



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

IGOR MACÊDO GONÇALVES

TERMOMETRIA POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM MICRO-  
CRISTAIS INDIVIDUAIS DE  $\text{NaYF}_4$  CODOPADOS COM  $\text{Yb}^{3+}$  E  $\text{Er}^{3+}$

Recife  
2019

**IGOR MACÊDO GONÇALVES**

**TERMOMETRIA POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM MICRO-  
CRISTAIS INDIVIDUAIS DE NaYF<sub>4</sub> CODOPADOS COM Yb<sup>3+</sup> E Er<sup>3+</sup>**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Óptica

Orientador: Prof. Leonardo de Souza Menezes

Recife  
2019

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

G635t      Gonçalves, Igor Macêdo  
            Termometria por conversão ascendente de energia em micro-  
            cristais individuais de NaYF<sub>4</sub> codopados com Yb<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> / Igor  
            Macêdo Gonçalves. – 2019.  
            124 f.: fig., tab.

            Orientador: Leonardo de Souza Menezes  
            Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de  
            Pernambuco. CCEN. Física. Recife, 2019.  
            Inclui referências e apêndice.

            1. Óptica. 2. Íons de lantanídeos. 3. Conversão ascendente de  
            energia . 4. Termometria óptica. I. Menezes, Leonardo de Souza  
            (orientador). II. Título.

535.2            CDD (22. ed.)                    UFPE-FQ 2019-38

**IGOR MACÊDO GONÇALVES**

**TERMOMETRIA POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM MICRO-  
CRISTAIS INDIVIDUAIS DE NaYF<sub>4</sub> CODOPADOS COM Yb<sup>3+</sup> E Er<sup>3+</sup>**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 10/05/2019.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Leonardo de Souza Menezes  
Orientador  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Sandra Sampaio Vianna  
Examinadora Interna  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Weliton Soares Martins  
Examinador Externo  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

*Aos meus pais, Ivonaldo e Daniela,  
ao meu irmão, Ítalo, e a minha namorada, Débora.*

## RESUMO

Íons de lantanídeos são amplamente utilizados na pesquisa científica devido as suas propriedades ópticas. Os elétrons opticamente ativos destes elementos encontram-se na subcamada eletrônica 4f, mais interna que as subcamadas 5s, 5p e 6s, resultando num efeito de blindagem eletrostática dos elétrons 4f. Deste modo, os elétrons opticamente ativos de elementos lantanídeos não sofrem influências significativas do campo cristalino da matriz hospedeira, mas suas propriedades ópticas continuam respondendo a agentes externos, como a luz de um laser ou a temperatura do meio onde a matriz contendo os íons lantanídeos se encontra. Portanto, até mesmo do ponto de vista teórico um íon lantanídeo é um bom candidato para aplicações de sensoriamento de grandezas físicas do ambiente externo. Estudos acerca da capacidade de sensoriamento térmico através do sinal fluorescente de conversão ascendente de energia (CAE) de nano- ou micro-estruturas dopadas com íons lantanídeos no estado trivalente são amplamente investigados na literatura. Em particular, nano- ou micro-estruturas baseadas na matriz de fluoreto de ítrio e sódio ( $\text{NaYF}_4$ ) na fase cristalina  $\beta$  codopada com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  garantem emissão fluorescente no visível bastante eficiente com excitação em torno de 980 nm. Para este tipo de sistema, o mecanismo de CAE para as emissões no visível do íon de érbio em torno de 520, 550 e 650 nm já é bem compreendido. Neste processo, a transferência de energia do sensibilizador  $\text{Yb}^{3+}$  para o aceitador  $\text{Er}^{3+}$  é eficiente e todas as emissões no visível dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  são processos de dois fótons. Uma técnica de termometria óptica bastante aplicada em sistemas dopados com  $\text{Er}^{3+}$  é a *fluorescence intensity ratio* (FIR), em que o sensoriamento térmico é feito através das variações da razão das intensidades de fluorescência dos níveis termicamente acoplados do íon de  $\text{Er}^{3+}$  (emissões em torno de 520 e 550 nm) com a mudança da temperatura do meio. Nesta dissertação, investigamos o uso de microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4$  codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  para realizar termometria óptica através da técnica de FIR. Para este propósito, desenvolvemos um aparato experimental baseado em um microscópio óptico invertido de varredura de amostra, que permite a localização de microcristais individuais distribuídos usando a técnica de *spin coating* sobre um coverslip. Este aparato é dotado de um sistema de aquecimento local de uma amostra de microcristais individuais. Nossa atividade experimental consistiu em: i) fazer imagens dos microcristais individuais através da varredura da amostra; ii) registrar os espectros de emissão de CAE com excitação em 977 nm em microcristais individuais, identificando as respectivas linhas de emissão no visível dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ ; iii) caracterizar opticamente as linhas de CAE em microcristais individuais através do estudo com variação de potência de excitação para modelar os processos de emissão e, por fim, iv) utilizar a técnica de FIR para estudar e avaliar o potencial de aplicação dos microcristais individuais para sensoriamento térmico. Nesta avaliação, medidas de alguns parâmetros, tal como a sensibilidade e a sensibilidade relativa do sistema, foram realizadas.

