sua concentração. O neodímio foi o íon dopante escolhido com base em suas características ópticas, como comprimento de onda de excitação e emissão, importantes para aplicações biológicas (DEL ROSAL *et al.*, 2015; KOLESNIKOV *et al.*, 2017).

Para a obtenção das partículas à base de fluoretos dopadas com terras raras foi empregada uma rota eco amigável que permitiu a redução de tempo e temperatura de síntese. Assim, a nucleação e crescimento das partículas foi realizada por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Sabe-se que os parâmetros variados durante a síntese irão influenciar no crescimento e provável estequiometria dos compostos, a partir de estudos prévios do grupo de pesquisa, e conseqüentemente, no desempenho como termômetro luminescente, como o teor de oxigênio que tende a ser incorporado em matrizes fluoretos (ANDRADE *et al.*, 2020; ANDRADE; FERREIRA; VALERIO, 2017; CRUZ *et al.*, 2022; STRELOW LILGE *et al.*, 2020).



## 1.2 Objetivos

### *1.2.1 Objetivo geral*

O objetivo geral foi preparar um material a base de fluoretos e oxifluoretos que apresente resposta de sensibilidade térmica promissora para aplicação em termômetros ópticos luminescentes.

### *1.2.1 Objetivos específicos*

- Produção e investigação dos parâmetros de síntese nas partículas luminescentes à base de fluoretos empregando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas;
- Averiguação do teor de oxigênio e sua influência nas propriedades ópticas, principalmente com a resposta da sensibilidade térmica;
- Caracterização estrutural, morfológica e óptica das partículas sintetizadas e a interpretação dos resultados obtidos;
- Correlação dos resultados obtidos no item anterior com a resposta da sensibilidade térmica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

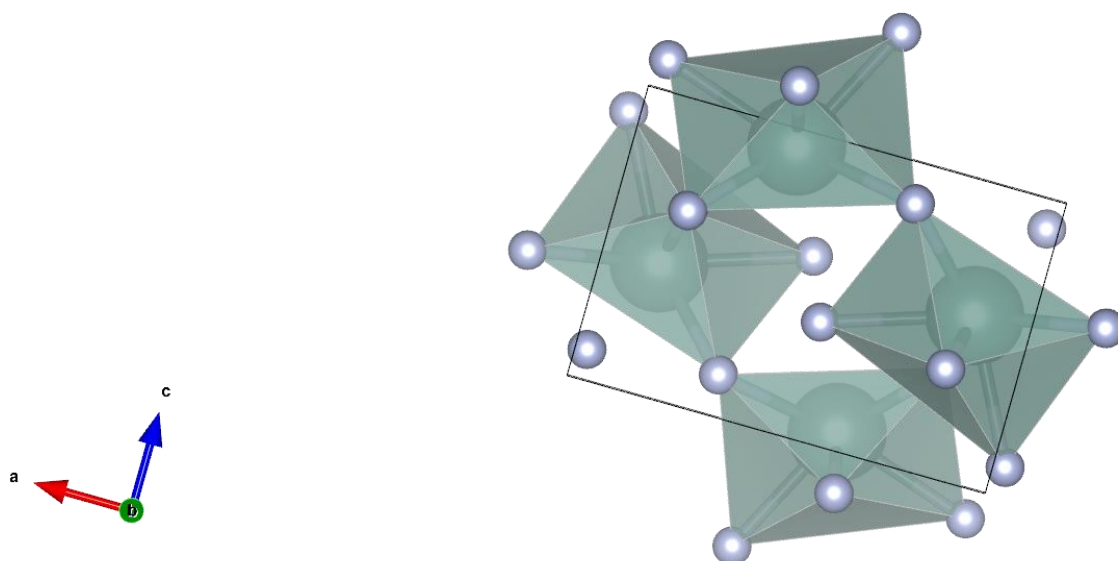
Neste capítulo serão abordados conceitos e fundamentos usados para auxiliar na análise e interpretação dos dados obtidos do presente trabalho. Assim sendo, foi feita uma revisão sobre as matrizes escolhidas para preparação de termômetros luminescentes; fluoretos ( $\text{YF}_3$ ) e oxifluoretos ( $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ ); o íon neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ), usado como dopante nas matrizes citadas; a metodologia Razão Intensidade Luminescência (RIL), usada para obter a sensibilidade dos compostos; os subníveis Stark e como eles são usados nesta metodologia; e, por fim, o uso de termômetros luminescentes sem contato em sistemas biológicos.

### 2.1 Fluoreto de ítrio

O flúor forma compostos estáveis com praticamente todos os elementos da tabela periódica, sendo essa uma das motivações do estudo dos materiais fluoretos, que quando comparado com materiais óxidos, apresenta algumas vantagens.

Devido à alta eletronegatividade, fraca covalência nas ligações metálicas e pequena polarizabilidade do flúor, os compostos fluoretos apresentam alta transparência, indo do ultravioleta de vácuo até o infravermelho, baixo índice de refração e baixa energia de fônon. Esta última é responsável por reduzir as relaxações não-radiativas entre níveis de energia próximos, aumentando assim a eficiência luminescente (ANDRADE, 2016; HONG *et al.*, 2017; JANANI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2010).

Entre estes compostos está o fluoreto de ítrio ( $\text{YF}_3$ ) que possui estrutura cristalina ortorrômbica com grupo espacial  $Pnma$  ( $D_{2h}^{16}$ ) (Figura 2.1). Em uma célula unitária do  $\text{YF}_3$  são encontrados quatro íons  $\text{Y}^{3+}$  e doze íons  $\text{F}^-$ , sendo cada íon de  $\text{Y}^{3+}$  coordenado por nove íons de  $\text{F}^-$ . Possui *band gap* largo, maior que 10 eV e sítios de  $\text{Y}^{3+}$  onde íons de terras raras trivalentes podem ser substituídos sem necessidade de compensação de carga (LAGE *et al.*, 2005; LIU; ZHENG, 2016; XU *et al.*, 2013; ZHONG *et al.*, 2009, 2010).



**Figura 2. 1:** Célula unitária do  $\text{YF}_3$  ( $a=6,35 \text{ \AA}$ ,  $b=6,85 \text{ \AA}$ ,  $c=4,39 \text{ \AA}$ ) (ZALKIN; TEMPLETON, 1953).  
Fonte: Software Vesta®.

A matriz de  $\text{YF}_3$  possui um leque de aplicações. Pode ser aplicado como meio ativo para laser ao ser dopada com  $\text{Er}^{3+}$ , junto com outros fluoretos, apresentando alta eficiência (JIA *et al.*, 2018), como anodo para baterias de íons de lítio, aumentando suas propriedades eletroquímicas (JIAO *et al.*, 2023). Ao ser dopada com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , ela pode ser usada para detecção de impressões digitais latentes e como mecanismo de anti-falsificação (KUMAR *et al.*, 2019). Ao dopar com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$ , a matriz de  $\text{YF}_3$  pode ser utilizada para tintas luminescentes.

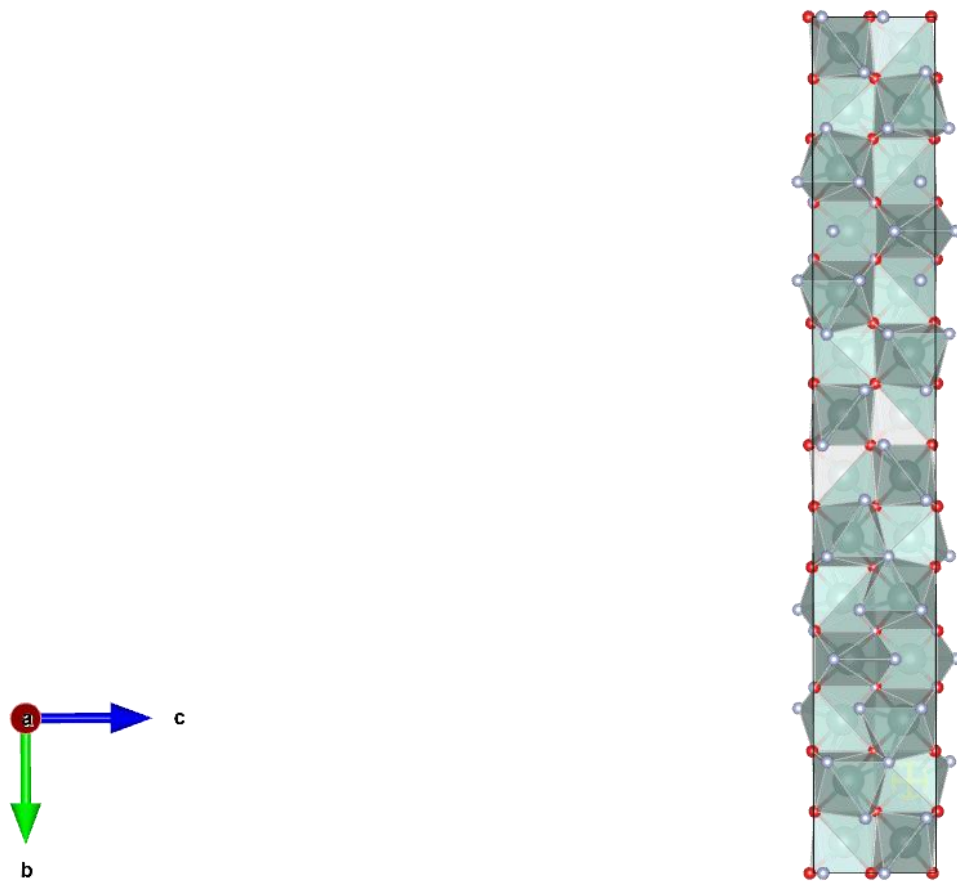
A escolha da rota é um papel importante nas propriedades ópticas e estruturais do  $\text{YF}_3$ . A rota relatada como mais utilizada para produção do trifluoreto de ítrio na literatura é o método hidrotérmico convencional. Apesar de baixas temperaturas ( $180^\circ\text{C}$ ), os tempos usados são considerados longos (de 18 a 48 h) (TAO *et al.*, 2007). Uma outra rota de síntese utilizada é a co-precipitação. No entanto, a contaminação por oxigênio e íons  $\text{OH}^-$  podem ocorrer devido a necessidade de tratamento térmico posterior para formação do composto (ZHOU *et al.*, 2020b).

## 2.2 Oxifluoreto de ítrio

Oxifluoretos de lantanídeos vem sendo estudados devido à sua boa aplicação em luminescência por *up-conversion* e *down-conversion*, além de baixa energia de fônons e alta estabilidade química. Entre estes, estão os oxifluoretos chamados de

fase Vernier, com fórmula química  $\text{Ln}_x\text{O}_{x-1}\text{F}_{x+2}$  ( $5 \leq x \leq 9$ ). Os compostos de fórmula geral  $\text{Ln}_x\text{O}_{x-1}\text{F}_{x+2}$  ( $5 \leq x \leq 9$ ) possuem simetria ortorrômbica, e pertencem ao grupo espacial Abm2 para  $x$  ímpar e Pbcm para  $x$  par. (LI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2014; PERIŠA *et al.*, 2018; XIANG *et al.*, 2017).

O oxifluoreto de ítrio com fórmula química  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  é chamado de fase Vernier (V-YOF) e possui estrutura cristalina ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial Abm2. Tem uma superestrutura unidimensional derivada da estrutura da fluorita (Figura 2.2), com célula unitária  $a \times nb \times c$ . Os íons  $\text{Y}^{3+}$  são levemente deslocados dos sítios ideais da estrutura da fluorita, possuindo dois ambientes de coordenação (PARK; PARK, 2016; PARK, 2015; WANG *et al.*, 2018b).



**Figura 2. 2:** Célula unitária do  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  ( $a=5.42 \text{ \AA}$ ,  $b=38.62 \text{ \AA}$ ,  $c=5.53 \text{ \AA}$ ) (BEVAN *et al.*, 1990). Fonte: Software Vesta ®.

Os oxifluoretos combinam vantagens dos óxidos e dos fluoretos, podendo apresentar melhor estabilidade química e térmica que os fluoretos e menor energia de fônons que os materiais óxidos, tornando-se assim bons candidatos para serem

usados como matrizes para terra-raras (MA *et al.*, 2011a; RAKOV *et al.*, 2013). Além disso, o raio do íon  $Y^{3+}$  é semelhante ao raio iônico da maioria dos lantanídeos.

A variedade de aplicações do V-YOF é vasta. O  $Y_7O_6F_9$  mostra ser uma matriz promissora para aplicações em bio-imagem e células fotovoltaicas, a depender do seu tamanho de partícula (WANG *et al.*, 2019a). Uma outra aplicação para o oxifluoreto de ítrio é a sua utilização para melhorar a eficiência de células solares, quando dopado e co-dopado com  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , respectivamente (WANG *et al.*, 2018a).

Apesar de ainda pouco estudado, o oxifluoreto de ítrio Vernier já foi sintetizado por algumas rotas na produção de fluoretos como: hidrotérmico convencional (LI *et al.*, 2015), reação de estado sólido assistida por fluxo (PARK; PARK, 2016; PARK, 2015; YANG; KIM; PARK, 2016) e co-precipitação (MA *et al.*, 2011b; WANG *et al.*, 2018b). Outras, são menos convencionais, como o método hidrotérmico assistido por líquido iônico (ZHAO *et al.*, 2018).

### 2.3 Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas

Muitas rotas de síntese são utilizadas na produção de materiais, sendo algumas delas bem estabelecidas na literatura, como síntese do estado sólido, sol-gel convencional, co-precipitação, hidrotermal convencional entre outras. A procura por desenvolvimento de novos materiais, a partir de novas rotas de síntese que possam ter menor gasto energético tem tido um maior foco nos últimos anos, tornando assim, algumas rotas obsoletas (BAIG *et al.*, 2021).

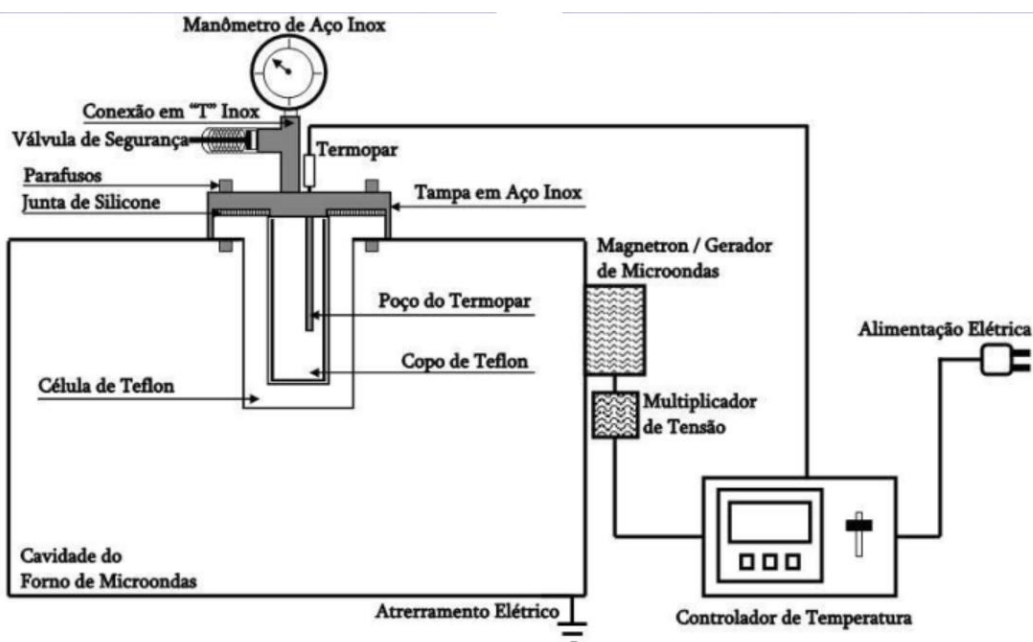
O método hidrotérmico convencional é bastante utilizado e é baseado na reação de precursores em soluções aquosas a altas temperaturas e pressões. Esse processo geralmente é realizado em um recipiente fechado, explorando estas condições extremas, para promover a formação de compostos inorgânicos (YANG; PARK, 2019). Entretanto, o aquecimento da solução neste método se dá por condução térmica, o que faz com que se tenha um grande gradiente de temperatura em toda a solução na célula reacional. Por conta deste gradiente, o tempo de síntese acaba tornando-se longo, ajudando no crescimento de tamanho de partículas e sendo pouco energético (ZITO; ORLANDI; VOLANTI, 2018).

Apresentado pela primeira vez por Komarneni e colaboradores no ano de 1992 para produção de óxidos como  $TiO_2$  e  $BaTiO_3$ , o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MAH – *Microwave-Assisted Hydrothermal*) surge como recurso para

aumentar a cinética das reações (KOMARNENI; ROY; LI, 1992). A adição da irradiação por micro-ondas ao processo hidrotérmico acelera a taxa de aquecimento, aumentando a eficiência da transferência de calor para a solução, reduzindo o tempo de síntese de horas para minutos. O gradiente térmico é diminuído, conseguindo assim condições de síntese mais controladas (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

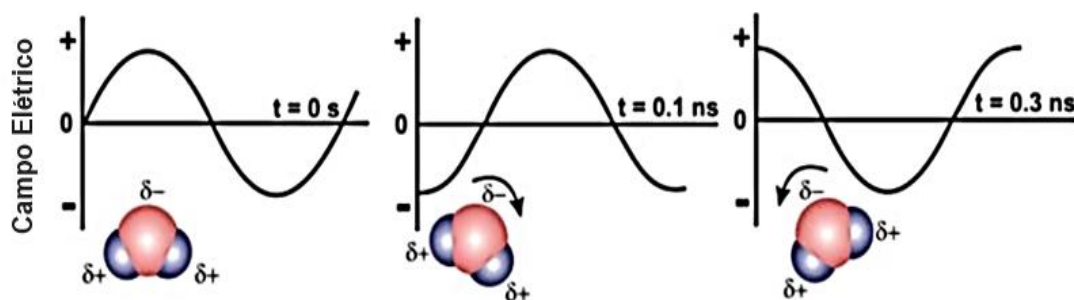
As micro-ondas fazem parte do espectro eletromagnético, e estão entre a radiação infravermelha e as ondas de rádio. Com comprimentos de onda entre 1 mm e 1 m, sendo o mais utilizado o tamanho de 12,25 cm, correspondente à frequência de 2,45 GHz, onde esta é usada nos equipamentos eletrodomésticos (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010; MOREIRA *et al.*, 2008).

Patenteado sob número PI-0801233-4 no Brasil, a síntese é adaptada com um micro-ondas doméstico para produção óxidos de alumínio e cobalto, combinando os princípios da síntese hidrotérmica convencional com a irradiação das micro-ondas. A Figura 2.3 ilustra todo o aparato adaptado para a síntese (PASKOCIMAS *et al.*, 2009).



**Figura 2. 3:** Forno micro-ondas doméstico adaptado para síntese hidrotérmica. Fonte: (LILGE, 2017).

O principal mecanismo de aquecimento por micro-ondas ocorre pelo fato de o solvente absorver a energia irradiada, convertendo-a em calor. Como as moléculas de água são polares, estas tentam se alinhar constantemente ao campo elétrico presente na radiação, fazendo com que haja uma rotação e posterior atrito entre as moléculas (Figura 2.4) (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010; MOREIRA *et al.*, 2008).



**Figura 2. 4:** Mecanismo de aquecimento por micro-ondas da molécula de água. Fonte: Adaptado de (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

Considerado com um método de síntese mais sustentável, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas representa uma ferramenta poderosa na produção de materiais, possibilitando a síntese eficiente e controlada de uma variedade de compostos nanoestruturados e funcionais.

## 2.4 Termômetros luminescentes

A temperatura é um fator muito considerável, representando o parâmetro termodinâmico mais importante, sendo crucial a sua medição nas mais diversas áreas da ciência e tecnologia, como física, química, biologia. Com o avanço da nanotecnologia, técnicas de termometria convencionais tornaram-se obsoletas e falhas quando aplicadas às áreas citadas acima, já que a precisão e a capacidade de realizar medidas em ambientes reduzidos com mudanças sutis de temperatura requerem técnicas que sejam compatíveis com os desafios apresentados pela escala nanométrica (BRITES *et al.*, 2023). A termometria luminescente surge, então, como um artifício para esse obstáculo, fundamentando-se na relação entre a temperatura e a luminescência (JAQUE; VETRONE, 2012).

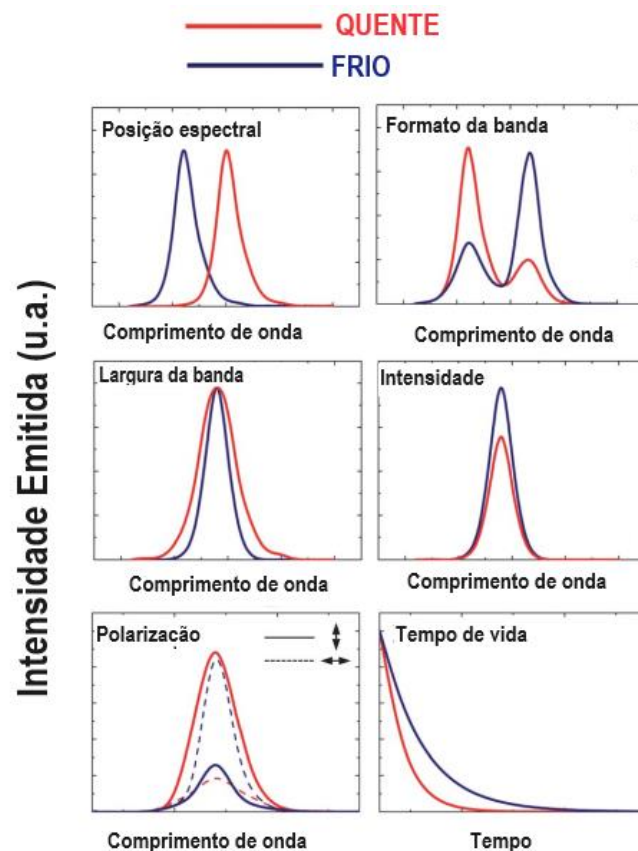
A utilização dos sensores ópticos de temperatura é abrangente e utilizada em várias áreas. Na área de biomedicina encontramos imageamento em tempo real *in vivo* (ROCHA *et al.*, 2014a), terapia fototérmica por meio de hipertermia, diatermia, terapia termomagnética (JAQUE *et al.*, 2014). Outra aplicação é a utilização de tecnologia visual para medição de temperatura, baseada na mudança de cores: um dispositivo termocrômico (HAN *et al.*, 2022).

Assim como a grande variedade de aplicações, há uma grande diversidade de tipos de sensores, como compostos orgânicos, materiais dopados com íons

lantânídeos ou metais de transição, em escala submicrométrica, *Quantum Dots* (QD), entre outros (DEL ROSAL *et al.*, 2017).

Ao modificar a temperatura, observa-se alterações no espectro de emissão, possibilitando explorar fenômenos de detecção e medição de particularidades físicas, químicas, biológicas (JAQUE; VETRONE, 2012). Com base na relação entre temperatura e a luminescência, é possível explorar propriedades para alcançar uma detecção térmica por meio da análise espacial e espectral da luz emitida pelo objeto a ser irradiado (BRITES *et al.*, 2023).

Há uma classificação baseada no parâmetro luminescente modificado e pelo qual a leitura térmica é feita. São seis parâmetros que podem sofrer modificação com a temperatura: intensidade, tempo de vida, formato da banda, posição espectral, largura de banda e polarização. A Figura 2.5 ilustra um exemplo que evidencia como os parâmetros luminescentes se modificam com o efeito da mudança de temperatura (JAQUE; VETRONE, 2012).



**Figura 2. 5:** Representação dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura em parâmetros luminescentes. Fonte: Adaptado de (JAQUE; VETRONE, 2012).



### 2.4.1 Razão de Intensidade de Luminescência (RIL)

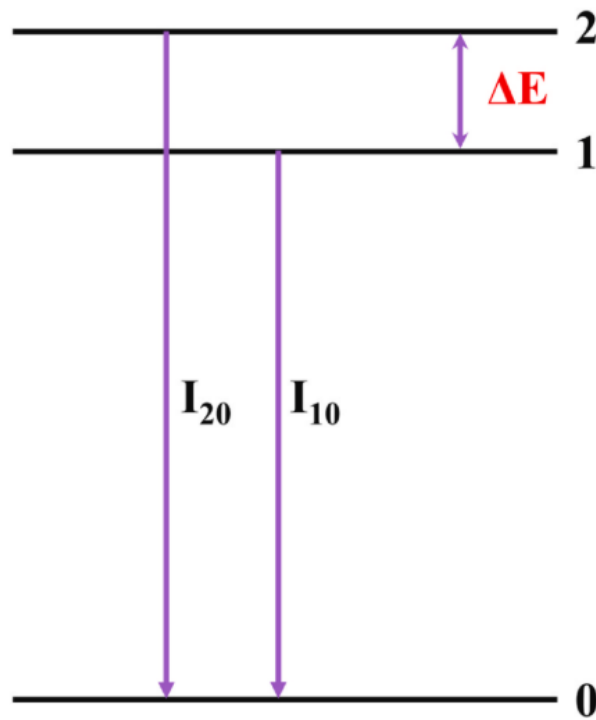
A Razão de Intensidade de Luminescência (RIL) é uma metodologia utilizada para analisar o comportamento da intensidade da luz emitida por um material luminescente em diferentes temperaturas, onde este é dopado principalmente por íons lantanídeos.

A intensidade de luminescência de íons dopados em um material específico está intrinsecamente relacionada a diversos parâmetros como níveis de energia, dimensões do material, a matriz em si e seu campo cristalino, comprimento de onda de excitação, entre outros. Variações na intensidade luminescente influenciadas pela temperatura, geralmente surgem da dependência das taxas não-radiativas dos níveis de energia de interesse. Desta forma, ao medir a intensidade de luminescência de um determinado nível, a temperatura pode ser aferida. Contudo, é crucial destacar que quaisquer flutuações no sistema de excitação e coleta de dados podem conduzir a interpretações equivocadas. Diante disto, uma abordagem para mitigar potenciais problemas nas medidas de intensidade de luminescência, consiste em coletar dados de dois níveis diferentes, ambos sensíveis à temperatura, empregando técnicas raciométricas (WADE; COLLINS; BAXTER, 2003; WANG *et al.*, 2022).

Considerando dois estados de energia excitados de íons lantanídeos suficientemente próximos entre si, de modo que haja um quase equilíbrio térmico, com uma diferença entre 200 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  entre estes, podem-se considerar que os níveis estejam termicamente acoplados. Essa diferença de energia permite a promoção de elétrons de um estado de energia inferior para um estado de energia superior, a partir de energia térmica (Figura 2.6). Os dois estados então são acessíveis ao mesmo conjunto populacional, que é regido pela distribuição de Boltzmann Equação 2.1 (DRAMICANIN, 2018).

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp \left[ -\frac{\Delta E}{K_B T} \right], \quad (2.1)$$

Onde  $N_2$  e  $N_1$  correspondem às densidades de população dos níveis superior e inferior, respectivamente,  $\Delta E$  é a diferença energética entre os níveis,  $T$  é a temperatura e  $K_B$  é a constante de Boltzmann.



**Figura 2. 6:** Diagrama de níveis de energia simplificado, baseado na metodologia RIL para níveis termicamente acoplados. Fonte: (WANG *et al.*, 2022).

Reforçando que a população de cada nível é proporcional à intensidade de luminescência do pico relacionado temos então que a razão de intensidade de luminescência das emissões dos estados excitados superior ( $I_2$ ) e inferior ( $I_1$ ), temos a Equação (2.2):

$$RIL(T) = \frac{I_2}{I_1} = \frac{g_2 A_2 h \nu_2}{g_1 A_1 h \nu_1} = B \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta E}{k_B T} \right], \quad \text{com } B = \frac{g_2 A_2 h \nu_2}{g_1 A_1 h \nu_1} \quad (2.2)$$

onde  $h$  é a constante de Plank,  $g$  é a degenerescência do nível excitado e  $A$  é a probabilidade de emissão radiativa e  $\nu$  é a frequência da emissão (DRAMICANIN, 2018).