**Palavras-chave:** Íons de lantanídeos. Conversão Ascendente de Energia. Termometria Óptica.

## ABSTRACT

Lanthanide ions are widely used in scientific research due to their optical properties. The optically active electrons of these elements are in the 4f electronic subshell, more internal than the 5s, 5p and 6s subshells, resulting in an electrostatic shielding effect of the 4f electrons. Thus, the optically active electrons of lanthanide elements do not undergo significant influences from the crystalline field of the host matrix, but their optical properties continue to respond to external agents such as laser light or the temperature of the medium where the matrix containing the lanthanide ions is found. Therefore, even from the theoretical point of view a lanthanide ion is a good candidate for applications of sensing of physical quantities of the external environment. Studies on the thermal sensing capability through the energy upconverting fluorescent signal (CAE) of doped nano- or microstructures with lanthanide ions in the trivalent state are extensively investigated in the literature. In particular, nano- or microstructures based on the sodium yttrium fluoride ( $\text{NaYF}_4$ ) matrix in the  $\beta$  crystalline phase codoped with  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ensure fairly visible fluorescent emission with excitation around 980 nm. For this type of system, the CAE mechanism for visible emissions of the erbium ion around 520, 550 and 650 nm is well understood. In this process, the energy transfer from the  $\text{Yb}^{3+}$  sensitizer to the  $\text{Er}^{3+}$  acceptor is efficient and all visible emissions of  $\text{Er}^{3+}$  ions are two photon processes. A very common optical thermometry technique in  $\text{Er}^{3+}$  doped systems is the fluorescence intensity ratio (FIR), in which thermal sensing is done by varying the ratio of the fluorescence intensities of the thermally coupled  $\text{Er}^{3+}$  ion levels (emissions around 520 and 550 nm) with increasing temperature of the medium. In this dissertation, we investigated the use of individual microcrystals of  $\text{NaYF}_4$  codoped with  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  to perform optical thermometry through the FIR technique. For this purpose, we developed an experimental apparatus based on an inverted sample-scanning optical microscope, which allows the localization of individual microcrystals distributed using the spin coating technique on a coverslip. This apparatus is provided with a local heating system of the sample with the individual microcrystals. Our experimental activity consisted in: i) making images of the individual microcrystals by scanning the sample; ii) recording the CAE emission spectra with excitation at 977 nm in individual microcrystals, identifying the respective emission lines in the visible  $\text{Er}^{3+}$  ions; iii) optically characterizing CAE lines in individual microcrystals through the excitation power variation study to model the emission processes and, finally, iv) using the FIR technique to study and evaluate the application potential of individual microcrystals for thermal sensing. In this evaluation, measurements of some parameters, such as the sensitivity of the system, were performed.