A Razão de Intensidade de Luminescência representa uma ferramenta analítica robusta que desempenha um papel essencial em uma variedade de aplicações científicas, como em biossensores luminescentes para avaliações de bioimagem em tempo real (ROCHA *et al.*, 2014a), sensores térmicos (GODERSKI *et al.*, 2020), sensores de gás (LI *et al.*, 2020), entre outros.

### 2.4.2 Subníveis Stark

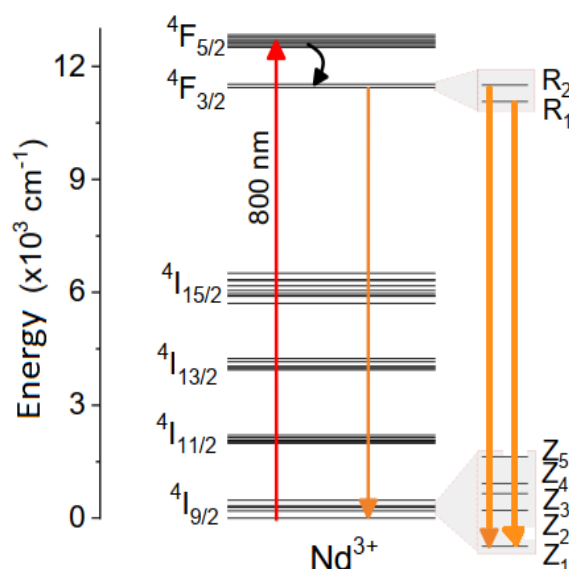
Os subníveis Stark referem-se a um fenômeno observado na estrutura de níveis de energia de átomos ou íons em campos elétricos externos. O termo "Stark" é uma homenagem ao físico alemão Johannes Stark, que recebeu o Prêmio Nobel de Física por suas contribuições ao entendimento desse efeito.

Os íons de terras raras, quando incorporados em diversas matrizes, despertam interesse devido à sua diversidade de aplicações. A configuração da linha espectral de um íon específico resulta da subestrutura energética dos níveis envolvidos, das regras de seleção aplicáveis às transições e de fatores externos que influenciam essas transições, como as transições assistidas por fônons (STEINKEMPER *et al.*, 2013).

Tipicamente, a cada nível de energia discreto de um íon de terra rara é associada a identificação  $^{2S+1}L_J$ , em que S, L e J denotam os números quânticos de spin, momento angular orbital e momento angular total, respectivamente. Nas transições ópticas de íons terra rara, a configuração dos níveis de energia e, por conseguinte, a forma da linha espectral são predominantemente influenciadas pelo desdobramento Stark. Esse desdobramento é resultante do efeito Stark, e descreve o deslocamento e a fragmentação das linhas espectrais devido à presença de um campo elétrico externo (MONDAL; RAI, 2020; RAI, 2007). Cada nível de energia se divide de acordo com o teorema de Krammer, que diz que cada nível de energia  $i$ , se divide em um número máximo  $S_{i,max}$  de níveis Stark (Equação 2.3), onde:

$$S_{i,max} = \begin{cases} \frac{2J+1}{2}, & \text{para número ímpar de elétrons} \\ 2J + 1, & \text{para número par de elétrons} \end{cases} \quad (2.3)$$

Onde J é o número quântico que representa o momento angular total, referente ao estado quântico da transição eletrônica considerada (STEINKEMPER *et al.*, 2013). A Figura 2.7 ilustra o desdobramento Stark para níveis de energia do íon neodímio na matriz de YF<sub>3</sub>.



**Figura 2. 7:** Representação do diagrama de níveis de energia do  $\text{Nd}^{3+}$  na matriz do  $\text{YF}_3$ , e o desdobramento Stark do nível excitado  $^4\text{F}_{3/2}$  e do nível fundamental  $^4\text{I}_{9/2}$ . Fonte: Adaptado de (LAIA *et al.*, 2020b).

## 2.5 Termômetros luminescentes sem contato para sistemas biológicos

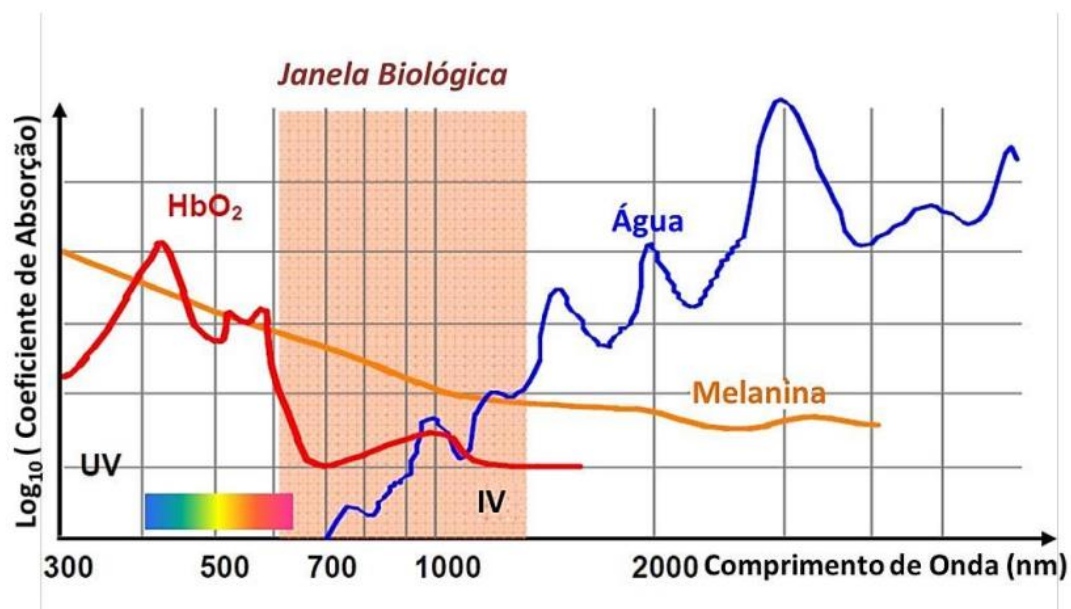
Desde a criação do termoscópio por Galileu, houve avanços significativos no desenvolvimento de novos sensores de temperatura. Geralmente, a medição de temperatura é realizada através de dispositivos invasivos que exigem contato físico direto com o corpo para obter a leitura desejada. A partir de tais restrições, a busca pelo desenvolvimento de termômetros sem contato com resolução em escalas submicrométricas tornou-se imprescindível (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019).

Termômetros luminescentes sem contato para sistemas biológicos são instrumentos que utilizam a luminescência, ou a emissão de luz, para medir a temperatura de um objeto ou ambiente, sem a necessidade de contato direto. Esses termômetros são especialmente úteis em aplicações que envolvem sistemas biológicos, onde a precisão e a não invasividade são essenciais (ROCHA *et al.*, 2016).

Alguns critérios são exigidos para aplicação de termômetros luminescentes em sistemas biológicos. Um deles é obrigatoriamente operar dentro das janelas biológicas. Essas são divididas em 3: a primeira janela biológica compreende de 650 a 950 nm; a segunda janela biológica está numa faixa de 1000 a 1350 nm; e a terceira

janela biológica tem uma faixa de 1500 a 1800 nm. A janela biológica é o termo dado à região espectral onde água, hemoglobina e melanina possuem baixo coeficiente de absorção, com baixo espalhamento de luz (Figura 2.8) (VIERA VALENCIA; GARCIA GIRALDO, 2019).

Além de operar dentro das janelas biológicas, o potencial sensor deve apresentar alta intensidade de emissão com baixa potência de excitação. Isso é necessário para evitar danos aos tecidos e órgãos. Além disso, apresentar baixa toxicidade, para que não se comprometa a integridade das células saudáveis (ROCHA *et al.*, 2014b).



**Figura 2. 8:** Coeficiente de absorção para tecidos humanos. Fonte: (LAIA, 2021).

O tamanho da partícula a ser inserida também é algo a ser analisado. O tamanho máximo permitido para tecidos e órgãos é 10  $\mu\text{m}$  (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019; NEXHA *et al.*, 2021). Combinando essas características é possível obter um sensor óptico de temperatura que possa ser aplicado na área biológica.

### 3 METODOLOGIA

---

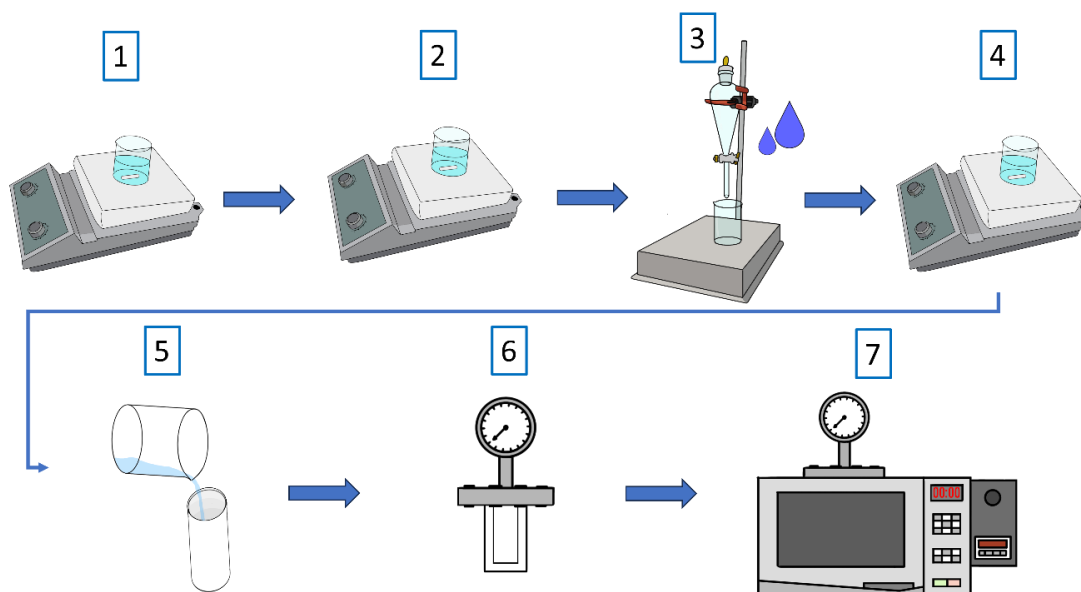
Neste capítulo será abordada a metodologia utilizada para síntese dos materiais, bem como as técnicas de caracterização utilizadas para investigação das propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos compostos Fluoreto de ítrio ( $\text{YF}_3$ ) e Oxifluoreto de ítrio fase Vernier ( $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ ).

#### 3.1 Síntese das amostras

##### 3.1.1 Fluoreto de Ítrio ( $\text{YF}_3$ )

As partículas policristalinas de  $\text{YF}_3$  foram produzidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, descrito com mais detalhes na seção 2.3. O processo de síntese está ilustrado na Figura 3.1. Os reagentes de partida utilizados foram  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Alfa Aesar*, 99,9%) para fonte de ítrio, e  $\text{NH}_4\text{F}$  (*Neon*, 99,9%) para fonte de flúor. As massas de ambos os reagentes foram pesadas de acordo com proporções estequiométricas e dissolvidos em água deionizada, com o intuito de menor contaminação possível através de sais iônicos presentes na água destilada. Para as amostras dopadas, foi utilizado 1mol% de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Sigma-Aldrich*, 99,9%) em substituição ao nitrato de ítrio. Após a dissolução em água deionizada, as soluções fontes de  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{F}^-$ , e  $(\text{Y}^{3+} + \text{Nd}^{3+})$  e  $\text{F}^-$ , foram homogeneizadas por 60 minutos, separadamente, com auxílio de um agitador magnético (etapas 1 e 2 da Figura 3.1).

Depois desse processo, a solução fonte de  $\text{F}^-$  foi adicionada em um funil de separação para que seja gotejada lentamente na solução fonte de  $\text{Y}^{3+}$  (ou  $\text{Y}^{3+} + \text{Nd}^{3+}$ ), sob agitação (etapa 3 da Figura 3.1). Finalizado o gotejamento, a solução precursora foi deixada por mais 30 minutos em agitação magnética para homogeneização (etapa 4 da Figura 3.1). Consequentemente, colocada em um copo de politetrafluoretileno (PTFE) (etapa 5 da Figura 3.1) que, por conseguinte, foi acoplado em uma célula reacional (etapa 6 da Figura 3.1), selada e encaixada em um forno micro-ondas adaptado para síntese hidrotérmica (etapa 7 da Figura 3.1), sob potência máxima de 800W e frequência de 2.45GHz.



**Figura 3. 1:** Esquema da síntese das amostras. Etapas (1) e (2) Processo de dissolução dos íons precursores ( $Y^{3+}$  e  $F^-$ ); Etapa (3) Gotejamento da solução fonte de  $F^-$  na solução fonte de  $Y^{3+}$ ; Etapa (4) Homogeneização da solução precursora final; Etapa (5) Preenchimento do copo de politetrafluoretileno; Etapa (6) Célula reacional montada; Etapa (7) Reação hidrotérmica em um forno micro-ondas adaptado para a síntese. Fonte: Ilustrações criadas por @jpcratorr.

A temperatura foi configurada com uma rampa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , partindo da  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 60 minutos. O volume da solução deve atingir 90% da capacidade de volume do copo de PTFE, sendo 100 mL, gerando dentro da célula reacional uma pressão de  $4\text{ kgf}/\text{cm}^2$ , medido com o manômetro que é acoplado à célula reacional. Finalizada a reação, o equipamento resfria naturalmente até atingir temperatura ambiente. A autoclave é então aberta, o copo reacional retirado e o precipitado lavado com água deionizada e centrifugado por 10 minutos a 4000 rpm até que o pH da solução fique neutro (pH 7). A amostra então foi colocada em estufa por  $90^{\circ}\text{C}$  para secagem, que resulta em um pó branco no qual as devidas caracterizações foram realizadas.



**Figura 3. 2:** Forno micro-ondas adaptado para o método hidrotérmico utilizado para a síntese das amostras, no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM-UFS). Fonte: arquivo pessoal.

### 3.1.1 Oxifluoreto de Ítrio ( $Y_2O_3F_9$ )

Para a obtenção do composto oxifluoreto de ítrio, todo o processo acima descrito para o fluoreto de ítrio foi repetido, incluindo sua estequiometria e dopagem de 1mol% de Nd. Entretanto, após a secagem na estufa e obtenção do pó branco, este é submetido a um novo ciclo térmico. O pó é homogeneizado com auxílio do almofariz de ágata, colocado em um cadinho de alumina, e em seguida, posto em um forno tipo mufla de atmosfera aberta. Testes preliminares foram realizados variando a temperatura em 400 e 600°C durante um patamar de 2h. O forno é resfriado naturalmente até atingir temperatura ambiente e o pó então é retirado, homogeneizado em almofariz de ágata, e submetido às caracterizações propostas. Após a caracterização estrutural prévia (Difração de raios X), a temperatura de 600°C foi escolhida e fixada e então, variado o tempo de tratamento térmico por 2, 4, 6 e 8 horas de patamar.



## 3.2 Caracterizações

### 3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica empregada na identificação de fases cristalinas de monocristais e materiais policristalinos (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992). Por possuírem comprimento de onda da mesma ordem de grandeza do espaço entre os átomos de um sólido, os raios X podem ser espalhados pelos átomos formando um padrão de interferência regido pela lei de Bragg (CULLITY; STOCK, 2014):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

A lei de Bragg associa o comprimento de onda ( $\lambda$ ) multiplicado por um número inteiro ( $n$ ), a distância interplanar ( $d_{hkl}$ ), e o ângulo de difração ( $\theta$ ), ou ângulo de Bragg. Por questões operacionais, para a caracterização estrutural e identificação de fases cristalinas, as amostras foram submetidas à difração de raios X em dois difratômetros diferentes. Os equipamentos usados foram Difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM-UFS) e um Difratômetro Panalytical EMPYREAN, situado no Departamento de Física da UFS, Campus Itabaiana), ambos com geometria Bragg-Brentano, usando radiação  $K\alpha$  do cobre. Cabe ressaltar que, para efeito de comparação, todos os padrões de difração obtidos experimentalmente foram normalizados. A análise qualitativa foi feita por comparação com as fichas cristalográficas nº 26595 para o  $YF_3$  e nº 68951 para o V-YOF, ambas extraídas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), acessado via Periódicos CAPES, no portal BDEC (Bases de Estruturas Cristalinas).

### 3.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)

A Espectroscopia de Fotoelétrons por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica de superfície que segue o princípio do efeito fotoelétrico. A energia de um fóton de raio X, ao arrancar um elétron do nível de caroço, é liberada em forma de energia cinética ( $E_k$ ) (JOHN F. MOULDER *et al.*, 1979).

No espectrômetro, a energia cinética ( $E_k$ ) de cada elétron coletado é medida, podendo obter a energia de ligação ( $E_b$ ) dos íons utilizando da seguinte equação:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (3.2)$$

Onde  $w$  é a função trabalho específica de cada espectrômetro (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).

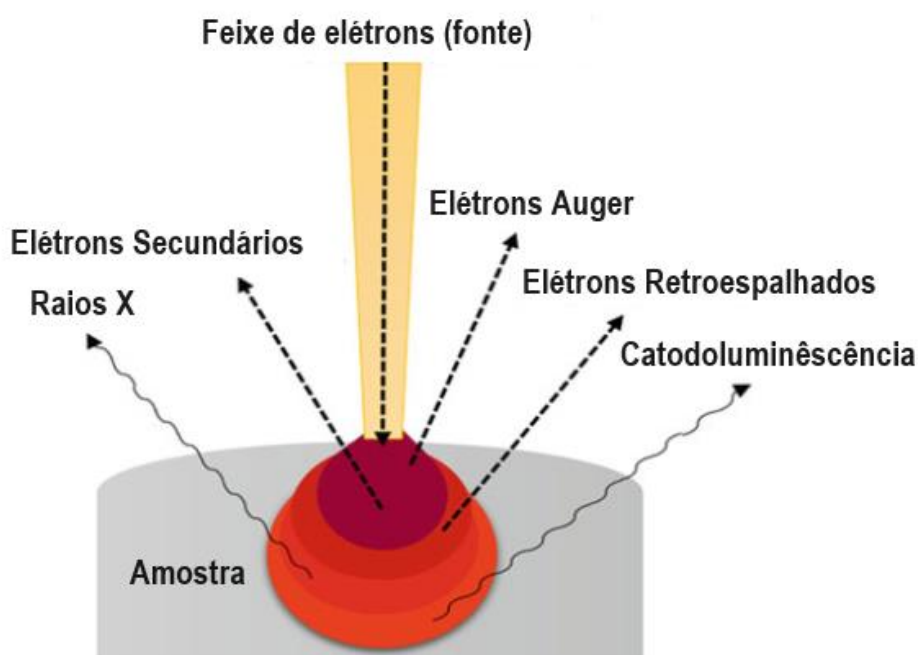
A partir de análises de XPS foi possível realizar uma investigação química detalhada das amostras, que possuem a tendência de contaminação por grupos hidroxilas e íons  $O^-$  durante o processo de síntese. As medidas de XPS foram realizadas na infraestrutura do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), sob as propostas #20220093 e #20220602. Foi usado um espectrômetro *Thermo Scientific*, modelo K-alpha, com fonte monocromática de radiação da banda  $K\alpha$  do Alumínio. O espectro geral, também chamado de *survey*, foi obtido em um intervalo de 0 a 1200 eV, com resolução de 1,0 eV. Para uma análise mais específica dos elementos, espectros com 0,1 eV de resolução, chamados de espectros de alta resolução foram coletados para as regiões espectrais correspondentes às energias do orbital 1s do oxigênio, orbital 3d do ítrio e orbital 1s do flúor. Para análise e interpretação dos dados obtidos foi utilizado o software Thermo Advantage (versão 5.9931). Além da porcentagem atômica obtida na medida, o software permite observar os espectros gerados. A partir desses, podemos fazer as devidas decomposições das curvas superpostas, e observar, a partir do valor da energia de ligação de cada curva, a que elemento se refere (ANDRADE, 2016).

### 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica usada em análises microestruturais, na qual são originadas imagens que fornecem informações sobre morfologia e organização de partículas com tamanhos de ordem nanométrica (EGERTON, 2005).

A formação da imagem se dá a partir da interação Coulombiana do feixe de elétrons com a superfície da amostra. Essa interação gera uma variedade de sinais, como elétrons secundários (SEs), elétrons retroespalhados (BSEs), raios X

característicos, elétrons Auger (Figura 3.3). Os sinais mais usados para criação de imagens são os elétrons secundários e retroespalhados. Entretanto, os elétrons secundários são mais utilizados para visualização de morfologia e topografia, enquanto os elétrons retroespalhados são usados para contraste de uma amostra com composições multifásicas. Também é possível obter um mapa de composição da amostra em estudo a partir do sinal de raios X característicos (ECHLIN, 2009; SHARMA *et al.*, 2018).



**Figura 3. 3:** Sinais emitidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra submetida ao MEV.  
Fonte: Adaptado de (SHARMA *et al.*, 2018).

A preparação do material a ser analisado seguiu os seguintes passos: os pós obtidos durante a síntese foram dispersos em uma solução de álcool isopropílico, com auxílio de um equipamento de ultrassom de ponta Ultrasonic Processor Cole Parmer, com amplitude de 20% durante um minuto. Em seguida, com auxílio de uma pipeta *Pasteur*, a solução foi depositada em um disco de grafite extremamente liso e polido, preso em um *stub* por meio de fita de carbono. Como os compostos estudados são isolantes, após a evaporação do álcool, os discos de grafite foram recobertos superficialmente com um filme fino de ouro, para evitar o acúmulo de elétrons na superfície da amostra. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio JEOL (JSM-6510LV), situado no Centro Multiusuário de Nanotecnologia, na Universidade Federal de Sergipe (CMNano-UFS).

### 3.2.5. Absorção Óptica (AO)

Sólidos ao serem irradiados por um feixe de radiação eletromagnética, causam uma atenuação do sinal, causando uma perda parcial da intensidade inicial do feixe. Materiais contendo defeitos, que são considerados centros opticamente ativos, absorvem fótons ao serem irradiados por um feixe de radiação eletromagnética, podendo criar níveis eletrônicos situados na chamada banda proibida. A transição entre esses níveis, então, gera um espectro com uma ou mais bandas de absorção. Desta forma, é possível associar e identificar defeitos de acordo com o espectro obtido (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).

Para materiais opacos a luz, nos quais a passagem de luz é vedada, é possível relacionar a absorção óptica de um material com a sua reflectância através da técnica de reflectância difusa. Na reflectância difusa, a luz incidente penetra a camada superficial do sólido em estudo, a radiação é espalhada em todas as direções e um espectro de reflectância, que depende da composição da amostra, é então coletado (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).

Neste trabalho, a técnica de reflectância difusa foi usada com o intuito de investigar a absorção óptica dos compostos sintetizados dopados com neodímio. Para realização das medidas foi montado um arranjo experimental com uma esfera integradora modelo ISP-REF da Ocean Optics com uma lâmpada halógena e uma lâmpada de deutério modelo Micropac DH-2000, com faixa espectral entre 200 e 1000 nm. A luz refletida na esfera integradora foi coletada por uma fibra óptica conectada a um espectrômetro Ocean Optics, modelo HR 2000. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente.

É feita a contagem de escuro (ausência de luz/sinal) vedando-se a entrada de luz da fibra óptica. Para que absorbância obtida seja somente a do material analisado, e é feita uma medida com uma amostra referência. Para este fim foi utilizado o Sulfato de Bário ( $\text{BaSO}_4$ ), que apresenta um reflectância praticamente constante e muito próxima de 100% na região estudada. A amostra é então depositada em uma cavidade de uma lâmina de alumínio, de forma uniforme, ficando na mesma altura da lâmina e então, posta sob a esfera integradora.

A reflexão total, de acordo com o aparato experimental citado acima, é obtida diretamente no software de aquisição de dados e é descrita pela equação 3.3:

$$R = \left( \frac{S - D}{W - D} \right), \quad (3.3)$$

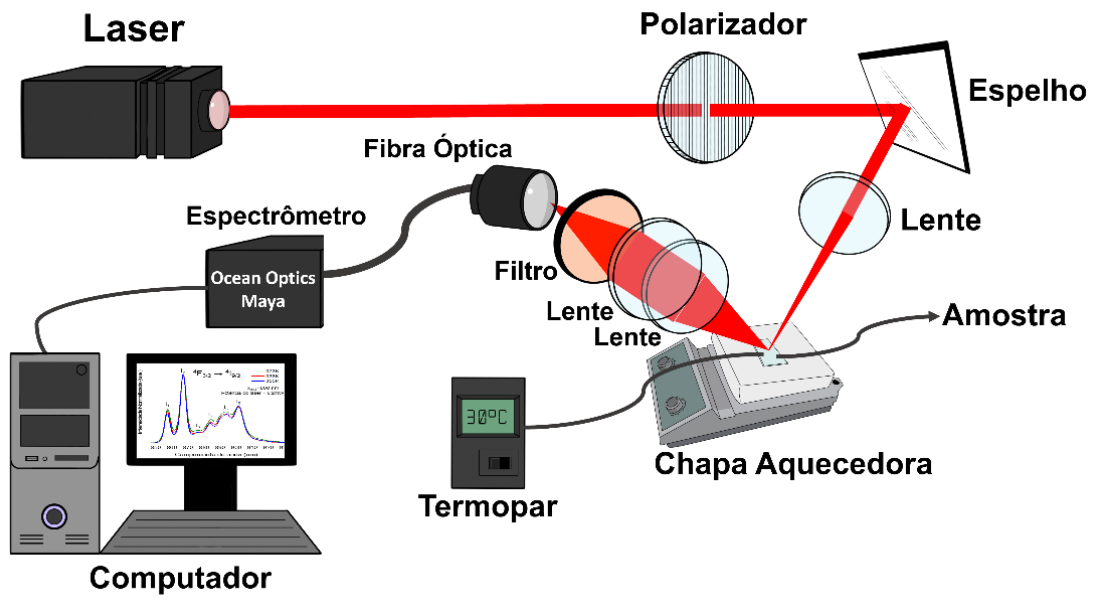
sendo S o espectro obtido da amostra, D corresponde ao espectro da ausência de sinal, e W, o espectro do material de referência (BaSO<sub>4</sub>).

Assumindo que o feixe de luz incidente será absorvido ou refletido, podemos então, relacionar e obter absorvância ( $A_\lambda$ ) a partir da reflectância ( $R_\lambda$ ), de acordo com a lei de Beer-Lambert, em porcentagem, representada pela equação 3.4:

$$A_{\%} = -\log(R) \times 100\% \quad (3.4)$$

#### 3.2.4 Sensoriamento térmico

Para a análise da sensibilidade térmica baseada na luminescência dos compostos dopados com Nd, foi utilizado um laser de diodo, em modo de onda contínua (CW), operando em 800 nm, com potência de 6.2 mW e corrente de 0.6 mA. Para as medidas, os pós foram prensados em um porta-amostra com 3 mm de diâmetro e 1 mm de profundidade. Em seguida, o porta-amostra foi colocado em uma placa aquecedora, com um controle de temperatura, indo de 303 a 373K. A temperatura foi medida com um termopar, posicionado sob a placa do porta amostra. O feixe do laser incidia na superfície da amostra com um ângulo de 60°. A luminescência foi coletada em direção normal à superfície da amostra por uma fibra óptica que está conectada a um espectrômetro Maya (Ocean Optics), depois de passar por uma série de lentes. A luz emitida pela amostra foi filtrada por 2 filtros FGL850 da Thorlabs, com o intuito de eliminar o espalhamento de luz advindo do laser. A Figura 3.4 mostra uma visão de cima do aparato experimental utilizado.



**Figura 3. 4:** Aparato experimental utilizado nas medidas de sensoriamento térmico. Fonte: Ilustrações criadas por @jpcreatorr.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos a partir das caracterizações estruturais, químicas, morfológicas e ópticas, bem como a discussão e comparação com a literatura. Foi investigada a maneira como os parâmetros de síntese, assim como a influência do oxigênio, podem interferir no valor da sensibilidade relativa, parâmetro fundamental para a indicação de um bom termômetro.

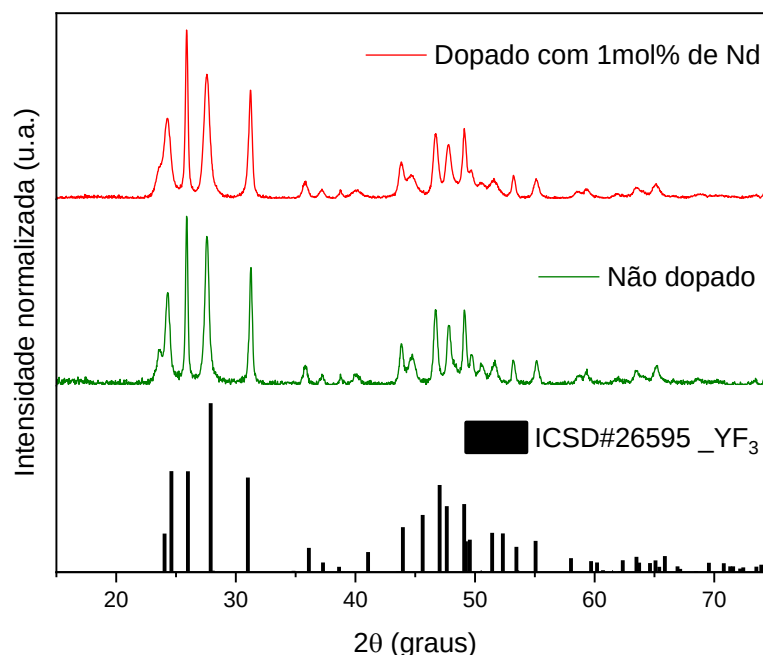
Para uma melhor compreensão dos resultados, este capítulo será dividido em dois subcapítulos: discussão e resultados sobre o fluoreto de ítrio ( $\text{YF}_3$ ) e oxifluoreto de ítrio fase Vernier ( $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ ), ambos aplicados como termômetros luminescentes sem contato.

### 4.1 Fluoreto de Ítrio ( $\text{YF}_3$ )

#### 4.1.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada com o intuito de identificar a formação de fase cristalina do trifluoreto de ítrio ( $\text{YF}_3$ ) não dopado e dopado com 1mol% do íon neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ), a partir do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

A Figura 4.1 apresenta os padrões de difração das amostras produzidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, não-dopadas e dopadas com Nd. É possível observar que os picos estão em acordo com a ficha cristalográfica número 26595 do banco de dados ICSD, que corresponde à estrutura cristalina ortorrômbica, com grupo espacial  $Pnma$  de simetria  $[D_{2h}^{16}]$  (ZHU *et al.*, 2010). Não foram observados picos adicionais, indicando que os parâmetros utilizados foram eficientes na formação da fase cristalina única e, na incorporação do íon neodímio na matriz, mesmo com baixa temperatura (140°C) e baixo tempo de síntese (60 minutos). Além disso, o método hidrotérmico mostra-se uma rota ecoamigável, com parâmetros otimizados e diferentes reagentes de partida daqueles usados na literatura, já que não há o uso de aditivos, como ácidos ou bases.



**Figura 4. 1:** Padrões de difração de  $\text{YF}_3$  não dopada e dopada com 1mol% sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

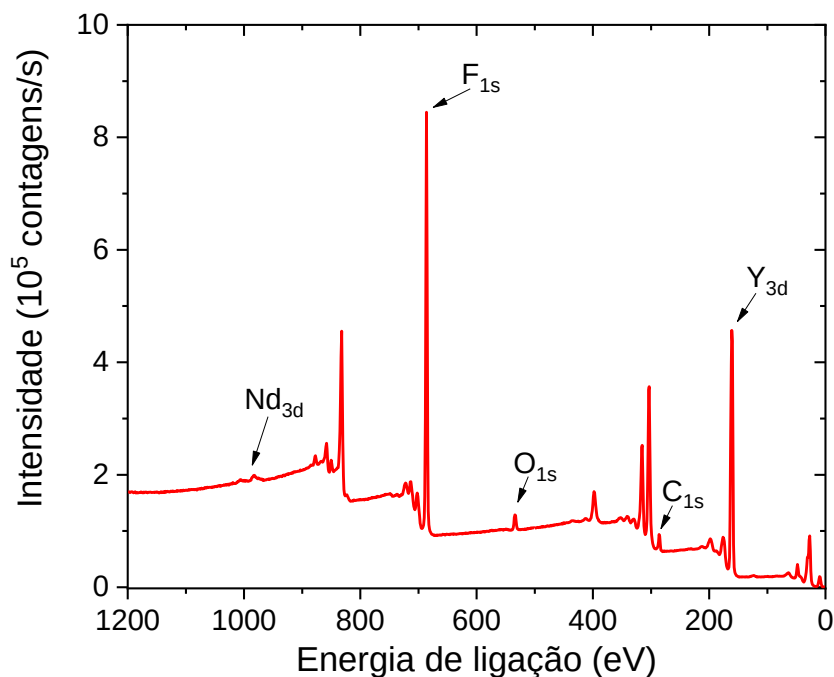
#### 4.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

Para determinar com maior precisão a composição química dos compostos, foi utilizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons por raios X. Além de averiguar a porcentagem de neodímio da amostra dopada, investigamos também a presença de oxigênio, dada a propensão de incorporação deste íon pelos compostos fluoretos, onde ambos não conseguem ser detectados por difração de raios X (DRX).

A Figura 4.2 mostra o chamado espectro *survey* (geral), que indica a presença dos íons flúor (F), oxigênio (O), ítrio (Y) e neodímio (Nd). Outro íon detectado é o carbono (C), que possivelmente vem da fita de carbono utilizada para prender a amostra no suporte, e não da amostra em si (ANDRADE; FERREIRA; VALERIO, 2017). Os picos não identificados no gráfico referem-se à possíveis sinais de elétrons Auger e outros orbitais de elementos. As porcentagens atômicas detectadas foram: 60,2% para o flúor, 34,3% para o ítrio e 0,14% para o neodímio. A incerteza do equipamento para detecção é de 1%. Os valores nominais para Y e F na estrutura padrão do  $\text{YF}_3$  devem ser 25 e 75%, respectivamente. Comparando com os resultados obtidos, é viável afirmar que estes estão em acordo com os valores esperados, sabendo o elemento carbono também é detectado devido ao porta-amostra. É observado na literatura que a presença de oxigênio em materiais fluoretos é maior por



outras rotas, como sol-gel e precipitação, por exemplo (HU *et al.*, 2013; SECU *et al.*, 2019).

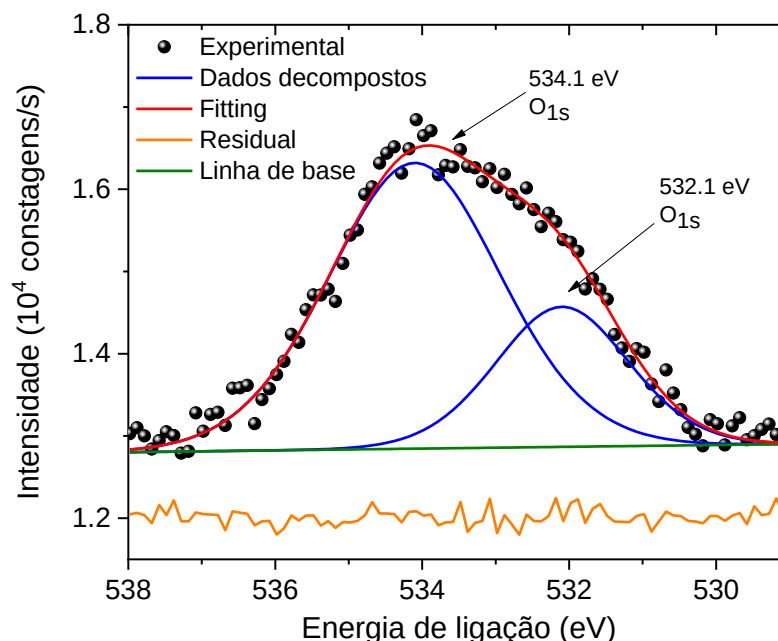


**Figura 4. 2:** Espectro survey XPS do YF<sub>3</sub> dopado com Nd.

Entretanto, para um melhor entendimento da localização do oxigênio e dos demais elementos químicos presentes no composto, foram feitos espectros de alta resolução, a fim de observar com mais precisão as energias de ligação entre os elementos. Na Figura 4.3 temos o espectro de alta resolução para o pico 1s de oxigênio. Percebe-se que esse pico é formado por dois outros picos, onde estes têm seus máximos em 532,1 e 534 eV de energia de ligação. Esses valores são considerados maiores quando comparados com aqueles reportados para materiais baseados em ítrio e oxigênio, nos quais a energia de ligação característica Y-O tem um valor de aproximadamente 529 eV (DHAK *et al.*, 2016; SAEED *et al.*, 2021).

No entanto, o pico com máximo em 532,1 pode ser atribuído às ligações C-O, como explica Andrade e colaboradores. A hipótese é que essa pequena porcentagem de oxigênio é advinda da fita de carbono usada para fixar a amostra no suporte do equipamento, e não estrutural, vindo da amostra em si (ANDRADE; FERREIRA;

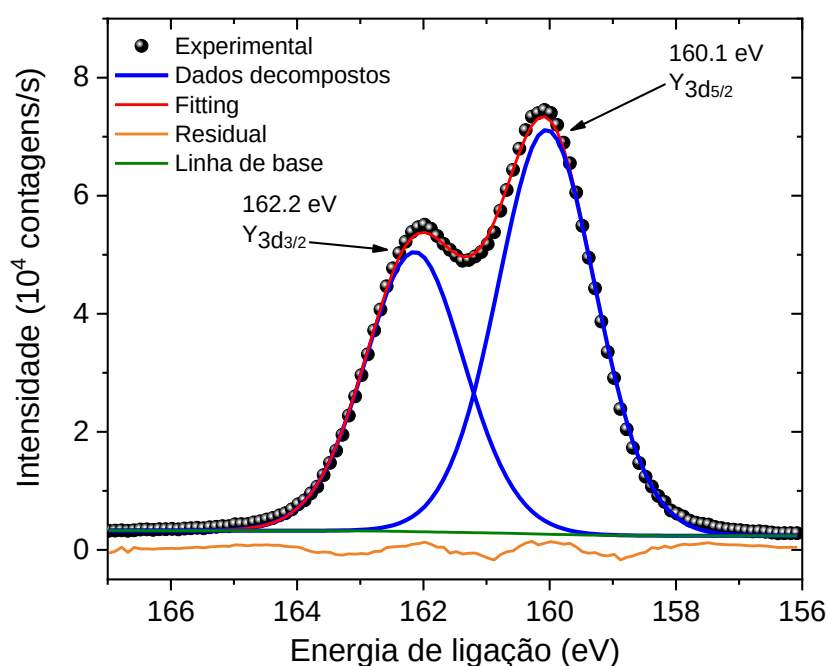
VALERIO, 2017). Já o pico em 534 eV está relacionado à ligação O-F<sub>x</sub>, segundo a tabela de valores da fabricante do equipamento utilizado (ThermoFisher)<sup>1</sup>.



**Figura 4. 3:** Espectro XPS em alta resolução do YF<sub>3</sub>:Nd para o estado 1s do oxigênio.

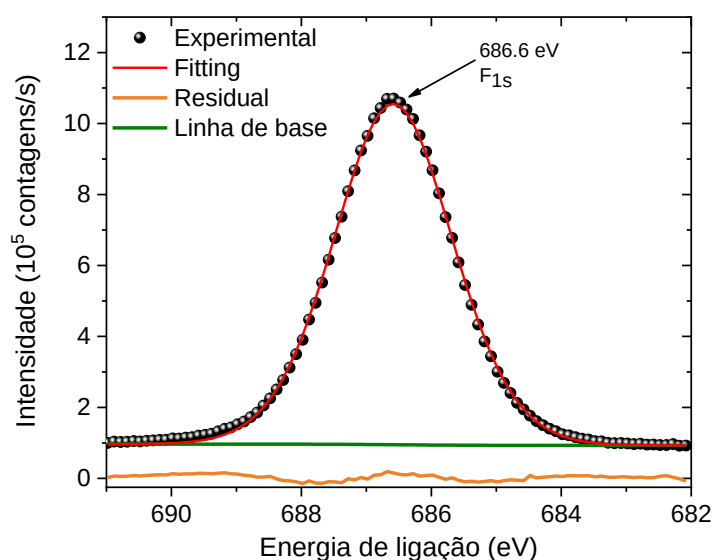
Para observar o comportamento do ítrio, também foi obtido um espectro de alta resolução, ilustrado na Figura 4.4. É possível observar um desdobramento em dois picos, com energias em 160 e 162,1 eV, correspondentes ao duplete spin-orbita 3d<sub>5/2</sub> e 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente. É esperado que essa separação natural aconteça para o espectro de Y<sup>3+</sup>, no qual a diferença de energia entre os picos referentes a estes desdobramentos deve ser de, aproximadamente, 2 eV (JOHN F. MOULDER *et al.*, 1979). Estas energias são correspondentes à típica ligação Y-F, já reportado na literatura (KIRIKOVA *et al.*, 2002). Os valores das energias de ligação Y-F só reforçam o fato de que o teor de oxigênio encontrado não é estrutural, já que não foram encontrados valores de energia de ligação Y-O, que são mais baixas em 2 eV para cada duplete (JEON *et al.*, 2017).

<sup>1</sup> <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/oxygen.html>. Acessado em 21/05/2024.



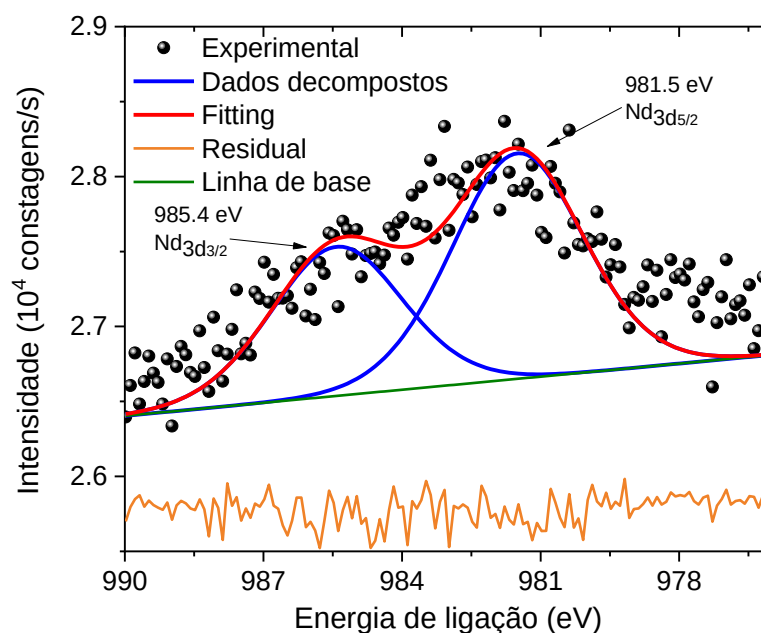
**Figura 4. 4:** Espectro XPS em alta resolução do YF<sub>3</sub>:Nd para o estado 3d do ítrio.

Na Figura 4.5 podemos observar um único pico no espectro, com seu máximo de energia de ligação em aproximadamente 686,6 eV. Este pico XPS corresponde ao nível 1s do flúor (F). E é consistente com o observado na literatura para a matriz de YF<sub>3</sub> (TALIK *et al.*, 2014).



**Figura 4. 5:** Espectro XPS em alta resolução do YF<sub>3</sub>:Nd para o estado 1s do flúor.

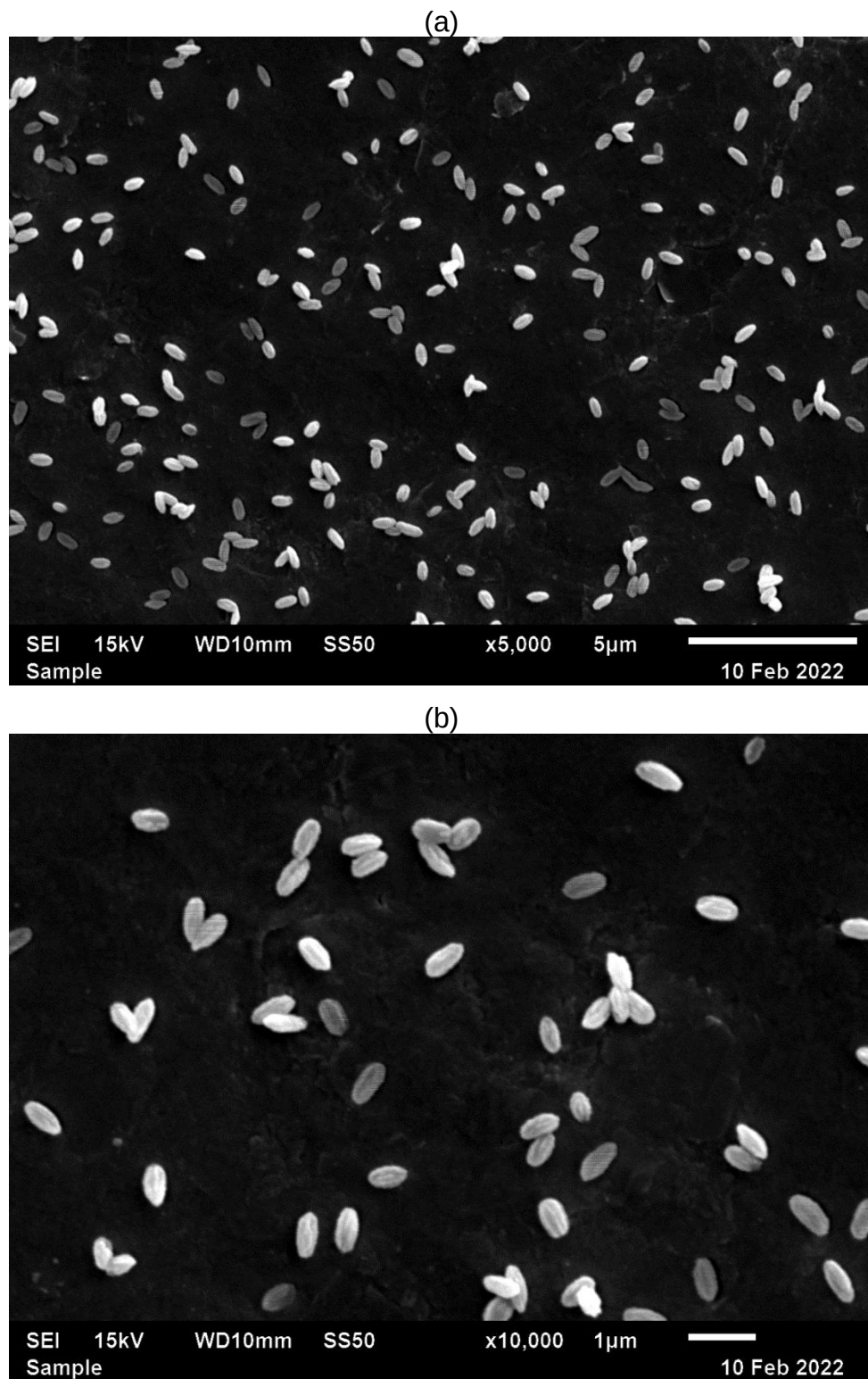
A baixa concentração de Nd utilizada no sítio Y explica o espectro ruidoso observado para o pico Nd 3d, (Figura 4.6). Porém, é possível visualizar um desdobramento de picos associado ao dublete spin-orbita. Um pico relacionado ao estado  $3d_{5/2}$ , com energia de ligação de 981,5 eV, e outro estado  $3d_{3/2}$  com energia em 985,4 eV (JEON *et al.*, 2017).



**Figura 4. 6:** Espectro XPS em alta resolução do YF<sub>3</sub>:Nd para o estado 3d do neodímio.

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

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada com o intuito de averiguar a morfologia e o tamanho das partículas obtidas. Na Figura 4.7 é possível observar, em diferentes magnificações, que as partículas de YF<sub>3</sub> tem formato de bastão e são bem distribuídas, sem a formação de aglomerados.



**Figura 4. 7:** Imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de (a) x5000 e (b) x10000.

As rotas de síntese utilizadas podem influenciar na morfologia. Fatores cruciais para essas mudanças são os parâmetros de síntese e suas variações, como tempo e temperatura de síntese, reagentes de partida utilizados, pH da solução, entre outros (HE *et al.*, 2017).

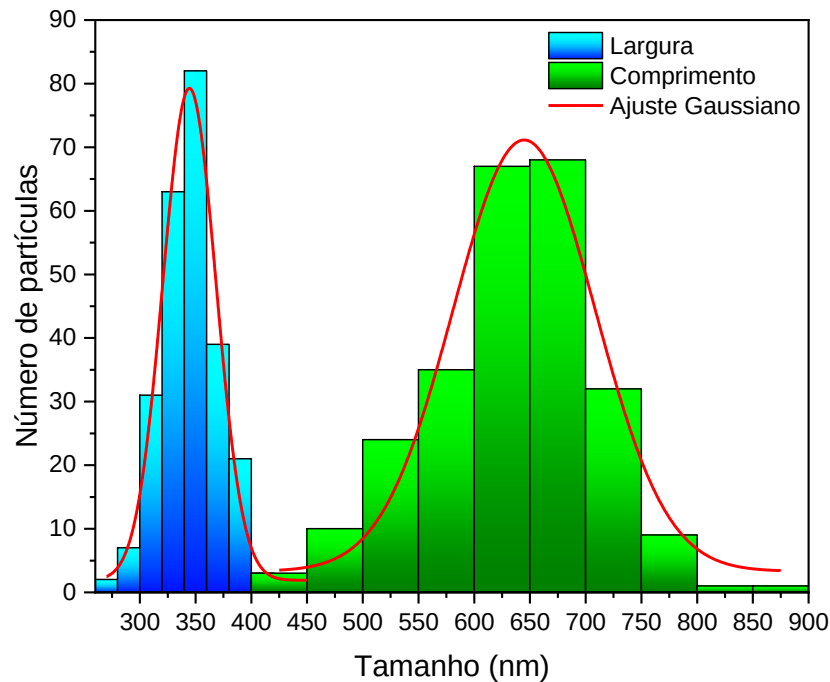
Ao buscar na literatura, foi observado que o formato das partículas de fluoreto de ítrio, usando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas tem uma tendência a ter formato de bastões. Yuan e colaboradores estudaram a variação da morfologia de partículas de  $\text{YF}_3$  dopadas com Eu, com a influência da mudança dos reagentes de partida, tempo e temperatura de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (YUAN *et al.*, 2016). A princípio os autores descrevem a morfologia como bastões que evoluem, com o aumento da temperatura de síntese, para o que eles chamam de “rodas dentadas”. Apesar de os autores a descreverem assim, é possível ver grande semelhança, em seu aspecto geral, com bastões obtidos para as partículas de  $\text{YF}_3$  deste trabalho. A diferença encontrada pode ser apenas uma questão de melhor resolução, já que os autores citados usaram um FEG-SEM, (do inglês, *Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope*) um microscópio eletrônico de varredura que obtém as imagens por emissão de campo, ganhando assim, mais resolução comparado a outras fontes.

Wang e autores usaram a matriz de  $\text{YF}_3$  para dopar com Yb e codopar com Er para emissão no ultravioleta e, apesar não ter uma discussão mais a fundo sobre a morfologia, apenas mencionam que os nanocristais tendem a formar agregados, observa-se um formato semelhante à bastonetes usando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (Figura 4.7) (WANG *et al.*, 2008).

A reprodutibilidade das amostras desempenha um papel fundamental em diversas aplicações, especialmente em sensores ópticos. Isso se deve ao fato de que as propriedades ópticas são extremamente influenciadas por morfologia e tamanho de partícula (GOMES *et al.*, 2018, 2019). Desta forma, para averiguar o tamanho médio das partículas, foi feito um histograma com a distribuição dos tamanhos, obtidos a partir de uma contagem estatística de 250 partículas, bem separadas e distinguíveis de imagens de MEV. As medidas foram feitas para largura e comprimento, considerando que as partículas não possuem formato esférico. Para estimar o tamanho médio das partículas de  $\text{YF}_3$ , foi utilizada uma função gaussiana como ajuste, representada pela Equação 4.1, onde  $\mu$  é a média e  $\sigma$  significa o desvio padrão.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (4.1)$$

A Figura 4.8 mostra o histograma para a distribuição do tamanho de partículas, com valores obtidos de  $644 \pm 127$  e  $344 \pm 47$  nm para comprimento e largura, respectivamente.



**Figura 4. 8:** Histograma da distribuição do tamanho de partículas de  $\text{YF}_3$ , com o ajuste de uma função gaussiana. (Eq. 4.1)

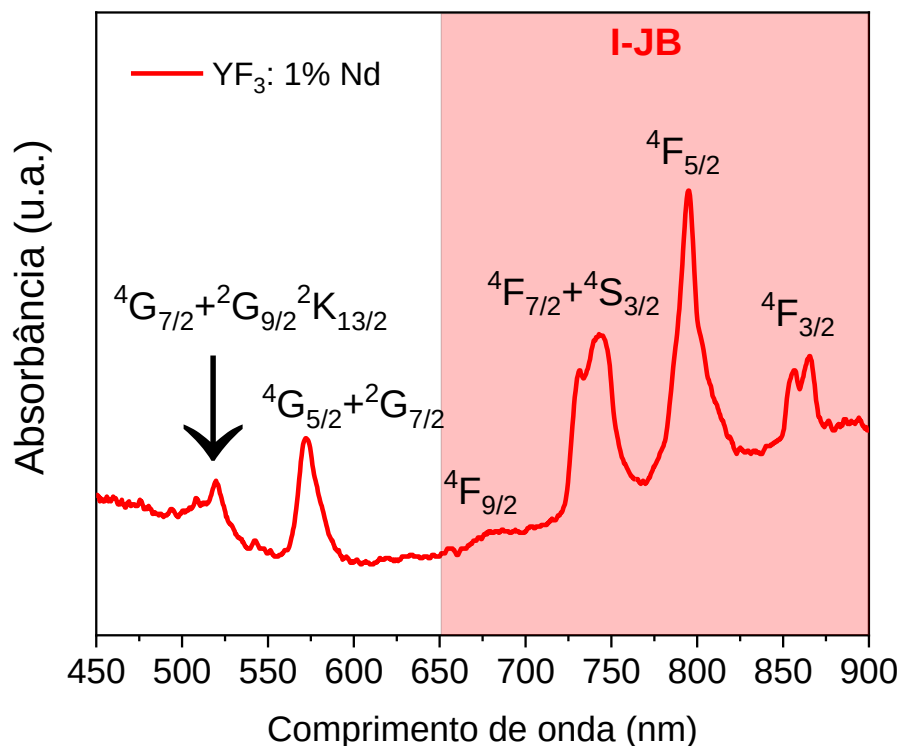
#### 4.1.3 Absorção Óptica (AO)

A fim de constatar as bandas de absorção do neodímio na matriz do  $\text{YF}_3$ , utilizou-se da absorção óptica, a partir da técnica de reflectância difusa. O espectro de absorção mostra transições típicas do neodímio, do estado fundamental  $^4I_{9/2}$  para os estados excitados com configuração eletrônica  $4f^3$  (GOMES *et al.*, 2019; TAN *et al.*, 2009).

O escopo deste estudo está concentrado em aplicação como sensores ópticos luminescentes, sendo idealizados para operar na primeira janela biológica. Nesse contexto, a atenção foi voltada às bandas de absorção situadas nesse intervalo, conforme indicado em vermelho na Figura 4.9. A primeira janela biológica abrange o

intervalo de 650-950nm, região na qual os tecidos humanos são relativamente transparentes à radiação infravermelho (LAIA *et al.*, 2020a; SILVA *et al.*, 2021).

Dada a importância de ter tanto excitação quanto emissão dentro da primeira janela biológica, a atenção do trabalho está voltada para as transições  $^4F_{5/2}$ , que tem seu máximo em  $\sim 794,84\text{nm}$  e  $^4F_{3/2}$  que abrange uma faixa de 857 a 865nm, aproximadamente. Estas representam as principais transições que serão empregadas no processo de sensoriamento. De modo geral, ao irradiar a amostra dopada com neodímio, com laser de 800nm ocorre a excitação do nível  $^4F_{5/2}$  que decai de forma não-radiativa para o nível  $^4F_{3/2}$ . Este último então decai radiativamente para o nível fundamental  $^4I_{9/2}$ , produzindo assim as linhas espectrais do íon  $\text{Nd}^{3+}$  desejáveis para a aplicação *in vivo* (WANG *et al.*, 2013).



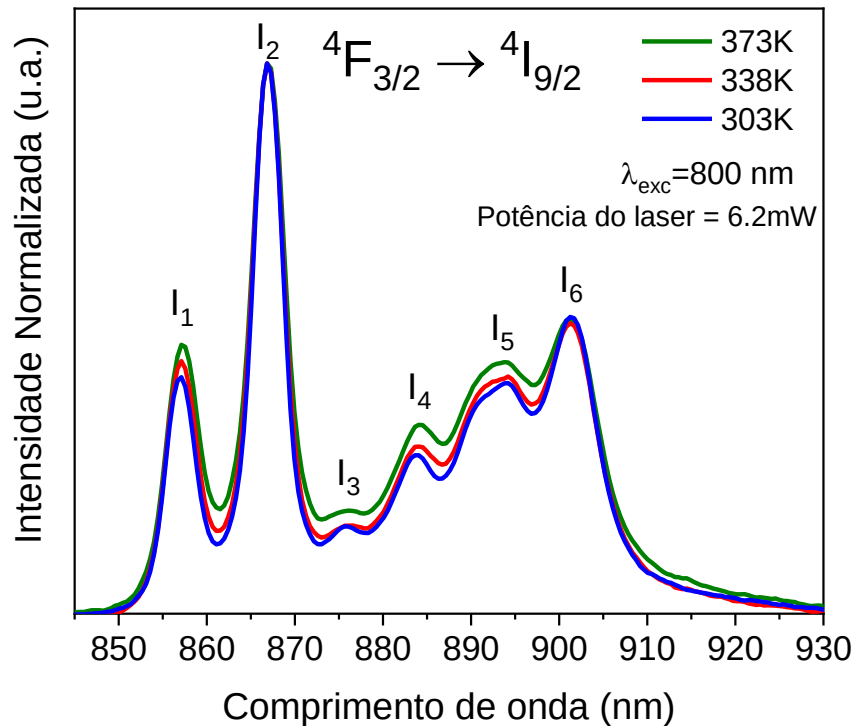
**Figura 4. 9:** Espectro de absorção óptica do  $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}$  à temperatura ambiente, via reflectância difusa.

#### 4.1.4 Sensoriamento térmico

Como abordado na seção 3.2.4, para as medidas de sensoriamento térmico, o escolhido foi o método RIL, o qual consiste em analisar o comportamento da intensidade das bandas presentes no espectro de emissão, e sua dependência com a temperatura. O espectro do  $\text{YF}_3:\text{Nd}$  foi obtido sob excitação de um laser CW de



800nm (infravermelho próximo), com uma baixa potência (6,2mW), e coletado em diferentes temperaturas. A Figura 4.10 exibe a mudança na intensidade da banda relativa à transição do estado excitado  $^4F_{3/2}$  para o estado fundamental  $^4I_{9/2}$ , que ocorre com a variação da temperatura. A intensidade foi normalizada pelo pico mais intenso, representado por  $I_2$ .



**Figura 4. 10:** Espectro de emissão do  $YF_3:Nd^{3+}$  excitado com laser de 800nm, potência de 6,2mW, com diferentes temperaturas.

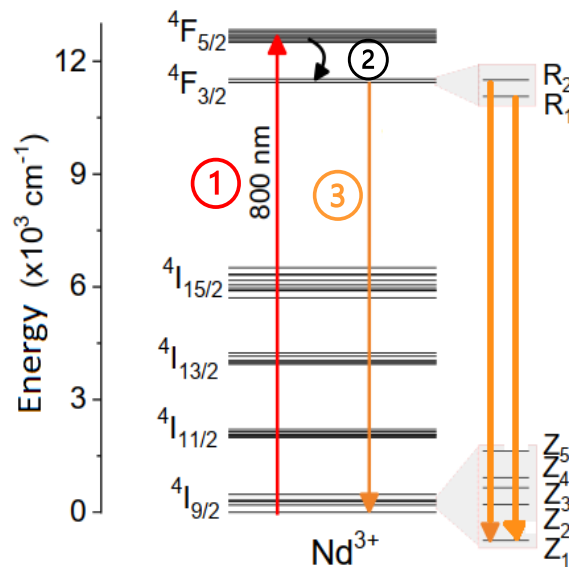
O processo de excitação e emissão é representado em um diagrama de níveis do  $Nd^{3+}$  na matriz de  $YF_3$  (Figura 4.11). A amostra é excitada do nível fundamental para o nível excitado  $^4F_{5/2}$  (processo 1). Então, sofre um decaimento não radiativo para o nível  $^4F_{3/2}$  (processo 2), e assim, volta para o nível fundamental  $^4I_{9/2}$  por meio de um processo radiativo (processo 3).

Os níveis de energia dos íons terra-rara são discretos. Mas com a presença do campo cristalino, que é característico para cada matriz, pode causar o que se chama de desdobramento Stark dos níveis de energia. De acordo com Steinkemper e colaboradores (2013), cada nível de energia se divide de acordo com o teorema de Kramer. Para o neodímio, que possui um número ímpar de elétrons, o teorema segue a Equação (4.2):

$$S_i = \frac{2J+1}{2} \quad (4.2)$$

Onde J é o número quântico que representa o momento angular total, referente ao estado quântico da transição eletrônica considerada (STEINKEMPER *et al.*, 2013).

Com o desdobramento nos níveis causado pelo do campo cristalino do material, o nível  $^4F_{3/2}$  se divide em dois subníveis ( $R_1$  e  $R_2$ ), enquanto o nível fundamental se divide em cinco subníveis ( $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$  e  $Z_5$ ), consequentemente gerando dez possíveis transições. O comportamento para a matriz  $YF_3$  dopada com neodímio acontece da seguinte forma: com o aumento da temperatura, mais íons de neodímio são promovidos para o subnível mais energético ( $R_2$ ), gerando um aumento de intensidade nas linhas de emissão referentes a esta transição, enquanto as linhas de emissão que partem do subnível  $R_1$  tem a intensidade reduzida (LAIA *et al.*, 2020b, 2020a).



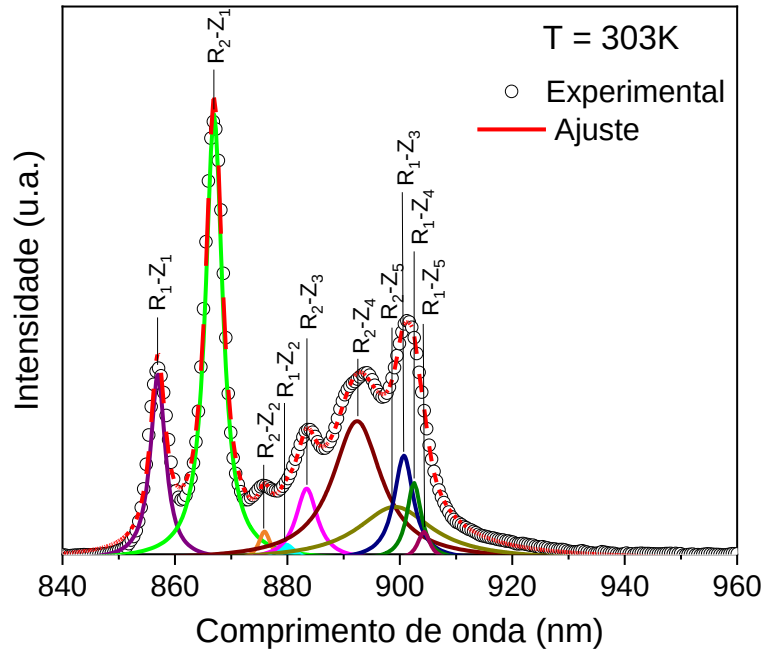
**Figura 4. 11:** Representação do diagrama de níveis de energia do  $Nd^{3+}$  na matriz do  $YF_3$ , e o comportamento durante os processos de excitação, relaxação e decaimento. Adaptado de Laia 2021.

Sabendo que os níveis  $^4F_{3/2}$  e  $^4I_{9/2}$  são termicamente acoplados, e, por consequência, seus subníveis Stark, a razão entre as densidades de população seguem a distribuição de Maxwell-Boltzmann, onde a razão entre a intensidades de luminescência (RIL) é regida pela Equação (4.3):

$$RIL(T) = \frac{I_2}{I_1} = C \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta E}{K_B T} \right] \quad (4.3)$$

onde  $I_2$  e  $I_1$  são as intensidades das linhas de emissão correspondentes às transições que partem de  $R_1$  e  $R_2$ , respectivamente,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os subníveis utilizados para o cálculo,  $K_B$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura.

Ao decompor os dez picos referentes aos subníveis Stark do espectro de emissão, é possível ver que há uma superposição dos mesmos, como ilustra a Figura 4.12. Isto acontece devido a um fraco campo cristalino criado pela matriz de  $YF_3$  (POWELL, 1998). As transições  $R_1-Z_1$  (centrada em 857,11nm) e  $R_2-Z_1$  (centrada em 866,84nm) foram escolhidas para o uso na metodologia RIL por possuírem menor influência de outras linhas de emissão, e correspondem às emissões representadas por  $I_1$  e  $I_2$  na Equação (4.3).



**Figura 4. 12:** Decomposição dos subníveis Stark referentes à transição  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ , à temperatura de 303K para  $YF_3: Nd$ .

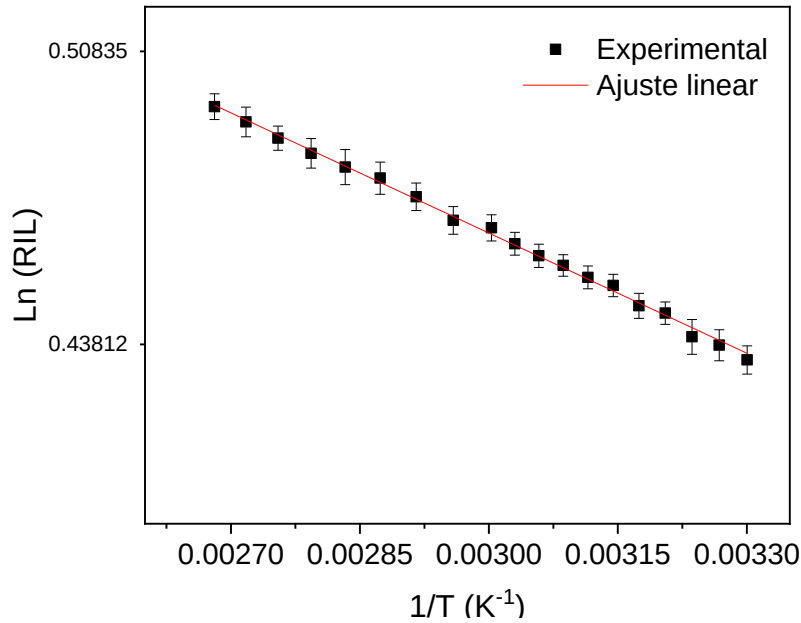
Um gráfico do logaritmo natural dos valores de RIL versus o inverso de suas respectivas temperaturas foi feito e está exposto na Figura 4.13. Esse gráfico

apresenta um comportamento linear e pode ser ajustado pela Equação 4.4, que é uma linearização da Equação 4.3.

$$\ln(RIL) = \ln(C) - \frac{\Delta E}{K_B} \frac{1}{T} \quad (4.4)$$

onde  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os subníveis utilizados para o cálculo,  $K_B$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura.

O modelo usado está de acordo com os dados experimentais coletados e, a partir dos parâmetros obtidos no ajuste, pode-se obter valores para a sensibilidade, como veremos adiante. O fato de que os pontos experimentais seguem o comportamento linear esperado de um gráfico de  $\ln(RIL)$  versus  $1/T$  é uma boa indicação que o material é um sensor promissor.



**Figura 4. 13:** Gráfico dos valores de  $\ln(RIL)$  de 303 a 373K para  $YF_3:Nd$ .

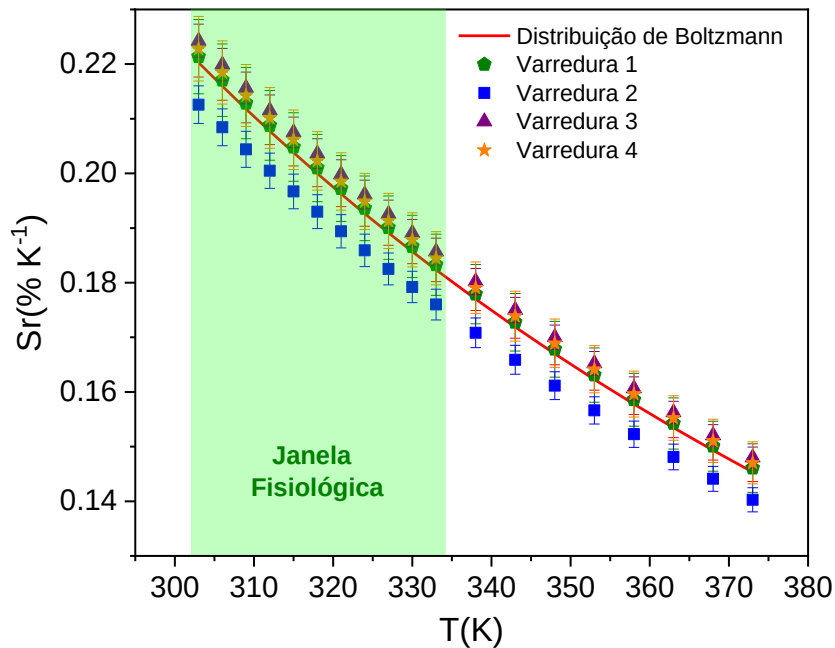
Para estimar a eficiência e a performance de um material como termômetro, o parâmetro avaliado é sua sensibilidade. Dois tipos de sensibilidade podem ser calculados. A sensibilidade absoluta ( $S_a$ ), representada pela Equação 4.5, é a derivada dos valores de RIL com relação à temperatura (WANG *et al.*, 2021).

$$S_a = \frac{d(RIL)}{dT} = RIL \left[ \frac{\Delta E}{K_B T^2} \right] \quad (4.5)$$

Por outro lado, a sensibilidade relativa ( $S_r$ ), representada pela Equação 4.6, é o parâmetro comparativo mais importante e mais utilizado para equiparar sensores, sendo eles explorando a mesma abordagem ou metodologias diferentes. O valor da sensibilidade relativa depende apenas da diferença de energia entre os níveis excitados desde que estes sejam termicamente acoplados e não tenham uma superposição significativa entre suas linhas de emissão, circunstância do  $\text{YF}_3\text{:Nd}$  (MARCINIAK *et al.*, 2016a).

$$S_r = \frac{1}{RIL} \frac{d(RIL)}{dT} = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad (4.6)$$

A fim de obter o valor de sensibilidade relativa, foram feitas 4 varreduras para cada amostra, a partir das quais foi feita uma média, e ajustada de acordo com a equação de distribuição de Boltzmann (Equação 4.3), em uma faixa de 303 até 373K. Para o ajuste dos valores experimentais foi utilizada Equação 4.6 e obtido um gráfico de  $S_r$  versus  $T$ , exibido na Figura 4.14.



**Figura 4. 14:** Valores de sensibilidade relativa ( $S_r$ ) para o  $\text{YF}_3\text{:Nd}$ , em uma faixa de 303 a 373K.

O valor máximo encontrado para sensibilidade relativa ( $S_r$ ) foi  $0,22\%K^{-1}$  na temperatura de 303K para o  $\text{YF}_3\text{:Nd}$ . Para fins comparativos, a Tabela 1 foi elaborada com valores encontrados de sensibilidade relativa na literatura para diferentes matrizes dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$ , medidos na faixa fisiológica (303 a 333K). Para que a

comparação seja equivalente, os valores de  $S_r$  foram comparados à temperatura de 293K (temperatura ambiente), assim como todos utilizaram a mesma metodologia RIL. Desta maneira, é possível constatar que o valor obtido neste trabalho é comparável aos valores atribuídos para outras matrizes (ZHENG *et al.*, 2020, 2021).

**Tabela 1:** Comparação do desempenho do sensor térmico de matrizes cristalinas diferentes, dopadas com  $Nd^{3+}$ , operando inteiramente dentro da primeira janela biológica, e baseado nos subníveis Stark.

| Material                                         | Exc. (nm)  | LIR (níveis emissores)                          | Faixa de Temperatura (K) | $S_r(\%.K^{-1})$ at 293 K* | Ref.                               |
|--------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| <b>LaF<sub>3</sub></b>                           | 808        | $^4F_{3/2}(2) / ^4F_{3/2}(1)$                   | 283-333                  | 0,1                        | (ROCHA <i>et al.</i> , 2013)       |
| <b>LiNdP<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b>           | 800        | $^4F_{3/2}(2) / ^4F_{3/2}(1)$                   | 250-500                  | 0,25                       | (MARCINIAK <i>et al.</i> , 2016b)  |
| <b>YNbO<sub>4</sub></b>                          | 808        | $^4F_{3/2}(2) / ^4F_{3/2}(1)$                   | 303-473                  | 0,29                       | (ĐAČANIN FAR <i>et al.</i> , 2018) |
| <b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                | 800        | $^4F_{3/2}(2) / ^4F_{3/2}(1)$                   | 293-333                  | 0,34                       | (GOMES <i>et al.</i> , 2019)       |
| <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b> | 808        | $^4F_{3/2}(2) / ^4F_{3/2}(1)$                   | 288-343                  | 0,17                       | (BENAYAS <i>et al.</i> , 2015)     |
| <b>YAG</b>                                       | 808        | $^4F_{3/2}(2) / ^4F_{3/2}(1)$                   | 297-330                  | 0,15                       | (TEJEDA <i>et al.</i> , 2018)      |
| <b>YVO<sub>4</sub></b>                           | 808        | $^4F_{3/2}(2) / ^4F_{3/2}(1)$                   | 298-333                  | 0,25                       | (KOLESNIKOV <i>et al.</i> , 2016)  |
| <b>YF<sub>3</sub></b>                            | <b>800</b> | <b><math>^4F_{3/2}(2) / ^4F_{3/2}(1)</math></b> | <b>303-373</b>           | <b>0,22</b>                | <b>Este trabalho</b>               |

\* sensibilidade estimada para esta temperatura

Embora o valor obtido para sensibilidade relativa para o YF<sub>3</sub>:Nd não esteja entre os mais altos que podem ser encontrados na literatura, é importante ressaltar uma vantagem em utilizar a metodologia LIR, baseada nos subníveis Stark do nível  $^4F_{3/2}$  do Nd<sup>3+</sup>: a excitação e a emissão estão dentro da primeira janela biológica, o que significa que os danos aos tecidos podem ser minimizados devido à redução de potência utilizada. Como a profundidade de penetração é maior nas janelas biológicas, onde estão excitação e emissão, o termômetro pode alcançar e detectar órgãos e bioestruturas que se encontram mais profundamente no corpo.

Além das vantagens apresentadas acima quando comparado com outros compostos apresentados na Tabela 1, o YF<sub>3</sub> dopado com Nd<sup>3+</sup> exibe o benefício de ter sido por meio de uma rota de síntese simples, com baixo custo energético, excelente controle de morfologia e baixo grau de contaminação.

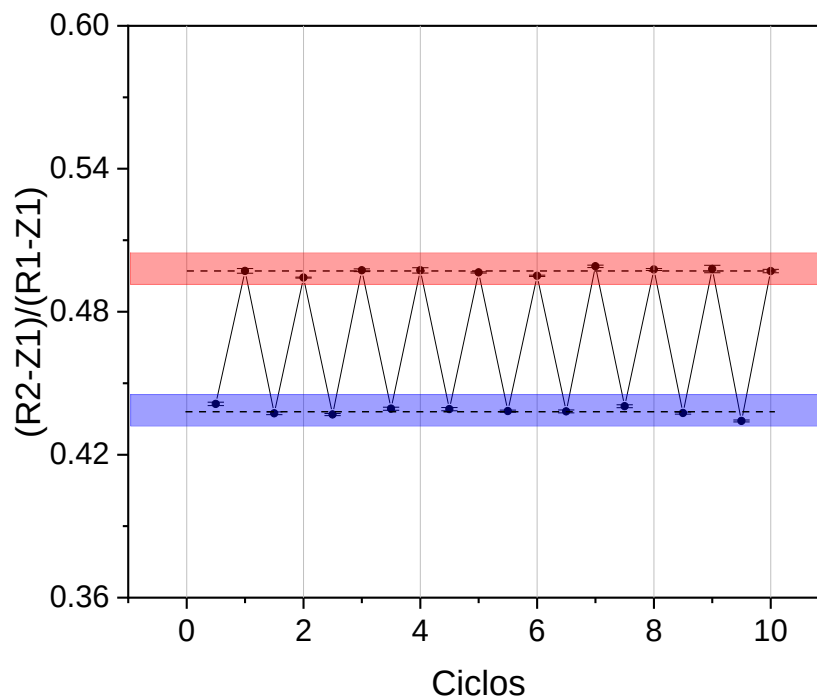
Diante do exposto, para garantir repetibilidade do sensor, foram realizados dez ciclos consecutivos de aquecimento-resfriamento para o YF<sub>3</sub>:Nd, medindo os valores

termométricos a cada ciclo, para as temperaturas mínima e máxima. Esse processo é denominado repetibilidade, quantificado pela Equação (4.7).

$$R_{\%} = 1 - \left( \frac{\max(|Q_m - Q_c|)}{Q_c} \right) \times 100\% \quad (4.7)$$

onde  $Q_m$  é o parâmetro termométrico médio baseado nos valores empíricos da razão de intensidade, e  $Q_c$  também é o parâmetro termométrico baseado na razão de intensidade empírica, mas de cada ciclo.

Para considerado um bom sensor, é necessário que sua repetibilidade ( $R_{\%}$ ) seja maior que 95% (PUDOVKIN; GINKEL; LUKINOVA, 2021; WANG *et al.*, 2021). Conforme exibido na Figura 4.15, é possível observar valores termométricos medidos a cada ciclo, para as temperaturas mínima e máxima, que as variações foram mínimas, e o valor obtido de repetibilidade foi de  $R_{\%}=99,57\%$ , indicando uma ótima repetibilidade para o sensor térmico de  $YF_3:Nd$ .



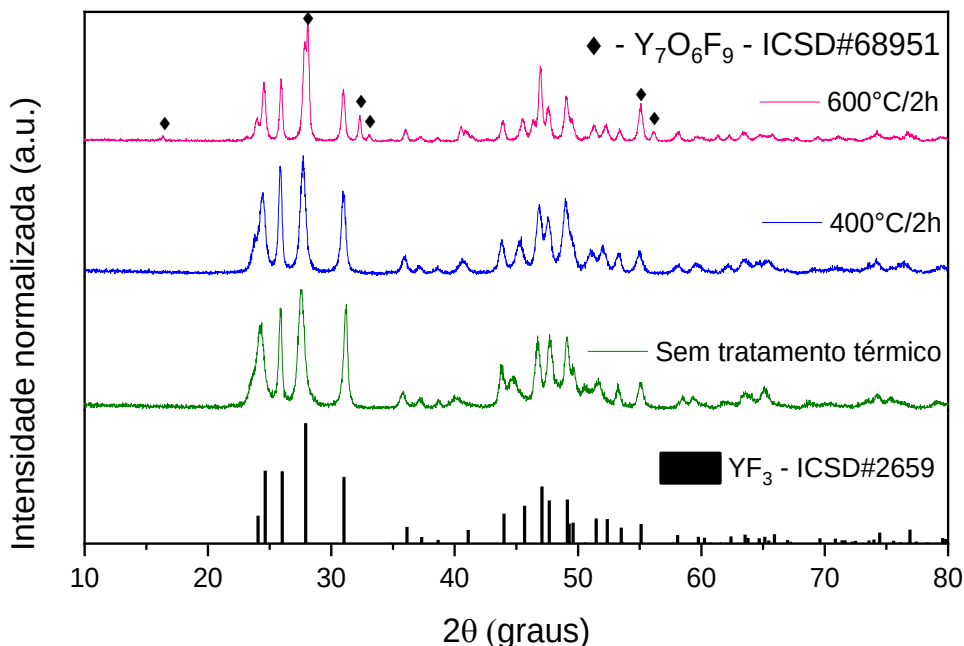
**Figura 4. 15:** Ciclos de aquecimento (373K) e resfriamento (303K) para garantir a repetibilidade do sensor térmico.

## 4.2 Oxifluoreto de Ítrio ( $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ )

### 4.2.1 Difração de Raios X

Com a finalidade de investigar a influência dos parâmetros de síntese na formação da fase cristalina do  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ , medidas de difração de raios X foram realizadas. A Figura 4.16 apresenta os padrões de DRX para o pó sem tratamento térmico posterior, e para amostras tratadas a 400 e 600°C por 2 horas.

Para a amostra sem tratamento térmico posterior, é identificada a fase única do  $\text{YF}_3$ , com estrutura cristalina ortorrômbica. Todavia, para as amostras tratadas a 400 e 600°C por 2 horas, observa-se uma diminuição na intensidade dos picos correspondentes à fase  $\text{YF}_3$ , enquanto picos de difração referentes à fase  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ , também ortorrômbica, surgem. Essa mistura de fases cristalinas é consistente com a literatura, onde para alcançar a fase do oxifluoreto de ítrio Vernier, a produção parte do  $\text{YF}_3$  (WANG *et al.*, 2019b).

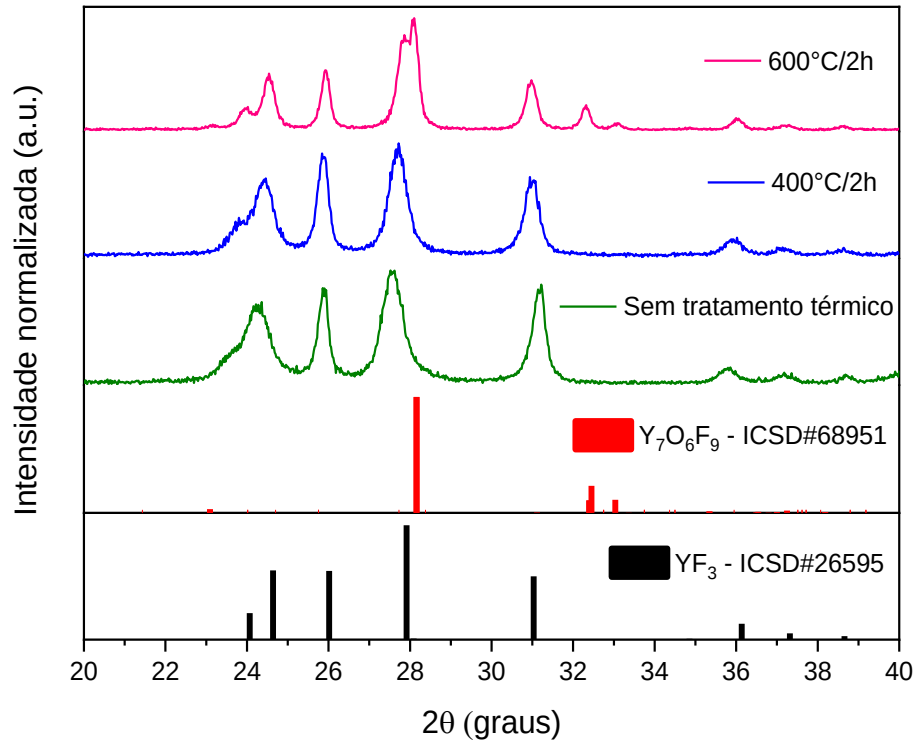


**Figura 4. 16:** Padrões de difração de raios X para amostras antes do tratamento térmico, e tratadas a 400 e 600°C por 2 horas.

A Figura 4.17 fornece uma visão detalhada, no intervalo entre 20 e 40° em 2theta, em que é possível ver com mais clareza a redução nas intensidades dos picos referentes à fase do  $\text{YF}_3$  e aparecimento de novos picos, referentes a uma



superposição das fases do  $\text{YF}_3$  e  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ . Como este efeito é mais pronunciado para a amostra tratada a  $600^\circ\text{C}$ , esta temperatura foi escolhida para as etapas subsequentes.



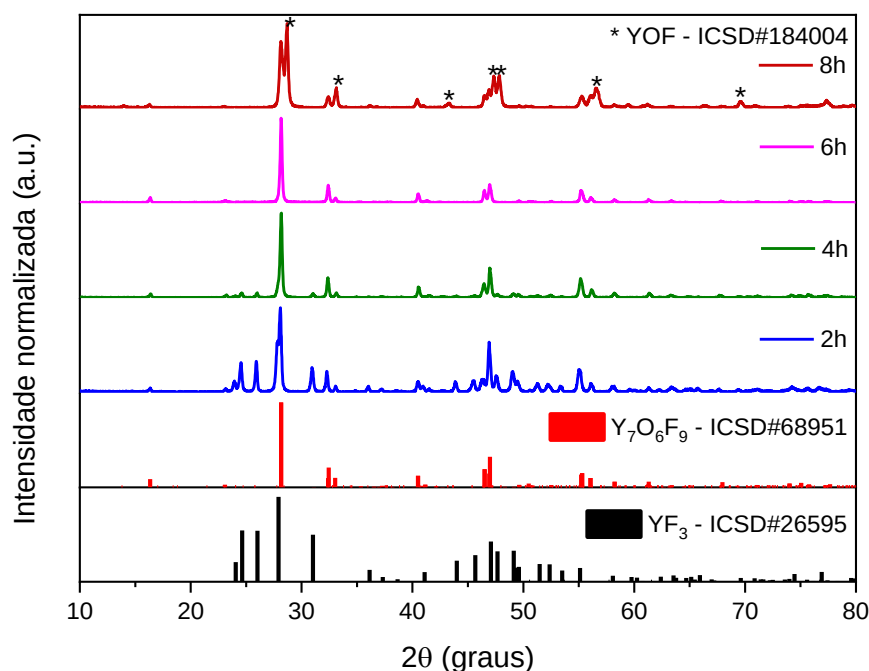
**Figura 4. 17:** Padrões de difração de raios X para amostras antes do tratamento térmico, e tratadas a  $400$  e  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas em detalhe para a faixa  $2\theta$  de  $20$  a  $40^\circ$ .

Fixando a temperatura em  $600^\circ\text{C}$ , o tempo de tratamento térmico foi variado. A Figura 4.18 exibe os padrões de difração das amostras tratadas termicamente a  $600^\circ\text{C}$ , com tempos de patamar de 2, 4, 6 e 8 horas. À medida que o tempo de patamar aumenta de 2 a 6 horas, há a transformação completa de fase de  $\text{YF}_3$  para  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ . Para o tratamento de 8 horas, surge uma outra fase cristalina, identificada como YOF. Estes resultados são consistentes com o diagrama de fases do sistema  $\text{YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (BAEK; JUNG, 2022).

Considerando a proporção entre oxigênio e flúor em cada um desses materiais, a evolução das fases cristalinas à medida que a amostra é mantida em  $600^\circ\text{C}$  em atmosfera aberta pode ser explicada pela substituição do flúor por oxigênio na matriz, e segue de acordo com a notação de Kröger-Vink:



Onde dois íons de flúor são substituídos por um íon de oxigênio, gerando uma vacância de flúor, como descrito por Bevan e Mann (BEVAN; MANN, 1975).



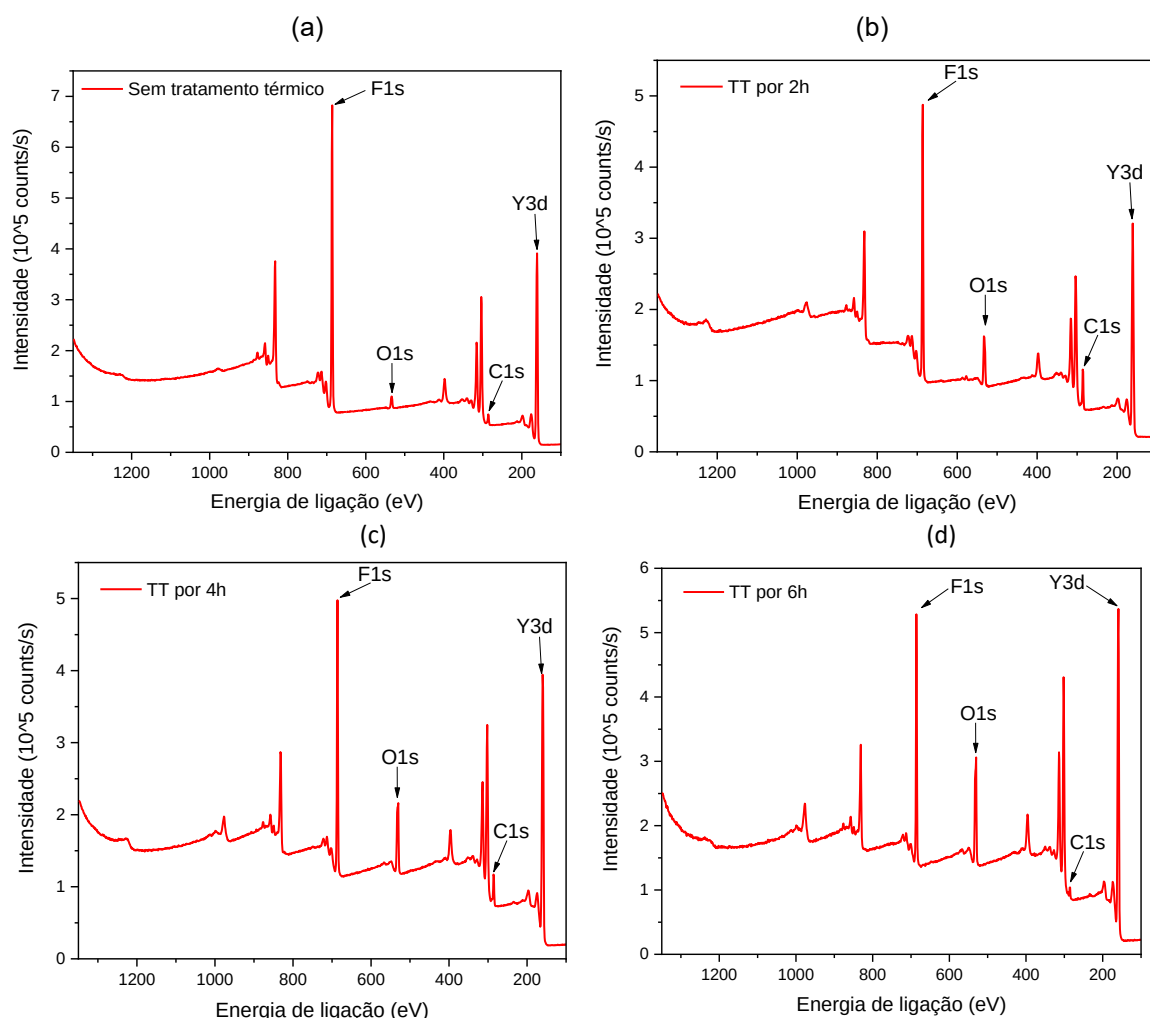
**Figura 4. 18:** Padrões de difração de raios X de amostras com tratamento térmico com temperatura fixa em 600°C, e variação de tempo de patamar por 2, 4, 6 e 8 horas.

É importante mencionar que a metodologia de síntese utilizada (método hidrotérmico assistido por micro-ondas por 1 hora, mais o tratamento térmico a 600°C por 6 horas) apresenta vantagens em termos de custos energéticos de produção. Os procedimentos já descritos na literatura para obter  $Y_7O_6F_9$  normalmente requerem temperaturas de tratamento térmico mais elevadas (800°C/6h) (MA *et al.*, 2011b) ou envolvem tempos de tratamento hidrotérmico mais longos (10 horas, mais posterior tratamento térmico) (HAN *et al.*, 2019).

#### 4.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

Para quantificar a composição química das amostras, foi realizada análise de XPS antes e depois dos tratamentos térmicos (600°C por 2, 4 e 6h). Esta investigação foi feita com o intuito de observar como o aumento do teor de oxigênio influencia as ligações, e como estas últimas acontecem com o aumento do tempo de tratamento térmico. A Figura 4.19 apresenta os espectros *survey* das amostras, onde é revelada

a presença dos elementos F, O, C e Y, com a porcentagem de oxigênio aumentando à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta.



**Figura 4. 19:** Espectros survey (geral) de XPS das amostras (a) sem tratamento térmico, (b) tratada por 2h, (c) tratada por 4h e (d) tratada por 6h.

É possível notar que o pico atribuído ao orbital 1s do oxigênio aumenta com o aumento do tempo de patamar, enquanto o pico atribuído ao orbital 1s do flúor, diminui. A mudança na composição é ilustrada na Tabela 2 e comparada com o valor atômico esperado para as fases  $\text{YF}_3$  e  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ .

Os valores obtidos na Tabela 2 podem ser correlacionados com os padrões de DRX. Essa correlação ajuda a estimar a porcentagem de fases de fluoreto e oxifluoreto presentes em cada amostra, salientando que a porcentagem de carbono não foi considerada no cálculo. Após 2 horas de tratamento térmico em 600 °C, observou-se houve um significativo aumento do teor de oxigênio, indo de 4,53 para 17,59%, porém

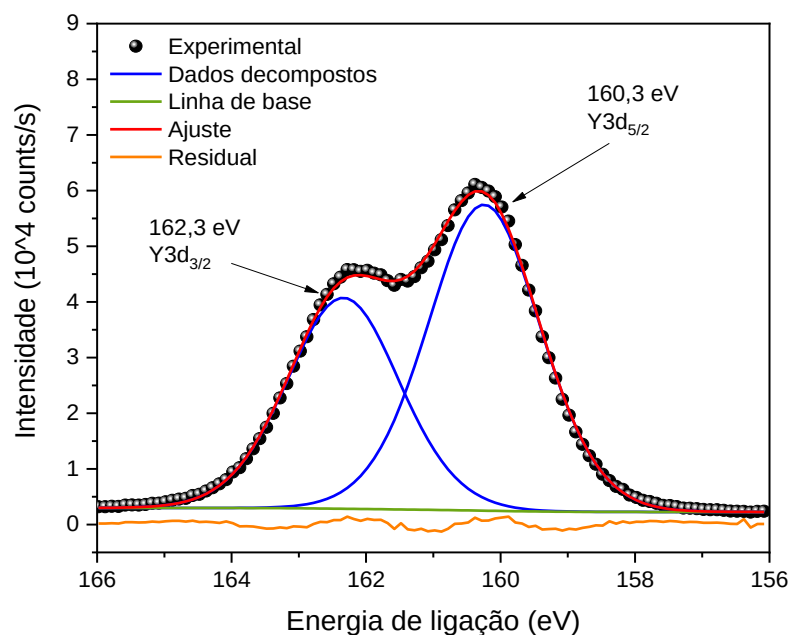
uma diminuição no teor de flúor. A mudança no teor de ítrio foi de mais de 2%. Após 4 horas, o comportamento continua o mesmo para os íons descritos com tratamento de 2h: diminuição do teor de flúor, aumento no teor do oxigênio e ítrio. E, finalmente, após 6 horas de tratamento térmico, é observado que o teor de oxigênio ultrapassa o teor de flúor, assim como a quantidade de ítrio. Essas observações corroboram os resultados de DRX, quanto ao aumento do tempo de tratamento térmico e a mudança nas fases.

**Tabela 2:** Concentração de elementos com o aumento da temperatura de tratamento térmico, com uma incerteza de 1% para as medidas. As duas últimas linhas mostram os valores esperados para  $YF_3$  e  $Y_7O_6F_9$ .

| Tempo de patamar       | F (% atômica) | Y (% atômica) | O (% atômica) |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Sem tratamento térmico | 71,38         | 24,08         | 4,53          |
| 2h                     | 55,12         | 27,27         | 17,59         |
| 4h                     | 47,02         | 29,20         | 23,89         |
| 6h                     | 37,70         | 29,92         | 32,37         |
| $YF_3$                 | 75,00         | 25,00         | 0,00          |
| $Y_7O_6F_9$            | 40,89         | 31,80         | 27,26         |

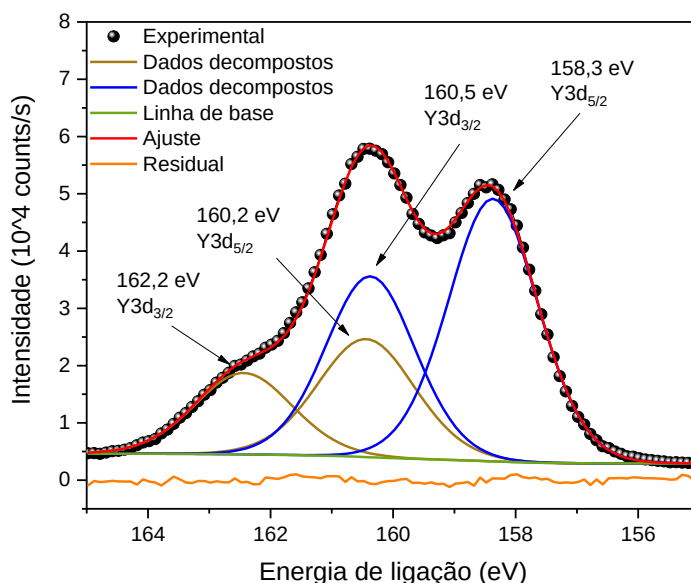
As Figuras de 4.20 a 4.23 apresentam os espectros de alta resolução do XPS referentes ao orbital 3d do ítrio. É esperado, naturalmente, que o pico referente ao  $Y^{3+}$  se divida em dois picos que correspondem ao duplete spin-órbita  $3d_{5/2}$  e  $3d_{3/2}$ , com energias de ligação diferentes para eles. Essa diferença de energia de ligação é de aproximadamente 2eV, de acordo com a literatura (JOHN F. MOULDER *et al.*, 1979). Entretanto, ao aumentar o teor de oxigênio com o tempo de tratamento térmico, percebe-se mudanças importantes nos espectros, indicando não somente ligações Y-F, como também Y-O, confirmando a entrada de oxigênio na matriz.

São evidenciadas na Figura 4.20 as energias de ligação relativas ao duplete  $3d_{5/2}$  e  $3d_{3/2}$  para a amostra sem tratamento térmico posterior. Estas são observadas em torno de 162,31 eV e 160,28 eV, respectivamente, correspondendo à ligação Y-F.



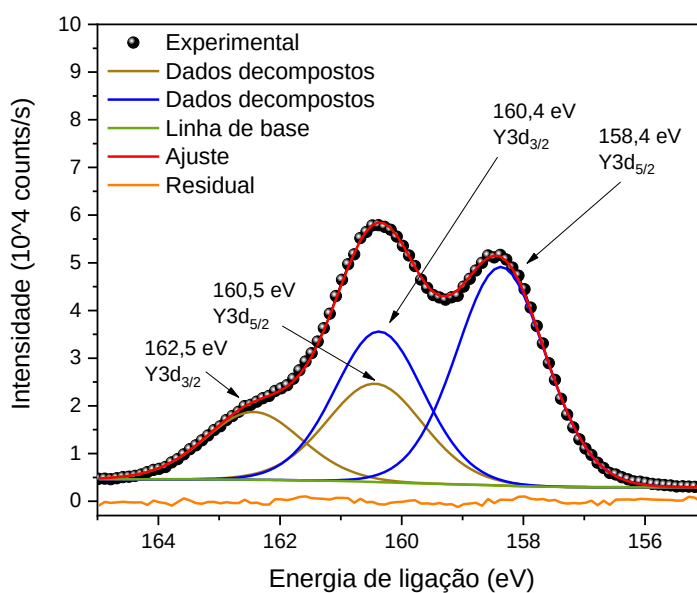
**Figura 4. 20:** Espectro de alta resolução de XPS para o ítrio, da amostra sem tratamento térmico posterior.

A Figura 4.21 apresenta o espectro de XPS para a amostra tratada por 2h, onde nota-se 4 picos ao decompor as curvas. Observa-se picos com energias de ligação em 162,26 e 160,26 eV, referentes à ligação Y-F, e picos com energias em 160,54 e 158,24 eV, para ligação Y-O. O aumento do teor de oxigênio nas amostras ao aumentar o tempo de patamar, evidencia superposição de dois tipos de ligação: ligação Y-F em energias mais altas e Y-O em energias mais baixas. Indicando a entrada de oxigênio na matriz, já exercendo uma mudança de estequiometria, se comparado ao padrão de difração correspondente.



**Figura 4. 21:** Espectro de alta resolução de XPS para o ítrio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 2h.

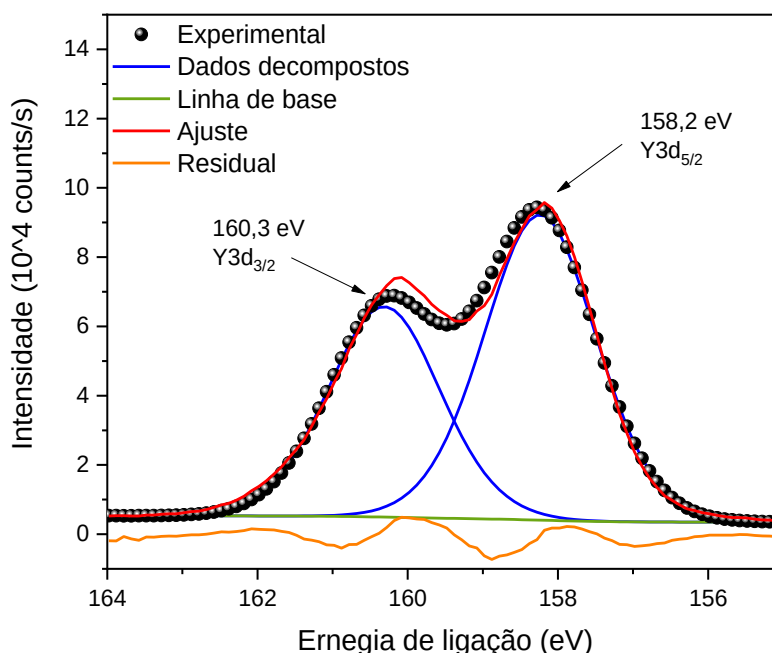
O espectro de XPS exibido na Figura 4.22, para a amostra tratada por 4h, apresenta quatro picos decompostos. É percebido picos com energias de ligação em 162,42 e 160,40 eV, relacionadas também à ligação Y-F, e picos com energias em 160,41 e 158,38 eV, referentes à ligação Y-O. Esta, mostra comportamento similar àquela tratada por 2h, corroborando também com o padrão de difração de raios X para a amostra tratada termicamente por 4h.



**Figura 4. 22:** Espectro de alta resolução de XPS para o ítrio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 4h.

A amostra tratada por 6h apresenta apenas uma divisão do dubleto 3d do ítrio, com energias de ligação em 160,29 e 158,24 eV. Esta mudança pode ser atribuída à mistura de flúor e oxigênio nas amostras com o aumento do tempo de tratamento térmico. A explicação para este fenômeno se baseia na eletronegatividade dos elementos químicos, flúor e oxigênio: quanto maior a eletronegatividade, maior o valor de energia de ligação (KIM *et al.*, 2011).

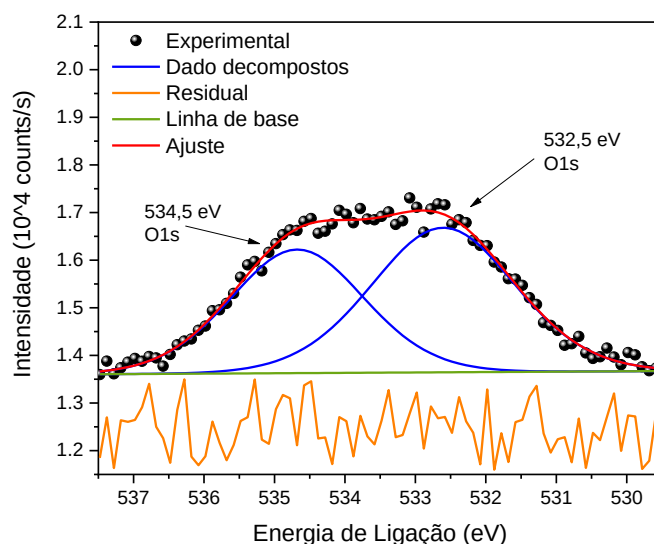
Com menor teor de oxigênio, o flúor é o íon mais eletronegativo (com valores de eletronegatividade de 4,0 para flúor, e 3,5 para oxigênio), causando a predominância de energias mais altas. No entanto, para tempos de patamar mais longos, o teor de oxigênio excede a quantidade de flúor nas amostras, tornando assim predominantes a ligação Y-O (HUANG *et al.*, 2022; PEI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2020). Este resultado é consistente com o que foi reportado por Pei e autores, em que, para filmes finos de  $\text{YF}_3$  é observado um aumento no teor de oxigênio com o aumento da temperatura, afetando assim a relação Y/F e a estequiometria das amostras, conforme a análise de XPS (PEI *et al.*, 2013).



**Figura 4. 23:** Espectro de alta resolução de XPS para o ítrio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 6h.

As Figuras de 4.24 a 4.27 apresentam os espectros de alta resolução de XPS para o pico referente ao orbital 1s do oxigênio. A Figura 4.24 exibe o espectro XPS de

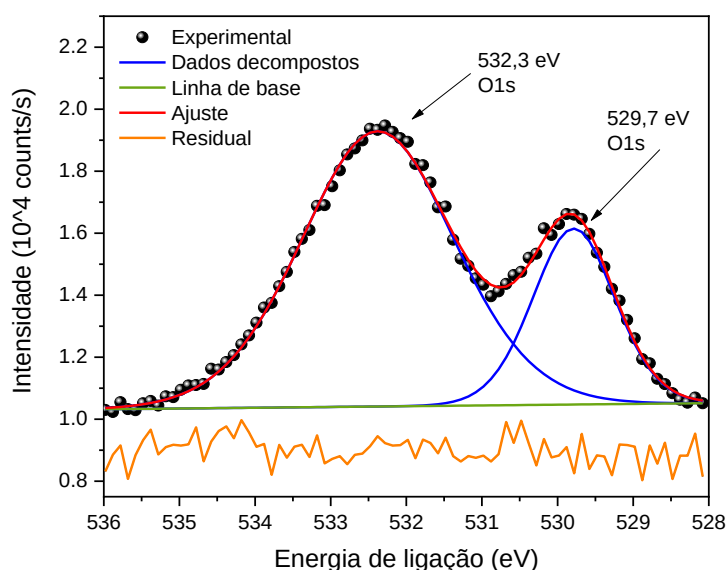
alta resolução para a amostra sem tratamento térmico posterior. É possível observar a decomposição de dois picos, tendo seus máximos em 532,54 e 534,59 eV em energia de ligação. Este último é atribuído a grupos  $\text{OH}^-$  presentes na superfície da amostra (BEZERRA; VALERIO, 2016).



**Figura 4. 24:** Espectro de alta resolução de XPS para o oxigênio, da amostra sem tratamento térmico posterior.

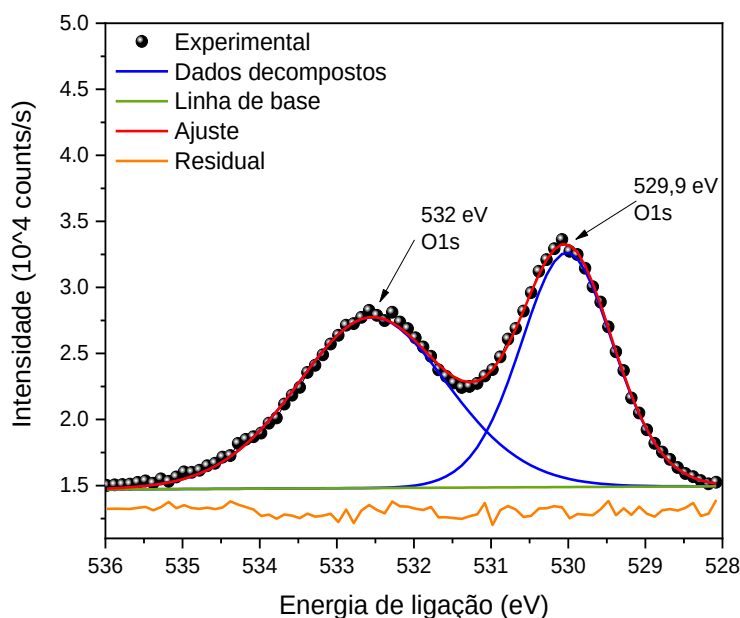
Por outro lado, os espectros de XPS apresentados nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27, que se referem às amostras tratadas termicamente por 2h, 4h e 6h, respectivamente, os picos decompostos referentes ao orbital 1s do oxigênio tornam-se mais intensos, e apresentam mudança em seus máximos de energia de ligação. Para a amostra tratada por 2h, os valores de energia de ligação são de, aproximadamente, 532,3 e 529,7 eV para ligações O-Y e O-H, respectivamente.



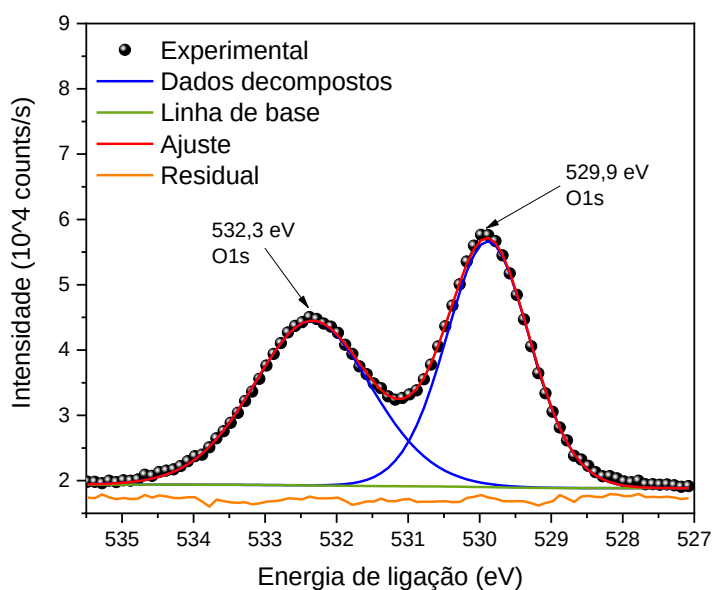


**Figura 4. 25:** Espectro de alta resolução de XPS para o oxigênio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 2h.

O mesmo comportamento é observado para as amostras tratadas termicamente por 4h (Figura 4.26) e 6h (Figura 4.27). Todavia, há uma inversão na intensidade dos picos, indicando uma tendência a existir mais ligações Y-O do que ligações O-H, evidenciando o aumento do teor de oxigênio na matriz (DHAK *et al.*, 2016).

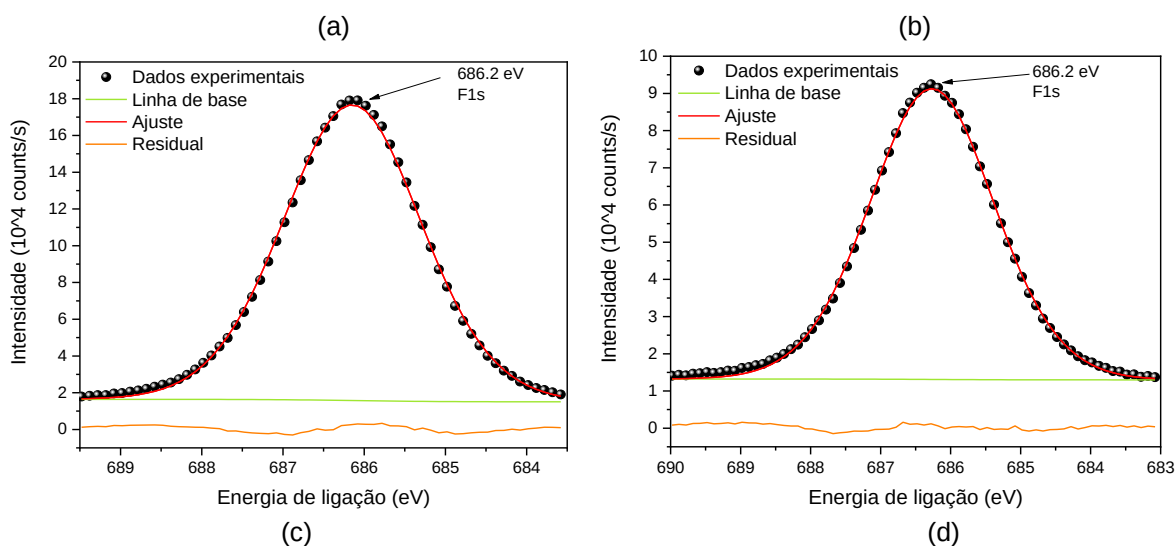


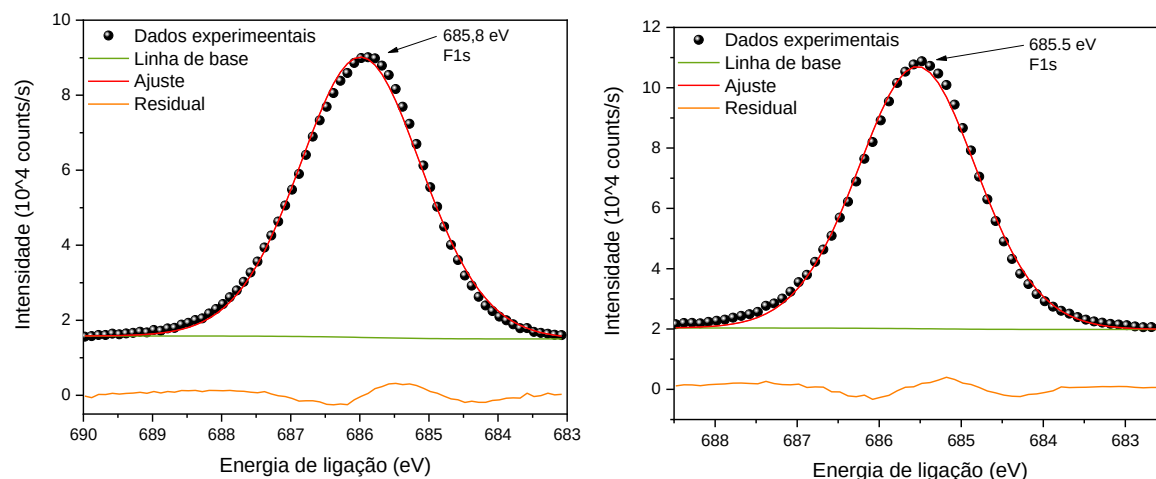
**Figura 4. 26:** Espectro de alta resolução de XPS para o oxigênio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 4h.



**Figura 4. 27:** Espectro de alta resolução de XPS para o oxigênio, da amostra com tratamento térmico posterior a 600°C por 6h.

No que se refere aos espectros relativos ao orbital 1s do flúor, há uma mudança sutil na energia de ligação. Esta mudança é apresentada na Figura 4.28, e está relacionada com as variações no tempo de tratamento térmico. Ocorre um ligeiro deslocamento de, aproximadamente, 686 eV para 685 eV, o que é relatado na literatura, devido à predominância nas ligações de F-O, para Y-O (ANDRADE; FERREIRA; VALERIO, 2017; LILGE *et al.*, 2020).

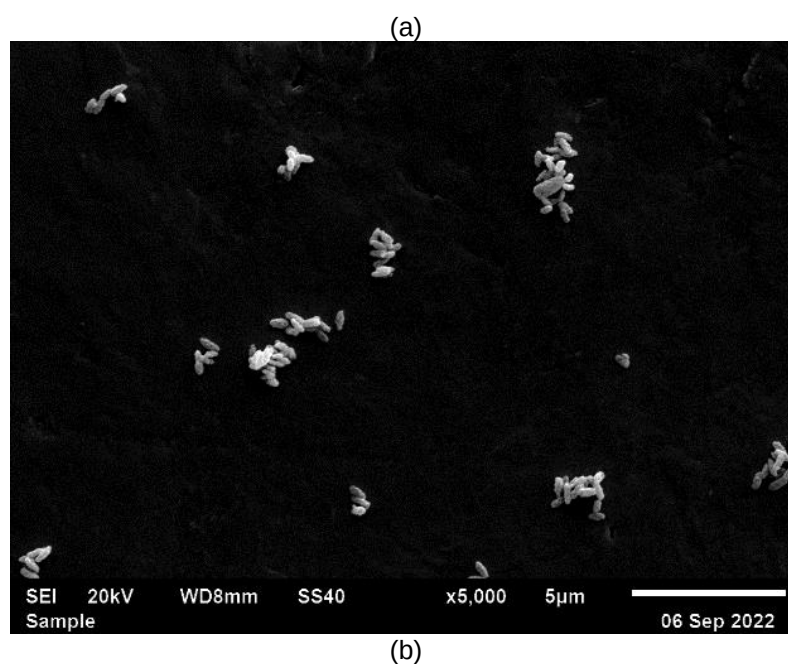


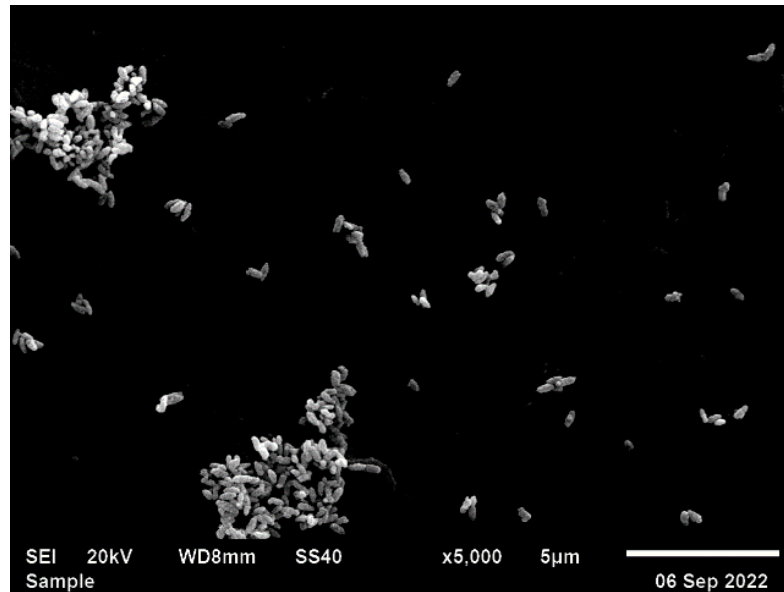


**Figura 4. 28:** Espectro de alta resolução de XPS para o flúor, da amostra (a) sem tratamento térmico, (b) tratada por 2h, (c) tratada por 4h e (d) tratada por 6h.

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

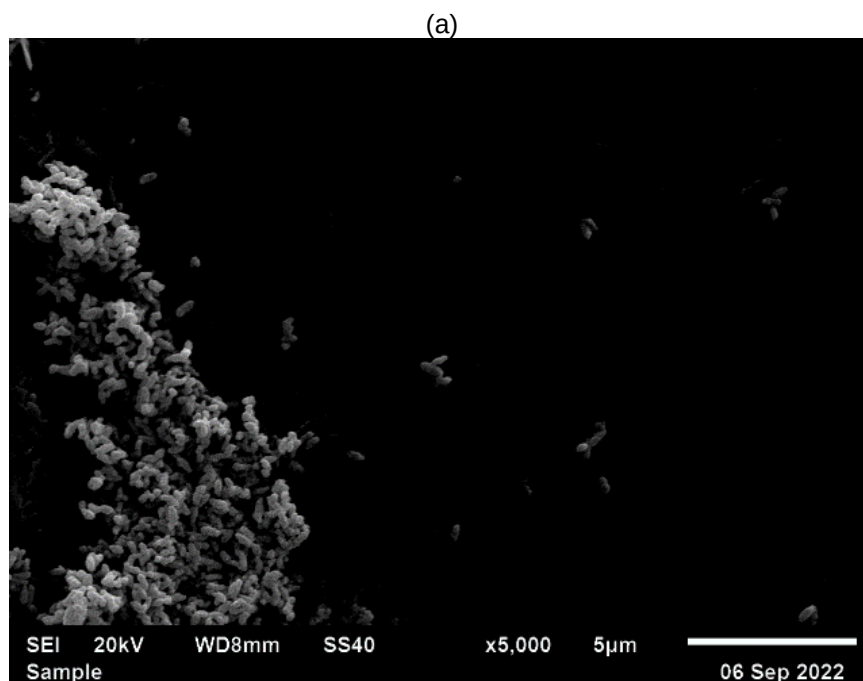
As imagens de microscopia de varredura (MEV) foram utilizadas para investigar a influência da mudança no tempo de tratamento térmico, na morfologia e tamanho das partículas. As Figuras 4.29 (a) e (b), exibem as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras tratadas termicamente por 2h e por 4h, respectivamente. Nota-se, com o aumento do tempo de patamar que a morfologia das partículas não sofre alteração. No entanto, estas mostram a geração de pequenos aglomerados, que aumentam com o avanço do tempo de tratamento térmico posterior em todas as regiões da amostra avaliada.

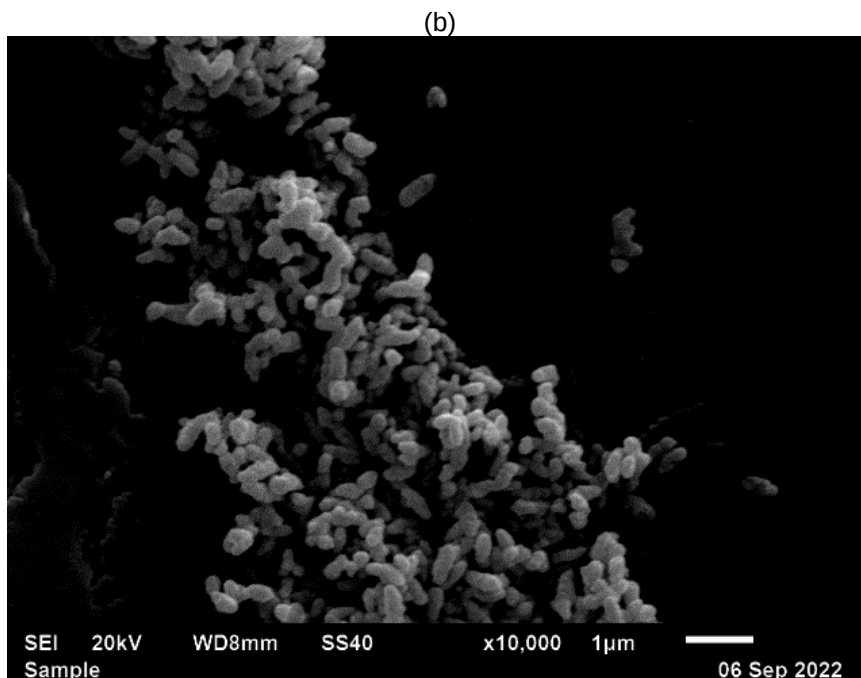




**Figura 4. 29:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostra (a) com tratamento térmico posterior de 2h e (b) com tratamento térmico posterior de 4h.

A Figura 4.30 apresenta imagens de MEV da amostra com tratamento térmico posterior de 6h, com diferentes magnificações. Com esse tempo de patamar, observa-se um aumento visual na aglomeração das partículas, o que é um efeito esperado para tempos e/ou temperaturas elevados. Rakov e autores também encontram em materiais fluoretos que recebem tratamento térmico posterior (RAKOV *et al.*, 2013). Apesar da formação de aglomerados, o tamanho e o formato das partículas não mudam, tendo um comportamento regular para todas as amostras.



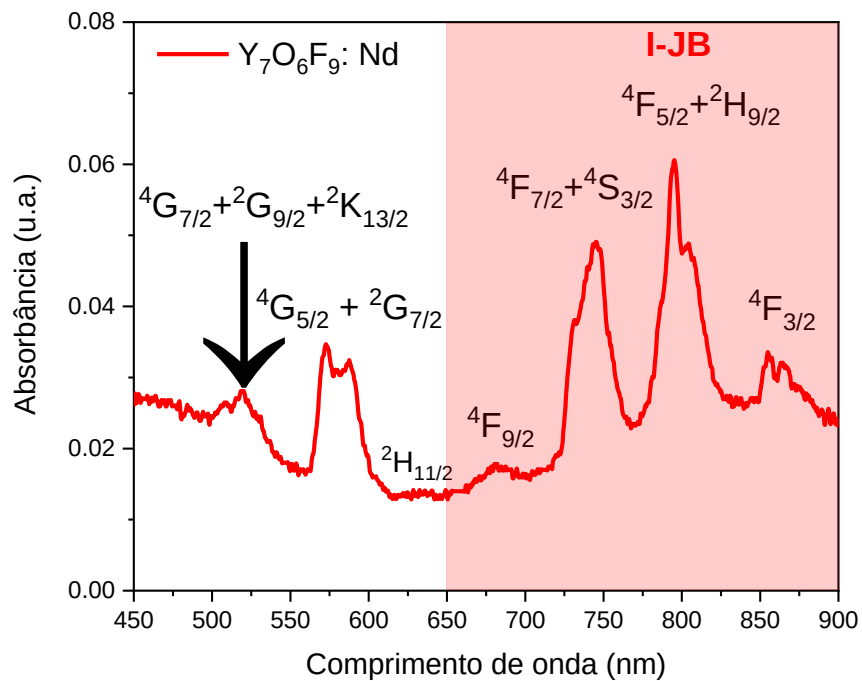


**Figura 4. 30:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostra com tratamento térmico posterior de 6h, com (a) magnificação de x5000 e (b) x10000.

#### 4.2.4 Absorção Óptica (AO)

As bandas de absorção do neodímio na matriz do  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  foram investigadas a partir da técnica de reflectância difusa. O espectro de absorção mostra transições típicas do íon neodímio, que representam as transições partindo do nível fundamental  $^4\text{I}_{9/2}$  para os estados excitados  $4f^3$  (TAN *et al.*, 2009).

O espectro apresentado na Figura 4.31 exhibe as bandas de absorção do neodímio. As bandas referentes aos níveis  $^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{13/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{4/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$  e  $^4\text{F}_{3/2}$  são centradas em, aproximadamente, 519,7, 579,9, 632,5, 681,6, 743,3, 795,3 e 860,9nm, respectivamente. Todas as bandas citadas correspondem com aquelas já citadas na literatura para compostos dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ , como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{LiYF}_4$  (GUI *et al.*, 2017; RYAN; BEACH, 1992).



**Figura 4. 31:** Espectro de absorção óptica do  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Nd}^{3+}$  à temperatura ambiente, via reflectância difusa.

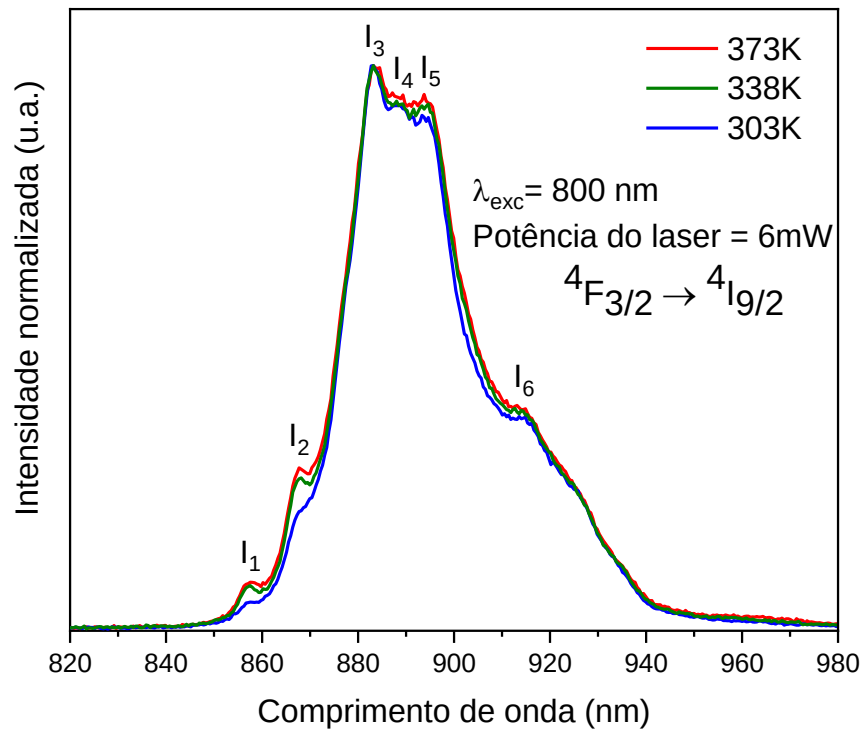
Dada a importância de ter excitação dentro da primeira janela biológica para o sensoriamento térmico, correspondente ao intervalo de 650-950 nm, iremos focar em dois lasers de diodo com comprimentos de onda para excitação deste composto com maior teor de oxigênio: 800 e 660 nm. Ao irradiar a mostra com o laser de 800 nm, haverá uma transição de energia do nível fundamental para o nível  $^4\text{F}_{5/2}$ , em seguida ocorrendo um decaimento não-radiativo para o nível  $^4\text{F}_{3/2}$ . Posteriormente, ocorre um decaimento radiativo para o nível fundamental  $^4\text{I}_{9/2}$ , emitindo luminescência. Ao empregar o laser de 660 nm para excitação da amostra em estudo, ocorre uma provável excitação do nível  $^4\text{F}_{9/2}$ . Em seguida, há dois decaimentos radiativos para o nível fundamental, provocados pelas transições de energia  $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  e  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ . (DEVARAJULU *et al.*, 2017; LAIA *et al.*, 2020a, 2020b; LOMHEIM; DESHAZER, 1978; WANG *et al.*, 2013).

#### 4.2.5 Sensoriamento térmico ( $\lambda_{\text{exc}} = 800 \text{ nm}$ )

Para observar a potencial aplicação como termômetro, e comparar seu desempenho como sensor térmico, a amostra escolhida para essa finalidade foi aquela com tratamento térmico posterior de 600°C/6h e dopada com 1mol% de  $\text{Nd}^{3+}$ .

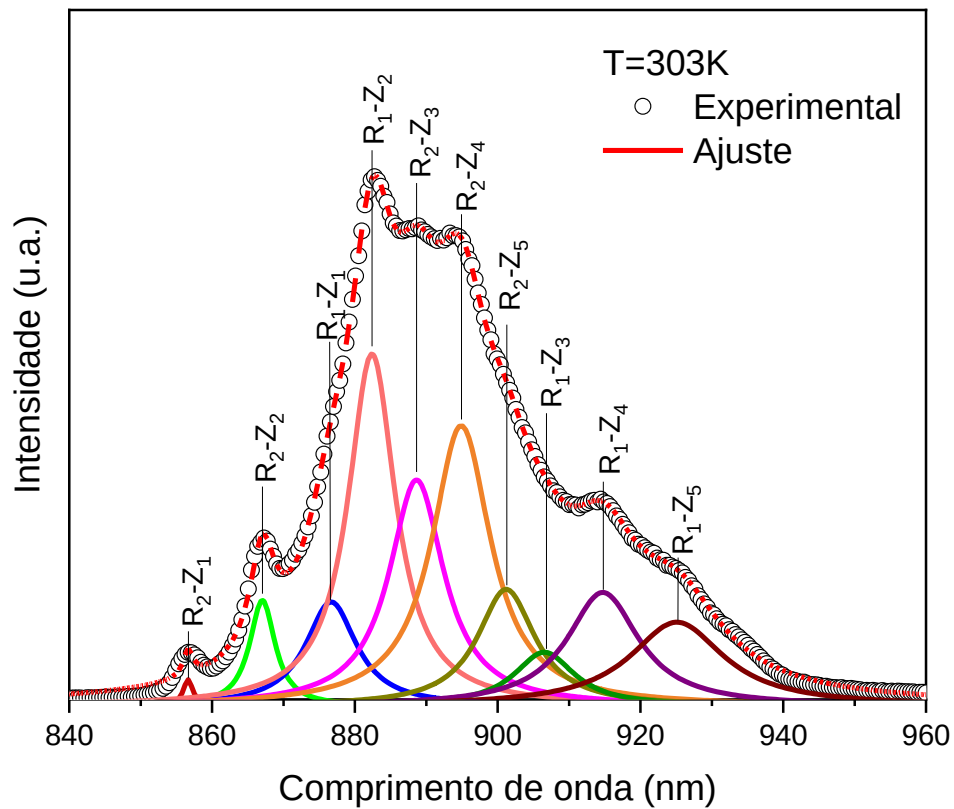
Optou-se por essa amostra com base nos resultados de DRX da seção 4.2.1, amostra na qual há um teor de oxigênio maior, com a possível formação de fase do  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ .

A fim de comparação, foi utilizada mesmo comprimento de onda do laser (800nm), assim como potência dele (6,2mW). Na Figura 4.32 é exibido o espectro de emissão relativa à transição  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  para o neodímio, com a variação de temperatura.



**Figura 4. 32:** Espectro de emissão do  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Nd}^{3+}$  excitado com laser de 800nm, potência de 6,2mW, em diferentes temperaturas.

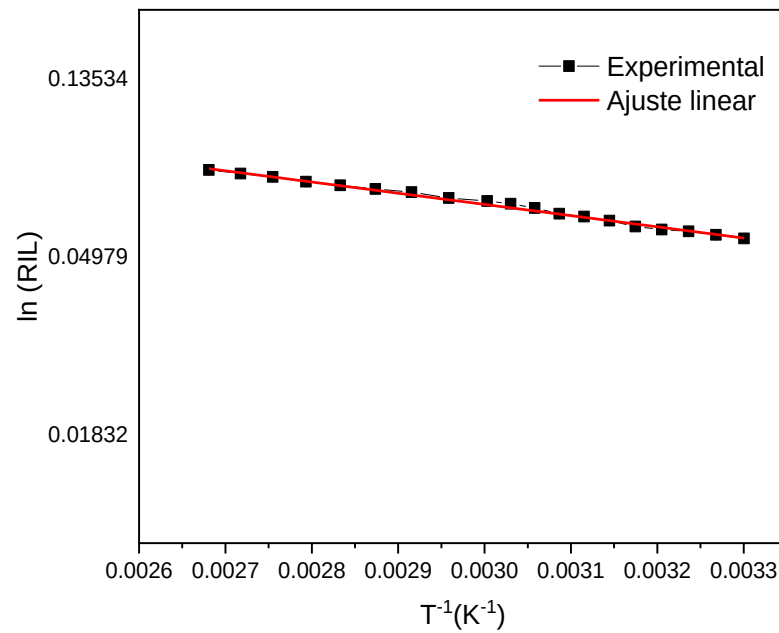
Como citado na seção 4.1.4, o processo de excitação e emissão é semelhante àquele para o  $\text{YF}_3$ : o nível  $^4\text{F}_{3/2}$  se divide em dois subníveis ( $R_1$  e  $R_2$ ), enquanto o nível fundamental se divide em cinco subníveis ( $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$  e  $Z_5$ ). Todos os 10 subníveis Stark foram decompostos e estão apresentados na Figura 4.33. As intensidades usadas para o cálculo da sensibilidade do YOF são  $I_1$  ( $R_2-Z_1$ , centrada em  $\sim 857,11$  nm) e  $I_3$  ( $R_1-Z_2$ , centrada em  $\sim 883,19$  nm), por serem as linhas que apresentam menor superposição. Da mesma maneira, a equação que rege a razão entre as intensidades de luminescência é a distribuição de Boltzmann, apresentada na Equação 4.3.



**Figura 4. 33:** Decomposição dos subníveis Stark referentes à transição  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ , à temperatura de 303K para  $Y_7O_6F_9:Nd$ .

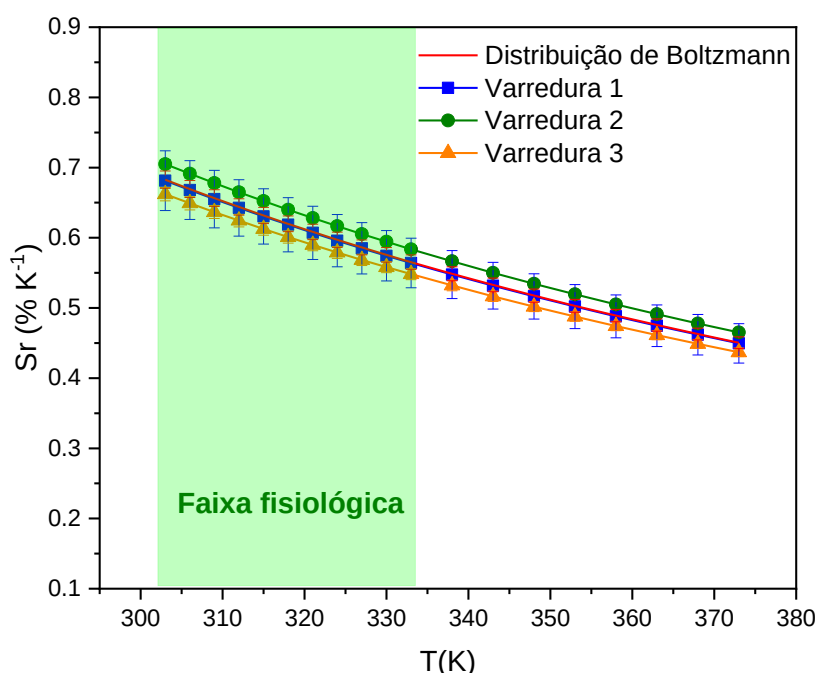
Para observar o comportamento dos dados experimentais em relação ao modelo usado, é feito um gráfico do logaritmo natural dos valores de RIL obtidos, versus o inverso de suas respectivas temperaturas. Este gráfico é apresentado na Figura 4.34, exibindo um comportamento linear, no qual foi feito um ajuste usando a Equação 4.4. Baseado neste comportamento, podemos afirmar que o material possui uma indicação de sensor promissor (WADE; COLLINS; BAXTER, 2003).





**Figura 4. 34:** Gráfico dos valores de  $\ln (RIL)$  de 303 a 373K para  $Y_7O_6F_9:Nd$ .

Com os valores experimentais em concordância com o modelo teórico, foi possível calcular os valores de sensibilidade. Conforme mencionado na seção 4.1.4, a sensibilidade relativa é parâmetro mais importante ao comparar a eficácia de um termômetro. A Figura 4.35 apresenta 3 varreduras, numa faixa de 303 a 373 K, para a amostra de  $Y_7O_6F_9:Nd$ , onde cada uma aponta valores de sensibilidade relativa e sua respectiva temperatura. Foi feita então uma média dessas 3 varreduras, e esta foi ajustada recorrendo à Equação 4.6 (WANG *et al.*, 2022, 2021).



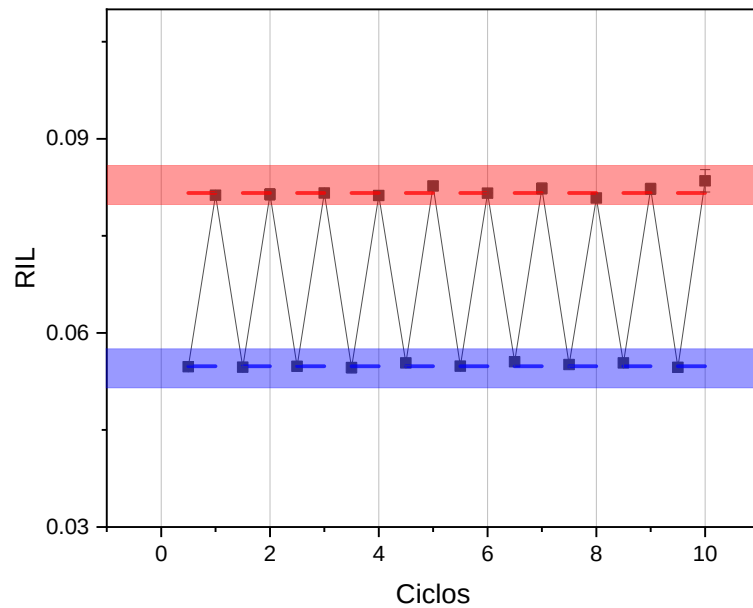
**Figura 4. 35:** Valores de sensibilidade relativa ( $S_r$ ) para o  $Y_7O_6F_9:Nd$ , em uma faixa de 303 a 373K.

O valor máximo encontrado foi de  $0,68\%K^{-1}$  para a temperatura de 303 K ( $30^\circ C$ ). Nota-se que ao sofrer tratamento térmico, o valor da sensibilidade triplica, e isso é exibido na Tabela 3, ao comparar os valores para antes e depois do tratamento térmico, usando RIL baseado nos subníveis Stark em ambos compostos estudados.

**Tabela 3:** Comparação do desempenho de sensibilidade relativa de diferentes matrizes dopadas com  $Nd^{3+}$ , baseadas nos subníveis Stark.

| Material    | Exc. (nm) | Faixa de temperatura (K) | $S_r(\% \cdot K^{-1})$ em 303 K |
|-------------|-----------|--------------------------|---------------------------------|
| $YF_3$      | 800       | 303-373                  | 0,22                            |
| $Y_7O_6F_9$ | 800       | 303-373                  | 0,68                            |

Com o propósito de garantir a repetibilidade das medidas, dez ciclos consecutivos de aquecimento e resfriamento para o composto  $Y_7O_6F_9:Nd$ , estimando seus valores termométricos para cada repetição do ciclo, para temperaturas mínimas e máximas, 303 e 373 K, respectivamente. A repetibilidade pode ser estimada pela Equação 4.7. A Figura 4.36 apresenta um gráfico onde é possível observar que as medidas têm uma flutuação mínima, com  $R\% = 99,21\%$ , apontando um bom desempenho e bom valor de repetibilidade das medidas.



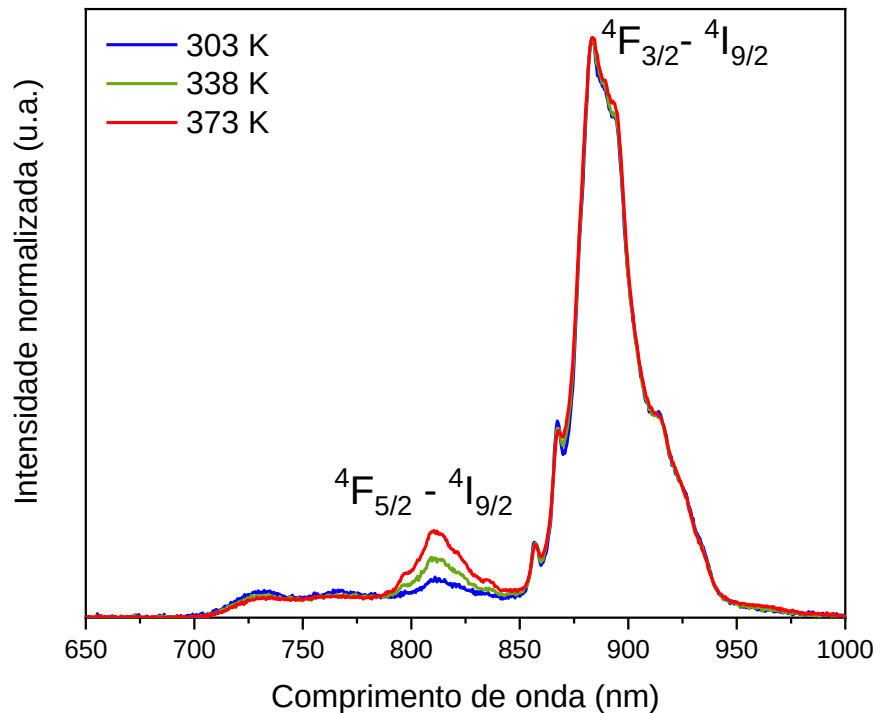
**Figura 4. 36:** Ciclos de aquecimento (373K) e resfriamento (303K) para garantir a repetibilidade do sensor térmico.

#### 4.1.6 Sensoriamento térmico ( $\lambda_{exc} = 660 \text{ nm}$ )

A pequena diferença de energia entre os subníveis Stark usados anteriormente, pode ser considerado um fator limitante na determinação da sensibilidade térmica. Com o intuito de um aumento na sensibilidade relativa, foi utilizado um laser de diodo com comprimento de onda de 660 nm. De acordo com Suta e colaboradores (2020), a excitação com comprimentos de onda inferiores a 800 nm pode oferecer a possibilidade de usar as emissões devido às transições  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  e  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  (SUTA *et al.*, 2020). Além disso, a maioria dos lasers de diodo usados em sensoriamento possuem comprimento de onda próximo de 800 ou 980 nm (ZHOU *et al.*, 2020a).

Ao ser excitada com laser de 660 nm, a amostra  $YF_3:Nd$  apresentou intensidade de emissão muito reduzida, tendo uma relação sinal-ruído extremamente baixa. Desta forma, a única amostra estudada foi  $Y_7O_6F_9:Nd$ . A Figura 4.37 apresenta o espectro de emissão do  $Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$  excitado com laser de 660nm numa faixa de temperatura de 303 a 373 K, com potência de 11 mW. Neste espectro, podemos observar duas bandas de emissão: a banda de emissão referente à transição  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , indo de 787 a 840 nm, aproximadamente, e com seu máximo em  $\sim 812 \text{ nm}$ ; E a

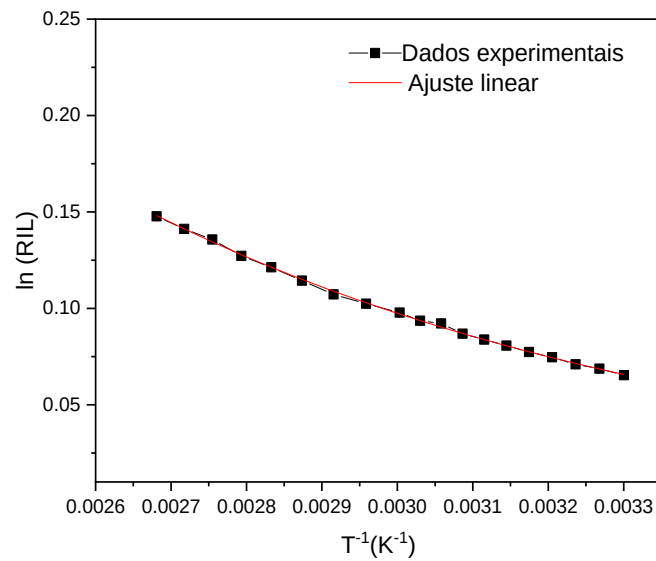
banda referente à transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , vai de 849 a 944 nm, com máximo em ~883 nm. Essas intensidades máximas foram empregadas posteriormente para cálculo de RIL, e na determinação da sensibilidade relativa. Além disso, nota-se um patamar de 706 a 786 nm, possivelmente relacionado à fluorescência gerada pelo laser.



**Figura 4. 37:** Espectro de emissão do  $Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$  excitado com laser de 660 nm, potência de 11 mW, numa faixa de temperatura de 303 a 373 K.

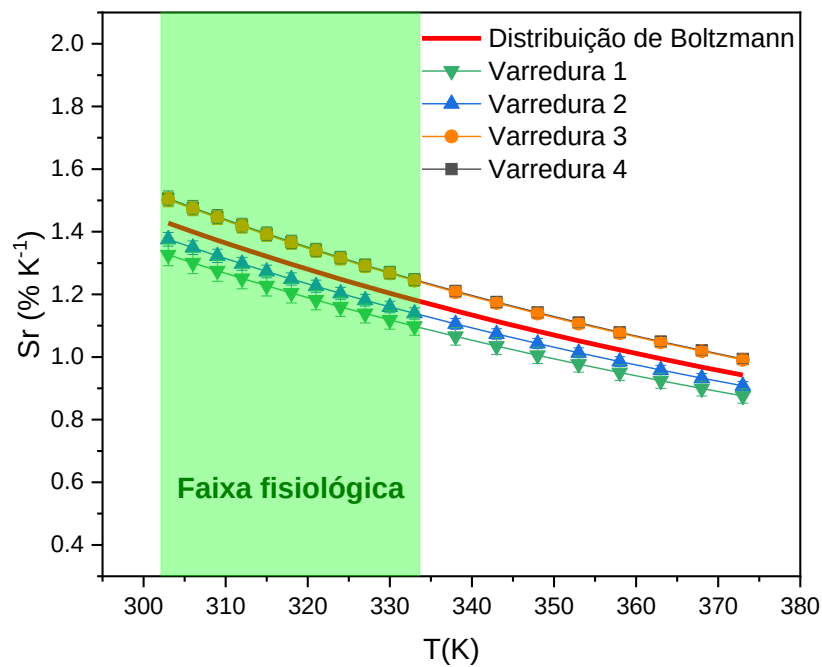
Para este caso específico, não foram usados subníveis Stark, e sim a razão da intensidade entre as duas bandas de emissão observadas, que correspondem às transições níveis  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  e  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , onde os níveis  ${}^4F_{5/2}$  e  ${}^4F_{3/2}$  são acoplados termicamente e a equação que rege a razão entre as intensidades de luminescência também é a distribuição de Boltzmann (Equação 4.3) (LAIA *et al.*, 2023a).

Visando analisar a correspondência dos dados experimentais mais uma vez, com o modelo utilizado, foi elaborado um gráfico do logaritmo natural dos valores obtidos de RIL *versus* o inverso de suas respectivas temperaturas. A Figura 4.38 apresenta este gráfico, onde é observado um comportamento linear, que foi ajustado utilizando a Equação 4.4. Este comportamento linear indica que o material exibe um bom indicativo de possível sensor (WANG; WOLFBEIS; MEIER, 2013).



**Figura 4. 38:** Gráfico dos valores de  $\ln(RIL)$  de 303 a 373K para  $Y_7O_6F_9:Nd$ , excitado com laser CW de 660 nm.

Para estimar o desempenho do  $Y_7O_6F_9$  como termômetro, utilizamos como parâmetro comparativo a sensibilidade relativa ( $S_r$ ). Quatro varreduras foram feitas, de 303 a 373 K. Os valores experimentais foram ajustados a partir da Equação 4.6 e estão apresentados na Figura 4.39.



**Figura 4. 39:** Valores de sensibilidade relativa ( $S_r$ ) para o  $Y_7O_6F_9:Nd$ , em uma faixa de 303 a 373K, excitado com laser CW de 660 nm.

O valor máximo encontrado para a sensibilidade relativa foi de  $1,42 \%K^{-1}$  para a temperatura de 303 K. Este valor é considerado muito bom, aumentando em 2x a sensibilidade relativa do  $Y_7O_6F_9:Nd$  ao trocar a fonte de excitação. Uma vantagem adicional, é que o comprimento de onda de excitação em 660 nm está dentro da primeira janela biológica, assim como a emissão observada, possibilitando maior penetração em tecidos e órgãos (DEL ROSAL *et al.*, 2017).

Na literatura, compostos excitados com comprimento de onda abaixo de 800 nm, que estejam dentro da primeira janela biológica ainda são poucos. Suta e colaboradores conseguiram obter um valor para sensibilidade relativa acima de  $1 \%K^{-1}$  ao excitar  $LaPO_4:Nd$  com laser CW de 690 nm também explorando emissões referentes às transições  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  e  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ . (SUTA *et al.*, 2020). Laia e colaboradores investigaram a matriz de  $YVO_4$  dopada com  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e codopada por eles sob excitação de 660 nm. Valores acima de  $1 \%K^{-1}$  também foram encontrados (LAIA *et al.*, 2023b).

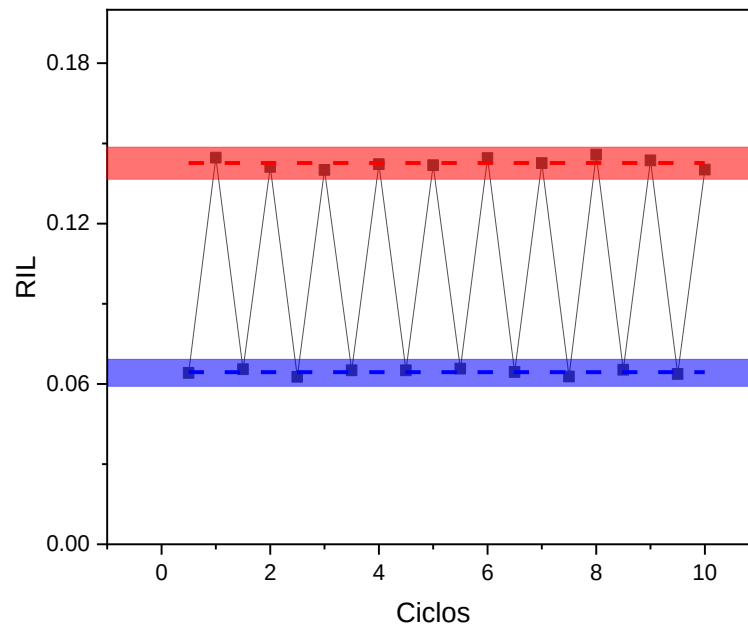
Para fins de comparação, a Tabela 4 é construída com os valores de sensibilidade relativa deste trabalho para as diferentes matrizes e diferentes fontes de excitação. É observado um amplo aumento nos valores das sensibilidades relativas. Primeiro, ao aumentar o teor de oxigênio no sistema YF-YOF. E segundo, mudando a fonte de excitação.

**Tabela 4:** Comparação do desempenho de sensibilidade relativa das matrizes dopadas com  $Nd^{3+}$ , com diferentes fontes de excitação.

| Material                                     | Exc. (nm) | Faixa de temperatura (K) | Sr( $\%K^{-1}$ ) em 303 K |
|----------------------------------------------|-----------|--------------------------|---------------------------|
| YF <sub>3</sub>                              | 800       | 303-373                  | 0,22                      |
| Y <sub>7</sub> O <sub>6</sub> F <sub>9</sub> | 800       | 303-373                  | 0,68                      |
| Y <sub>7</sub> O <sub>6</sub> F <sub>9</sub> | 660       | 303-373                  | 1,42                      |

Considerando o que foi exposto para a matriz de YOF: Nd sob excitação de 660 nm, com o objetivo de assegurar a repetibilidade do potencial sensor, dez ciclos consecutivos de aquecimento e resfriamento foram conduzidos e, durante cada ciclo, os valores termométricos para as temperaturas máxima e mínima foram registrados. Procedimento chamado de repetibilidade e quantificado pela Equação 4.7. Na Figura

4.40 observa-se mínimas variações nos parâmetros.



**Figura 4. 40:** Ciclos de aquecimento (373K) e resfriamento (303K) para garantir a repetibilidade do sensor térmico.

Para ser considerado um bom sensor, é necessário apresentar uma repetibilidade maior que 95%. Com mínimas flutuações, o valor encontrado foi de 95,17%, indicando uma boa repetibilidade (PUDOVKIN; GINKEL; LUKINOVA, 2021).

## 5 CONCLUSÕES

---

Neste trabalho foi investigado o sistema YF-YOF, os quais foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas ( $\text{YF}_3$ ), com posterior tratamento térmico ( $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ ). O tempo de tratamento térmico foi avaliado na formação do composto  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ , assim como o teor de oxigênio absorvido durante a calcinação. A análise de difração de raios X mostra a formação de fase única cristalina para o  $\text{YF}_3$ , e a evolução e transição do fluoreto de ítrio para oxifluoreto de ítrio.

Através da análise dos resultados de XPS, foi possível determinar os elementos químicos nas amostras em estudo, assim como suas respectivas porcentagens atômicas. Ademais, tornou-se evidente não somente o aumento do teor de oxigênio nas amostras com o incremento da temperatura de tratamento térmico, como também foram observados deslocamentos de energia, indicando alterações nas ligações Y-F para Y-O, ficando aparente, principalmente, nos espectros de alta resolução referentes ao orbital 1s do oxigênio e 3d do ítrio.

A investigação da morfologia dos compostos através das imagens de MEV, mostrou a formação de partículas de tamanho submicrométrico, apresentando formato de bastão. Para o  $\text{YF}_3$ , o histograma para a distribuição do tamanho de partículas obtido, apresentou valores de  $644 \pm 127$  e  $344 \pm 47$  nm para comprimento e largura, respectivamente. Com o aumento da temperatura, foi observado um aumento na aglomeração das partículas, dificultando a medição de tamanho para as amostras com tratamento térmico posterior.

As medidas de absorção óptica apontam as transições típicas do íon neodímio para os dois compostos. Há uma ligeira diferença na intensidade de algumas transições ao comparar os dois espectros, mas como trata-se de matrizes diferentes, é algo esperado. Características estruturais como simetria local do íon, campo cristalino da matriz, fazem com que as bandas sofram pequenas mudanças.

No sensoriamento de temperatura, a técnica de razão de intensidade de luminescência (RIL) para níveis acoplados termicamente. Dois esquemas da técnica RIL foram utilizados, assim como dois lasers com comprimento de onda de excitação. O primeiro, explorando os subníveis Stark do nível  $^4\text{F}_{3/2}$ , usando o laser CW de 800 nm. O segundo, usando as intensidades de luminescência referentes às transições  $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  e  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ .



Usando o laser de 800 nm com potência de 6,2 mW, foi avaliada como potencial sensor óptico luminescente a amostra de  $\text{YF}_3$  dopada com 1mol% de  $\text{Nd}^{3+}$ , com emissão inteiramente dentro da primeira janela biológica. Baseado no método LIR para subníveis Stark, foi calculada a sensibilidade relativa baseada nas transições  $R_1-Z_1$  (centrada em 866,84 nm) e  $R_2-Z_1$  (centrada em 857,11 nm). O valor obtido para  $S_r$  foi de  $0,22 \text{ \%K}^{-1}$ , considerado um bom valor.

Ao analisar a amostra  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  dopada com 1mol% de  $\text{Nd}^{3+}$  sob as mesmas condições (laser CW de 800 nm para excitação e potência de 6,2 mW), observou-se que alterações estruturais como o aumento do teor de oxigênio e campo cristalino influenciaram na resposta térmica desta. As intensidades usadas para o cálculo da sensibilidade do YOF foram ( $R_1-Z_2$ , centrada em  $\sim 883,19$  nm) e ( $R_2-Z_1$ , centrada em  $\sim 857,11$  nm), por serem as linhas que apresentaram menor superposição dos subníveis Stark. O valor da sensibilidade relativa obtido foi de  $0,68 \text{ \%K}^{-1}$ , três vezes mais sensível, apresentando aprimoramento ao ser comparada com a  $\text{YF}_3: \text{Nd}^{3+}$ .

Mudando a fonte de excitação, usando o laser CW de 660 nm, e adotando a metodologia RIL analisando a razão da intensidade entre as duas bandas de emissão que correspondem às transições níveis  $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  e  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , a amostra  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  dopada com 1% de  $\text{Nd}^{3+}$  apresentou uma sensibilidade relativa de  $1,42 \text{ \%K}^{-1}$ , duas vezes mais sensível comparada àquela excitada por 800 nm.

É importante destacar que as potências utilizadas, tanto no laser de 800 nm (6,2 mW) quanto no de 660 nm (11 mW), são consideradas baixas de acordo com a Exposição Máxima Permitida (MPE - *maximum permissible exposure*) para a pele humana, um parâmetro que determina a densidade de potência do laser segura para aplicação biológico, sem danos. Além da baixa potência dos lasers, os valores de sensibilidade obtidos com uma baixa concentração de dopagem nas amostras (1mol% de  $\text{Nd}^{3+}$ ), juntamente com a excitação e emissão dentro da primeira janela biológica, indicam que os compostos estudados, dopados com neodímio, são potenciais candidatos para aplicação em sensores ópticos luminescentes.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ANDRADE, A. B. **Síntese, caracterização estrutural e óptica de compostos fosfato e fluoretos micro e nanoestruturados**. 2016. - Universidade Federal de Sergipe, [s. l.], 2016.
- ANDRADE, A. B.; BISPO, G. F. C.; MACEDO, Z. S.; VALERIO, M. E. G. Synthesis and characterization of luminescent  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$  and  $\text{Dy}$ )-doped  $\text{LiYF}_4$  microcrystals produced by a facile microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Luminescence**, v. 219, n. October 2019, p. 0–7, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116843>
- ANDRADE, A. B.; FERREIRA, N. S.; VALERIO, M. E. G. Particle size effects on structural and optical properties of  $\text{BaF}_2$  nanoparticles. **RSC Advances**, v. 7, n. 43, p. 26839–26848, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7ra01582h>
- BAEK, S.; JUNG, I. H. Phase diagram study and thermodynamic assessment of the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-YF}_3$  system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 12, p. 5079–5092, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.005>
- BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W.; KAMMAKAKAM, I. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>
- BENAYAS, A.; DEL ROSAL, B.; PÉREZ-DELGADO, A.; SANTACRUZ-GÓMEZ, K.; JAQUE, D.; HIRATA, G. A.; VETRONE, F.  $\text{Nd:YAG}$  Near-Infrared Luminescent Nanothermometers. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 5, p. 687–694, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adom.201400484>
- BEVAN, D. J. M.; MANN, A. W. The Crystal Structure of  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ . **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 31, n. 5, p. 1406–1411, 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1042/bj0860514>
- BEVAN, D. J. M.; MOHYLA, J.; HOSKINS, B. F.; STEEN, R. J. The crystal structures of some Vernier phases in the yttrium oxide- fluoride system. v. 27, n. 3, p. 451–465, 1990.
- BEZERRA, C. dos S.; VALERIO, M. E. G. Structural and optical study of  $\text{CaF}_2$  nanoparticles produced by a microwave-assisted hydrothermal method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 501, p. 106–112, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.08.025>

- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b9nr00377k>
- BRANDÃO-SILVA, A. C.; GOMES, M. A.; NOVAIS, S. M. V.; MACEDO, Z. S.; AVILA, J. F. M.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. A. R. C. Size influence on temperature sensing of erbium-doped yttrium oxide nanocrystals exploiting thermally coupled and uncoupled levels' pairs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 731, p. 478–488, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.156>
- BRITES, C. D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. **Advanced Optical Materials**, v. 7, n. 5, p. 1–30, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adom.201801239>
- BRITES, C. D. S.; MARIN, R.; SUTA, M.; CARNEIRO NETO, A. N.; XIMENDES, E.; JAQUE, D.; CARLOS, L. D. Spotlight on Luminescence Thermometry: Basics, Challenges, and Cutting-Edge Applications. **Advanced Materials**, v. 35, n. 36, p. 1–45, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.202302749>
- BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527670772>
- CRUZ, B. M.; LILGE, T. S.; ANDRADE, A. B.; MOURA, R. P. R.; ALENCAR, M. A. R. C.; RODRIGUES, J. J.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. One-step synthesis of YF<sub>3</sub>:Nd rod-like particles for contactless luminescent thermometers. **Optical Materials**, v. 131, n. May, p. 112661, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112661>
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. Edinburgh Gate: Pearson, 2014.
- ĐAČANIN FAR, L.; LUKIĆ-PETROVIĆ, S. R.; ĐORĐEVIĆ, V.; VUKOVIĆ, K.; GLAIS, E.; VIANA, B.; DRAMIĆANIN, M. D. Luminescence temperature sensing in visible and NIR spectral range using Dy<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> doped YNbO<sub>4</sub>. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 270, n. 1 February 2018, p. 89–96, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.12.044>
- DEL ROSAL, B. *et al.* Neodymium-doped nanoparticles for infrared fluorescence bioimaging: The role of the host. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 14, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4932669>

- DEL ROSAL, B.; XIMENDES, E.; ROCHA, U.; JAQUE, D. In Vivo Luminescence Nanothermometry: from Materials to Applications. **Advanced Optical Materials**, v. 5, n. 1, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adom.201600508>
- DEVARAJULU, G.; PRASAD, P. S.; SUSHMA, N. J.; REDDY, C. M.; CHOURASIA, S.; PRASAD RAJU, B. D. Effect of neodymium ions on upconversion fluorescence studies of oxyfluorosilicate glasses for optoelectronic devices. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 16076–16083, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.123>
- DHAK, P.; PATEL, S. K. S.; KIM, M. K.; LEE, J. H.; KIM, M.; KIM, S. K. Hydrothermal synthesis, structural analysis and room-temperature ferromagnetism of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> nanorods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 408, p. 67–72, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.019>
- DRAMICANIN, M. **Luminescence Thermometry**. [S. l.: s. n.].
- ECHLIN, P. **Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. [S. l.: s. n.].
- EGERTON, R. F. **Physical Principles of Electron Microscopy**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(05\)71290-6](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(05)71290-6)
- GEETHA, P.; UMAMAHESWARI, S. Heat transfer capacity in millimeter size breast cancer cells analysis through thermal imaging and FDNCNN for primary stage identification. **Biomedical Signal Processing and Control**, v. 80, n. P2, p. 104361, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bspc.2022.104361>
- GODERSKI, S.; RUNOWSKI, M.; WOŹNY, P.; LAVÍN, V.; LIS, S. Lanthanide Upconverted Luminescence for Simultaneous Contactless Optical Thermometry and Manometry-Sensing under Extreme Conditions of Pressure and Temperature. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 36, p. 40475–40485, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09882>
- GOMES, M. A.; BRANDÃO-SILVA, A. C.; AVILA, J. F. M.; ALENCAR, M. A. R. C.; RODRIGUES, J. J.; MACEDO, Z. S. Particle size effect on structural and optical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup> nanoparticles prepared by coconut water-assisted sol-gel route. **Journal of Luminescence**, v. 200, p. 43–49, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.004>
- GOMES, M. A.; CARVALHO, I. S.; DOMINGOS, L. F. A.; BRANDÃO-SILVA, A. C.; AVILA, J. F. M.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. A. R. C.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. Temperature-sensitive luminescence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup> nanocrystals

- produced by an eco-friendly route. **Optical Materials**, v. 89, n. November 2018, p. 536–542, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.064>
- GUI, Y.; YANG, Q.; SHAO, Y.; YUAN, Y. Spectroscopic properties of neodymium-doped alumina ( $\text{Nd}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) translucent ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 184, p. 232–234, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.12.042>
- HAN, C.; TAN, J.; XIONG, A.; ZHANG, T. Sensitive optical thermometer via efficient energy transfer in dual-emitting thermochromic  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphor. **Ceramics International**, v. 48, n. 4, p. 4732–4740, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.009>
- HAN, Q.; HAO, H.; YANG, J.; SUN, Z.; SUN, J.; SONG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, X. Optical temperature sensing based on thermal, non-thermal coupled levels and tunable luminescent emission colors of  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tri-doped  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 786, p. 770–778, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.047>
- HE, L.; XIA, L.; YANG, Y.; ZHENG, Q.; JIANG, N.; XU, C.; LIU, Y.; LIN, D. Morphology-controlled synthesis, growth mechanism and fluorescence of  $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . **Materials Research Bulletin**, v. 95, n. 3, p. 483–490, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.014>
- HONG, J.; ZHANG, L.; XU, M.; HANG, Y. Effect of erbium concentration on optical properties of  $\text{Er}:\text{YLF}$  laser crystals. **Infrared Physics and Technology**, v. 80, p. 38–43, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2016.11.009>
- HU, R.; LI, C.; WANG, X.; ZHOU, T.; YANG, X.; GAO, G.; ZHANG, Y. Synthesis of perovskite  $\text{KMgF}_3$  with microemulsion for photocatalytic removal of various pollutants under visible light. **Catalysis Communications**, v. 40, n. 3, p. 71–75, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.06.007>
- HUANG, B.; WANG, J.; TANG, Z. hua; LI, W. dong; ZHU, W. jian; GU, R. B. Fluoride-mediated corrosion mechanism of atmospheric-plasma-sprayed yttrium–aluminium garnet ceramic coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 13, p. 6146–6158, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.012>
- JANANI, K.; RAMASUBRAMANIAN, S.; SONI, A. K.; RAI, V. K.; THIYAGARAJAN, P. Luminescence properties of  $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  phosphors: A study on influence of synthesis temperature and dopant concentration. **Optik**, v. 169, n. March, p. 147–155, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.023>
- JAUQUE, D.; MARTÍNEZ MAESTRO, L.; DEL ROSAL, B.; HARO-GONZALEZ, P.;

- BENAYAS, A.; PLAZA, J. L.; MARTÍN RODRÍGUEZ, E.; GARCÍA SOLÉ, J. Nanoparticles for photothermal therapies. **Nanoscale**, v. 6, n. 16, p. 9494–9530, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4nr00708e>
- JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4301–4326, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2nr30764b>
- JEON, S. H.; NAM, K.; YOON, H. J.; KIM, Y. II; CHO, D. W.; SOHN, Y. Hydrothermal synthesis of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 1193–1199, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.062>
- JIA, S.; LI, C.; ZHAO, Z.; YAO, C.; JIA, Z.; QIN, G.; OHISHI, Y.; QIN, W. Er<sup>3+</sup>-doped ZnF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> fluoride glasses for 2.7 μm laser applications. **Materials Letters**, v. 227, p. 97–99, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.062>
- JIAO, A. J.; DUAN, Y. K.; LI, Z. W.; ZHANG, S. C.; SU, T.; ZHANG, Z. H.; FU, Z. H. YF<sub>3</sub> with Nanostructure: A Rare Earth Metal Fluoride Anode for Lithium-Ion Batteries. **Chemistry Select**, v. 8, n. 31, p. 1–9, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/slct.202302299>
- JOHN F. MOULDER; WILLIAM F. STICKLE; PETER E. SOBOL; KENNETH D. BOMBEN. **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. [S. l.: s. n.].
- KIM, D.-M.; LEE, S.-H.; ALEXANDER, W. B.; KIM, K.-B.; OH, Y.-S.; LEEW, S.-M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study on the Interaction of Yttrium–Aluminum Oxide with Fluorine-Based Plasma. v. 3459, n. 29098, p. 3455–3459, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04589.x>
- KIRIKOVA, N. Y.; KRUPA, J. C.; MAKHOV, V. N.; SEVERAC, C. XPS studies of the energy band structure of three Y<sup>3+</sup>-based fluoride compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 122, n. 1, p. 85–89, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00344-9](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00344-9)
- KOLESNIKOV, I. E.; GOLYEVA, E. V.; KALINICHEV, A. A.; KUROCHKIN, M. A.; LÄHDERANTA, E.; MIKHAILOV, M. D. Nd<sup>3+</sup> single doped YVO<sub>4</sub> nanoparticles for sub-tissue heating and thermal sensing in the second biological window. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 243, n. May 2017, p. 338–345, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.005>
- KOLESNIKOV, I. E.; KALINICHEV, A. A.; KUROCHKIN, M. A.; MAMONOVA, D. V.; KOLESNIKOV, E. Y.; KUROCHKIN, A. V.; LÄHDERANTA, E.; MIKHAILOV, M. D. New strategy for thermal sensitivity enhancement of Nd<sup>3+</sup>-based ratiometric luminescence

thermometers. **Journal of Luminescence**, v. 192, n. June, p. 40–46, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.024>

KOLESNIKOV, I. E.; KALINICHEV, A. A.; KUROCHKIN, M. A.; MAMONOVA, D. V.; KOLESNIKOV, E. Y.; KUROCHKIN, A. V.; LÄHDERANTA, E.; MIKHAILOV, M. D. Y2O3:Nd3+ nanocrystals as ratiometric luminescence thermal sensors operating in the optical windows of biological tissues. **Journal of Luminescence**, v. 204, n. May, p. 506–512, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.050>

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90004-J](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90004-J)

KUMAR, A.; TIWARI, S. P.; SWART, H. C.; ESTEVES DA SILVA, J. C. G. Infrared interceded YF3: Er3+/Yb3+ upconversion phosphor for crime scene and anti-counterfeiting applications. **Optical Materials**, v. 92, n. February, p. 347–351, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.050>

LAGE, M. M.; KRAMBROCK, K.; MOREIRA, R. L.; GESLAND, J. Y. Infrared-spectroscopic study of orthorhombic YF3 and LuF 3 single crystals. **Vibrational Spectroscopy**, v. 39, n. 2, p. 244–248, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2005.04.010>

LAIA, A. S. **Termometria Luminescente Dentro da 1ª e 2ª Janelas Biológicas e Aquecimento Óptico com Micro e Nanoestruturas de André Scheidegger Laia** ANDRÉ SCHEIDEGGER LAIA **Termometria Luminescente Dentro da 1ª e 2ª Janelas Biológicas e Aquecimento Óptico com Micro e N.** 2021. - Universidade Federal de Sergipe, [s. l.], 2021.

LAIA, A. S. *et al.* Investigating the Thermometric Performance of Inorganic Materials Doped with Nd3+ under Infrared LED Excitation: An Alternative for Deep Tissue Luminescent Thermometry. **Photonics**, v. 10, n. 5, 2023 a. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/photonics10050485>

LAIA, A. S.; HORA, D. A.; MARCOS, M. V.; XING, Y.; RODRIGUES, J. J.; MACIEL, G. S.; ALENCAR, M. A. R. C. Nd3+-doped LiBaPO4 phosphors for optical temperature sensing within the first biological window: A new strategy to increase the sensitivity. **Chemical Engineering Journal**, v. 399, n. March, p. 125742, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125742>

LAIA, A. S.; HORA, D. A.; MARCOS, M. V.; XING, Y.; RODRIGUES, J. J.; MACIEL, G. S.; ALENCAR, M. A. R. C. Comparing the performance of Nd3+-doped LiBaPO4

- phosphors as optical temperature sensors within the first biological window exploiting luminescence intensity ratio and bandwidth methods. **Journal of Luminescence**, v. 227, n. March, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117524>
- LAIA, A. S.; TAVARES, F. J. R.; DE OLIVEIRA, M. S. C.; MARCOS, M. V.; DE FATIMA GIMENEZ, I.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. A. R. C. Luminescent thermometry with YVO<sub>4</sub>:Er/Nd: Achieving high sensitivities within the 1st and 2nd biological windows. **Journal of Luminescence**, v. 265, n. September 2023, 2023 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120239>
- LI, R.; LIU, Y.; ZHANG, N.; LI, L.; LIU, L.; LIANG, Y.; GAN, S. Shape controllable synthesis and multicolour fluorescence of lanthanide doped Vernier yttrium oxyfluoride. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 16, p. 3928–3934, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5tc00371g>
- LI, Y.; LU, Y. L.; WU, K. D.; ZHANG, D. Z.; DEBLIQUY, M.; ZHANG, C. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of copper oxide-based gas-sensitive nanostructures. **Rare Metals**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01557-4>
- LILGE, T. S. **Aplicação de Titanatos de Alcalinos Terrosos em Células Solares de Estado Sólido**. 2017. - Universidade Federal de Pelotas, [s. l.], 2017.
- LILGE, T. S.; BEZERRA, C. S.; BISPO, G. F. C.; ANDRADE, A. B.; MACEDO, Z. S.; MOREIRA, M. L.; VALERIO, M. E. G. Influence of Eu valence in the optical activity of BaTiO<sub>3</sub> decorated with CaF<sub>2</sub> synthesized by microwaveassisted hydrothermal method. **Dalton Transactions**, p. 1–9, 2020.
- LIU, H. G.; ZHENG, W. C. Theoretical investigations of the optical and EPR spectra for trivalent cerium and ytterbium ions in orthorhombic YF<sub>3</sub> crystal. **Physica B: Condensed Matter**, v. 496, p. 15–19, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.05.022>
- LIU, L.; CHEN, H.; LIU, B.; ZHANG, H.; TANG, B.; FENG, X.; SUN, Z.; ZHAO, J. Synthesis, structure and luminescent properties of a new Vernier phase Lu<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> doped by Eu<sup>3+</sup> as potential scintillator with unique lath tube architectur. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 8, p. 686–690, 2014. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60126-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60126-5)
- LOMHEIM, T. S.; DESHAZER, L. G. Optical-absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 11, p. 5517–5522, 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.324471>
- MA, M.; XU, C.; YANG, L.; REN, G.; LIN, J.; YANG, Q. Intense ultraviolet and blue



upconversion emissions in Yb<sup>3+</sup>Tm<sup>3+</sup> codoped stoichiometric Y7O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> powder. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 17, p. 3256–3260, 2011 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.05.035>

MA, M.; XU, C.; YANG, L.; REN, G.; LIN, J.; YANG, Q. Intense ultraviolet and blue upconversion emissions in Yb<sup>3+</sup> – Tm<sup>3+</sup> codoped stoichiometric Y7O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> powder. **Physica B**, v. 406, p. 3256–3260, 2011 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.05.035>

MARCINIAK, L.; BEDNARKIEWICZ, A.; KOWALSKA, D.; STREK, W. A new generation of highly sensitive luminescent thermometers operating in the optical window of biological tissues. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 24, p. 5559–5563, 2016 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6tc01484d>

MARCINIAK, L.; PROROK, K.; BEDNARKIEWICZ, A.; KOWALCZYK, A.; HRENIAK, D.; STREK, W. Water dispersible LiNdP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> nanocrystals: New multifunctional NIR–NIR luminescent materials for bio-applications. **Journal of Luminescence**, v. 176, p. 144–148, 2016 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.034>

MONDAL, M.; RAI, V. K. Multiple ratiometric thermometry: Enhanced sensing behaviour via Stark sublevels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 844, p. 155914, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155914>

MOREIRA, M. L.; MAMBRINI, G. P.; VOLANTI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal microwave: A new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 16, p. 5381–5387, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm801638d>

NEXHA, A.; CARVAJAL, J. J.; PUJOL, M. C.; DÍAZ, F.; AGUILÓ, M. Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: Strategies and applications. **Nanoscale**, v. 13, n. 17, p. 7913–7987, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0nr09150b>

PARK, C. Y.; PARK, S. Luminescent property of Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> co-doped Y7O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 178, p. 463–469, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.035>

PARK, S. Distinct structural and optical correlations of Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>7</sub>F and Y<sub>n</sub>(1-x)Eu<sub>x</sub>O<sub>n-1</sub>F<sub>n+2</sub> (x=0.001-0.1, n=6, 7) vernier phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 166, p. 176–179, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.044>

PASKOCIMAS, C. A.; ALMEIDA, D. K. de A.; VOLANTI, D. P.; SILVA, E. L. da; VARELA, J. A.; JÚNIOR, W. S. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PIGMENTOS NANOMÉTRICOS A BASE DE ALUMINA E ÓXIDO DE COBALTO VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICROONDAS**. Brasil n. PI-0801233-4. Concessão: 2009.

PEI, L.; JIAQI, Z.; YUANKUN, Z.; JIECAI, H. Preparation and optical properties of sputtered-deposition yttrium fluoride film. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 307, p. 429–433, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.02.047>

PERIŠA, J.; PAPAN, J.; DOLIĆ, S. D.; JOVANOVIĆ, D. J.; DRAMIĆANIN, M. D. Multicolor-tunable emissions of YOF: Ln<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>) nanophosphors. **Dyes and Pigments**, v. 155, n. February, p. 233–240, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.047>

PIÑOL, R.; BRITES, C. D. S.; SILVA, N. J.; CARLOS, L. D.; MILLÁN, A. **Nanoscale Thermometry for Hyperthermia Applications**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813928-8.00006-5>

POWELL, R. C. **Physics of Solid-State Laser Materials: Atomic, Molecular and Optical Physics**. [S. l.: s. n.]. E-book. Disponível em: <http://ir.obihiro.ac.jp/dspace/handle/10322/3933>

PUDOVKIN, M. S.; GINKEL, A. K.; LUKINOVA, E. V. Temperature sensitivity of Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>:YF<sub>3</sub> ratiometric luminescent thermometers at different Yb<sup>3+</sup> concentration. **Optical Materials**, v. 119, n. June, p. 111328, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111328>

RAI, V. K. Temperature sensors and optical sensors. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 88, n. 2, p. 297–303, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00340-007-2717-4>

RAKOV, N.; GUIMARÃES, R. B.; LOZANO B., W.; MACIEL, G. S. Structural and spectroscopic analyses of europium doped yttrium oxyfluoride powders prepared by combustion synthesis. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 4, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4816623>

ROCHA, U. *et al.* Neodymium-doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles for fluorescence bioimaging in the second biological window. **Small**, v. 10, n. 6, p. 1141–1154, 2014 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/smll.201301716>

ROCHA, U.; JACINTO, C.; KUMAR, K. U.; LÓPEZ, F. J.; BRAVO, D.; SOLÉ, J. G.;

- JAQUE, D. Real-time deep-tissue thermal sensing with sub-degree resolution by thermally improved Nd<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub> multifunctional nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 175, p. 149–157, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.034>
- ROCHA, U.; SILVA, C. J. da; SILVA, W. F.; GUEDES, I.; BENAYAS, A.; MAESTRO, L. M.; ELIAS, M. A.; BOVERO, E.; VEGGEL, F. C. J. M. Van; SOLÉ, J. A. G.; JAQUE, D. Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles. **ACS nano**, v. 7, n. 2, p. 1188–1199, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn304373q>
- ROCHA, U.; UPENDRA KUMAR, K.; JACINTO, C.; RAMIRO, J.; CAAMAÑO, A. J.; GARCÍA SOLÉ, J.; JAQUE, D. Nd<sup>3+</sup> doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 5, 2014 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4862968>
- RYAN, J. R.; BEACH, R. Optical absorption and stimulated emission of neodymium in yttrium lithium fluoride. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 9, n. 10, p. 1883, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1364/josab.9.001883>
- SAEED, N. A. M.; COETSEE, E.; KROON, R. E.; BETTINELLI, M.; SWART, H. C. Photoluminescence of Bi<sup>3+</sup> doped in YOF phosphor as an activator. **Optical Materials**, v. 119, n. May, p. 111291, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111291>
- SECU, C. E.; MATEI, E.; NEGRILA, C.; SECU, M. The influence of the nanocrystals size and surface on the Yb/Er doped LaF<sub>3</sub> luminescence properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 791, p. 1098–1104, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.267>
- SHARMA, S. K.; VERMA, D. S.; KHAN, L. U.; KUMAR, S.; KHAN, S. B. **Handbook of Materials Characterization**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_12)
- SILVA, W. S.; SILVA, A. C. A.; ROCHA, U.; DANTAS, N. O.; SILVA, W. F.; JACINTO, C. Nd<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals as self-referenced optical nanothermometer operating within the biological windows. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 317, p. 112445, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112445>
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7. ed. Boston: Cengage Learning, 2018.
- STEINKEMPER, H.; FISCHER, S.; HERMLE, M.; GOLDSCHMIDT, J. C. Stark level

analysis of the spectral line shape of electronic transitions in rare earth ions embedded in host crystals. **New Journal of Physics**, v. 15, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/5/053033>

STOPIKOWSKA, N.; RUNOWSKI, M.; WOŹNY, P.; GODERSKI, S.; LIS, S. Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb<sup>3+</sup> & Tm<sup>3+</sup>. **Journal of Luminescence**, v. 228, n. July, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117643>

STRELOW LILGE, T.; DOS SANTOS BEZERRA, C.; DA CUNHA BISPO, G. F.; BORGES ANDRADE, A.; SOARES MACEDO, Z.; MOREIRA, M. L.; GIROLDO VALERIO, M. E. Influence of Eu valence on the optical activity of BaTiO<sub>3</sub> decorated with CaF<sub>2</sub> synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 25, p. 8540–8548, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0dt01321h>

SUTA, M.; ANTIĆ, Ž.; ĐORĐEVIĆ, V.; KUZMAN, S.; DRAMIĆANIN, M. D.; MEIJERINK, A. Making Nd<sup>3+</sup> a Sensitive Luminescent Thermometer for Physiological Temperatures — An Account of Pitfalls in Boltzmann Thermometry. **Nanomaterials**, v. 10, n. 543, 2020. Disponível em: <https://doi.org/doi:10.3390/nano10030543>

TALIK, E.; ZAJDEL, P.; GUZIK, A.; SKRZYPEK, D.; LIPÍŃSKA, L.; MICHALSKA, M. Electronic and crystal structure, EPR and magnetic investigations of YF<sub>3</sub>:1%RE (RE = Pr, Ho, Er and Tm) and LaF<sub>3</sub>:1%Pr nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 616, p. 556–568, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.074>

TAN, M. C.; KUMAR, G. A.; RIMAN, R. E.; BRIK, M. G.; BROWN, E.; HOMMERICH, U. Synthesis and optical properties of infrared-emitting YF<sub>3</sub>:Nd nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 6, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3168442>

TAO, F.; WANG, Z.; YAO, L.; CAI, W.; LI, X. Synthesis and photoluminescence properties of truncated octahedral Eu-doped YF<sub>3</sub> submicrocrystals or nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 8, p. 3241–3245, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp065905z>

TEJEDA, E. M.; ARÁMBURO, M.; VARGAS, E.; CONTRERAS, O. E.; HIRATA, G. A. Novel bifunctional Nd: YAG / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as nanothermometer / nanoheater for potential biomedical applications. **Journal of Physics D: Applied Physics LETTER**, v. 51, p. 1361–6463, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad7e5>

VIERA VALENCIA, L. F.; GARCIA GIRALDO, D. **Thermometry at the Nanoescale**. [S. l.: s. n.]. v. 2

WADE, S. A.; COLLINS, S. F.; BAXTER, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 8, p. 4743–4756, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1606526>

WANG, C.; JIN, Y.; ZHANG, R.; YAO, Q.; HU, Y. A review and outlook of ratiometric optical thermometer based on thermally coupled levels and non-thermally coupled levels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 894, p. 162494, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162494>

WANG, D. Y.; MA, P. C.; ZHANG, J. C.; WANG, Y. H. Efficient Down- and Up-Conversion Luminescence in Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Co-doped Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> for Photovoltaics. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, n. 2, p. 447–454, 2018 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00093>

WANG, D.; ZHANG, P.; MA, Q.; ZHANG, J.; WANG, Y. Synthesis, optical properties and application of Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub>:Er<sup>3+</sup> for sensing the chip temperature of a light emitting diode. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 48, p. 13352–13358, 2018 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8tc05307c>

WANG, G.; QIN, W.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; WANG, Y.; CAO, C.; WANG, L.; WEI, G.; ZHU, P.; KIM, R. Enhancement of violet and ultraviolet upconversion emissions in Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-codoped YF<sub>3</sub> nanocrystals. **Optical Materials**, v. 31, n. 2, p. 296–299, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.04.013>

WANG, J.; WANG, F.; XU, J.; WANG, Y.; LIU, Y.; CHEN, X.; CHEN, H.; LIU, X. Lanthanide-doped LiYF<sub>4</sub> nanoparticles: Synthesis and multicolor upconversion tuning. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, n. 6–7, p. 731–736, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.03.021>

WANG, Q.; LIAO, M.; LIN, Q.; XIONG, M.; MU, Z.; WU, F. A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 850, p. 156744, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156744>

WANG, X.; CHU, C.; WU, Y.; DENG, Y.; ZHOU, J.; YANG, M.; ZHANG, S.; HUO, D.; HOU, C. Synthesis of yttrium(III)-based rare-earth metal-organic framework nanoplates and its applications for sensing of fluoride ions and pH. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 321, n. March, p. 128455, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128455>

WANG, X. D.; WOLFBEIS, O. S.; MEIER, R. J. Luminescent probes and sensors for temperature. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 19, p. 7834–7869, 2013.

Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3cs60102a>

WANG, X.; LIU, Q.; BU, Y.; LIU, C. S.; LIU, T.; YAN, X. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors. **RSC Advances**, v. 5, n. 105, p. 86219–86236, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra16986k>

WANG, Y.; LIU, G.; SUN, L.; XIAO, J.; ZHOU, J.; YAN, C.; AL, W. E. T. Nd<sup>3+</sup> p - Sensitized Upconversion Nanophosphors: Efficient In Vivo Bioimaging Probes with Minimized Heating Effect. n. 8, p. 7200–7206, 2013.

WANG, Y.; XU, C.; ZHENG, C.; WANG, X.; WANG, X.; GONG, L.; SUN, L. Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped Vernier phase Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> powders with efficient near-infrared quantum cutting, intense upconversion and downshifting from visible to mid-infrared. **Infrared Physics and Technology**, v. S1350-4495, n. 19, p. 30418–9, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.103004>

WANG, Y.; XU, C.; ZHENG, C.; WANG, X.; WANG, X.; GONG, L.; SUN, L. Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped Vernier phase Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> powders with efficient near-infrared quantum cutting, intense upconversion and downshifting from visible to mid-infrared. **Infrared Physics & Technology**, p. 103004, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.103004>

XIANG, G. X.; WANG, G. J.; ZHANG, Z. J.; FENG, H.; ZHAO, J. T.; WANG, J.; SUN, X. Y.; MAO, R. H.; WANG, Y. Multicolor luminescence properties of Ln<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub>: RE<sup>3+</sup> (Ln = Y, Lu; RE = Pr, Sm and Eu) nano-rods with bifurcation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 692, p. 471–477, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.306>

XU, W.; ZHAO, D.; ZHU, X.; ZHENG, L.; ZHANG, Z.; CAO, W. NIR to NIR luminescence thermometry in core/multishells-structured nanoparticles operating in the biological window. **Journal of Luminescence**, v. 225, n. February, p. 117358, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117358>

XU, W.; ZHAO, H.; ZHANG, Z.; CAO, W. Highly sensitive optical thermometry through thermally enhanced near infrared emissions from Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glass ceramic. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 178, p. 520–524, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.050>

YANG, G.; PARK, S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and

application of functional materials: A review. **Materials**, v. 12, n. 7, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12071177>

YANG, W.; KIM, S. H.; PARK, S. Multi-color tunable Ce<sup>3+</sup>-Mn<sup>2+</sup> cooperative Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> vernier phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 673, p. 1–7, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.225>

YUAN, Z.; SHEN, C.; ZHU, Y.; BAI, A.; WANG, J.; LIU, Y.; LYU, Y. Multiple morphologies of YF<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> microcrystals: Microwave hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescence properties. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 1513–1520, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.099>

ZALKIN, A.; TEMPLETON, D. H. The Crystal Structures of YF<sub>3</sub> and Related Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 10, p. 2453–2458, 1953.

ZHAO, J.; WU, L.; ZHANG, C.; LI, T.; JIANG, Q.; WANG, F. Ionic liquid-assisted synthesis of Yb<sup>3+</sup> + Tm<sup>3+</sup> codoped Y<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>9</sub> petal shaped microcrystals with enhanced upconversion emission. **Materials Research Bulletin**, v. 103, n. November 2017, p. 19–24, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.003>

ZHENG, T.; QIU, X.; ZHOU, L.; RUNOWSKI, M.; LIS, S.; DU, P.; LUO, L. Multiple ratiometric nanothermometry operating with Stark thermally and non-thermally-coupled levels in upconverting Y<sub>2</sub>-xMoO<sub>6</sub>:xEr<sup>3+</sup> nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 864, p. 158891, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158891>

ZHENG, T.; ZHOU, L.; QIU, X.; YANG, D.; RUNOWSKI, M.; LIS, S.; DU, P.; LUO, L. Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> co-doped Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> phosphors: A ratiometric luminescence thermometer based on Stark levels with tunable sensitivity. **Journal of Luminescence**, v. 227, n. July, p. 117517, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117517>

ZHONG, S.; LU, Y.; HUANG, Z.; WANG, S.; CHEN, J. Microwave-assisted synthesis of water-soluble YF<sub>3</sub> and YF<sub>3</sub>:Ln<sup>3+</sup> nanocrystals. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 966–970, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.036>

ZHONG, S.; WANG, S.; XU, H.; LI, C.; HUANG, Y.; WANG, S.; XU, R. Facile synthesis of water-soluble YF<sub>3</sub> and YF<sub>3</sub>: Ln<sup>3+</sup> nanocrystals. **Materials Letters**, v. 63, n. 5, p. 530–532, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.003>

ZHOU, J.; DEL ROSAL, B.; JAQUE, D.; UCHIYAMA, S.; JIN, D. Advances and challenges for fluorescence nanothermometry. **Nature Methods**, v. 17, n. 10, p. 967–

980, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41592-020-0957-y>

ZHOU, X.; WANG, Y.; WANG, H.; XIANG, L.; YAN, Y.; LI, L.; XIANG, G.; LI, Y.; JIANG, S.; TANG, X.; ZHOU, X. Nd<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-incorporated complexes as optical thermometer working in the second biological window. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 29, n. April, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2020.100345>

ZHU, G. X.; DA LI, Y.; LIAN, H. Z.; CHEN, Y. Z.; LIU, S. G. Hydrothermal synthesis and fluorescence of YF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, n. 5, p. 624–627, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2009.11.011>

ZITO, C. A.; ORLANDI, M. O.; VOLANTI, D. P. Accelerated microwave-assisted hydrothermal / solvothermal processing: Fundamentals , morphologies , and applications. 2018.

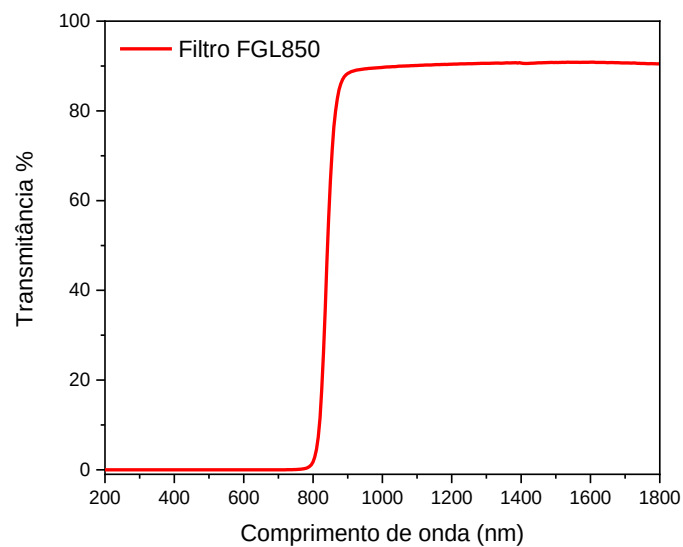


## APÊNDICE

---

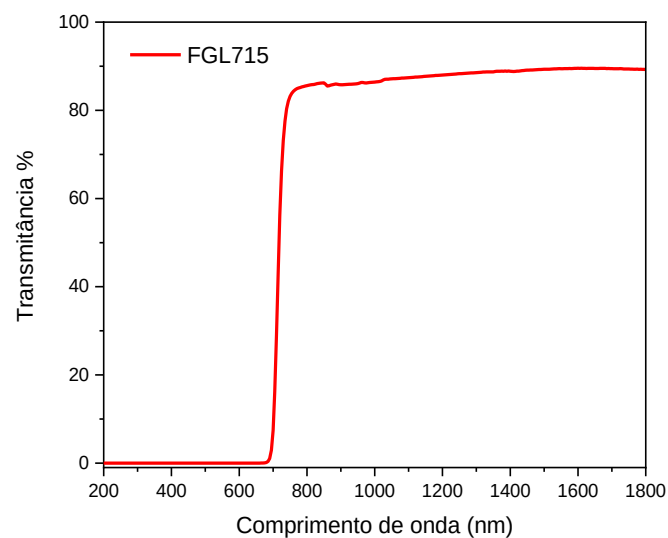
### Apêndice A – Filtros usados no aparato de sensoriamento

Na Figura A.1, descrita abaixo, está o espectro de transmitância do filtro FGL850, da ThorLabs. Este foi usado com o intuito de amenizar o espalhamento causado pelo laser de 800 nm.



**Figura A. 1:** Espectro de transmitância do filtro FGL850.

Na Figura A.2, apresenta o espectro de transmitância do filtro FGL715, da ThorLabs. Este foi usado com o intuito de amenizar o espalhamento causado pelo laser de 660 nm.



**Figura A. 2:** Espectro de transmitância do filtro FGL715.