**Keywords:** Lanthanide ions. Upconversion. Optical Thermometry.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Microscopia óptica por varredura de amostra</b> .....	<b>13</b>
2.1.1	Fundamentos do microscópio confocal e a técnica de microscopia por varredura de amostras .....	14
2.1.2	<i>Point Spread Function</i> (PSF) de um sistema óptico .....	18
2.1.3	Resolução de um sistema óptico .....	24
<b>2.2</b>	<b>Propriedades ópticas de íons de lantanídeos</b> .....	<b>30</b>
<b>2.3</b>	<b>Conversão ascendente de energia (CAE)</b> .....	<b>39</b>
<b>2.4</b>	<b>Termometria por conversão ascendente de energia</b> .....	<b>46</b>
<b>3</b>	<b>MICROCRISTAIS INDIVIDUAIS DE NaYF<sub>4</sub> CODOPADOS COM Yb<sup>3+</sup> E Er<sup>3+</sup></b> .....	<b>54</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese e caracterização</b> .....	<b>55</b>
<b>3.2</b>	<b>Preparação de amostras para estudo</b> .....	<b>62</b>
<b>3.3</b>	<b>Aparato experimental</b> .....	<b>66</b>
<b>3.4</b>	<b>Experimento 1: localização de microcristais individuais</b> .....	<b>78</b>
3.4.1	Resultados experimentais .....	79
3.4.2	Análise e discussão dos resultados .....	86
<b>3.5</b>	<b>Experimento 2: caracterização óptica das linhas de emissão de interesse para termometria</b> .....	<b>94</b>
3.5.1	Mecanismo de CAE em sistemas codopados com Yb <sup>3+</sup> e Er <sup>3+</sup> .....	95
3.5.2	Resultados experimentais .....	97
3.5.3	Análise e discussão dos resultados .....	101
<b>3.6</b>	<b>Experimento 3: termometria por CAE em microcristais individuais de NaYF<sub>4</sub> codopados com Yb<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup></b> .....	<b>106</b>

3.6.1	Resultados experimentais .....	107
3.6.2	Análise e discussão dos resultados .....	110
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>117</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>121</b>
	<b>APÊNDICE A – Código fonte em Matlab para a medida do número de contagens relativo a emissão de um microcristal individual .....</b>	<b>125</b>

---

## 1 INTRODUÇÃO

Íons de lantanídeos, particularmente no estado trivalente, possuem a característica de seus elétrons opticamente ativos estarem localizados via subcamada eletrônica 4f que é blindada eletrostaticamente pelas camadas superiores 5p e 5s. Esta blindagem é forte o suficiente para minimizar os efeitos do campo cristalino mas ainda permite que os elétrons blindados interajam com uma radiação incidente, tal qual a luz de um laser. Esta característica torna estes materiais interessantes do ponto de vista tecnológico. Podem, por exemplo, serem utilizados como dopantes em matrizes cristalinas com o intuito de realizar sensoriamento de grandezas físicas através de sua resposta fluorescente.

Em especial, o par de íons de lantanídeos itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) e érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) é amplamente utilizado em diversas matrizes cristalinas com o intuito de acentuar o fenômeno chamado de conversão ascendente de energia (CAE). Em sistemas baseados no par  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , CAE é a conversão de radiação de excitação no infravermelho próximo em fluorescência no intervalo espectral visível, originando fortes emissões no verde (em torno de 520 e 550 nm) e no vermelho (em torno de 650 nm). Os processos de CAE que originam estas emissões já estão bem compreendidos na literatura [1,2]. Porém, diversos estudos se concentram na síntese de matrizes cristalinas que maximizem estas emissões fluorescentes [3,4]. Uma matriz bastante eficiente na CAE é a matriz  $\text{NaYF}_4$  que possui duas fases cristalinas particulares, e apenas uma delas leva à observação de CAE de maneira eficiente (fase- $\beta$ ). Desse modo, diversos trabalhos têm sido realizados para estudar processos de CAE em matrizes de  $\text{NaYF}_4$  codopadas com os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  variando-se geralmente as concentrações dos íons e a morfologia das estruturas. Geralmente, estes estudos são realizados com estruturas nano ou micrométricas dispersas em soluções coloidais ou implantadas em outras estruturas, tais como materiais vítreos [1,2]. O objetivo deste tipo de estudo é

---

---

sempre maximizar a eficiência do sinal de CAE resultante das transições dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ .

Dentre as linhas de emissão fluorescente de materiais baseados no par  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  as emissões verdes, geralmente em 520 e 550 nm, possuem a característica de estarem separadas por um intervalo da ordem de no máximo  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Este intervalo de energia, considerado estreito, proporciona o fenômeno de acoplamento térmico entre os estados de energia  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  responsáveis por estas emissões. Este acoplamento térmico permite que parte da população de íons do érbio trivalente que estejam no estado  $^4\text{S}_{3/2}$  seja conduzida para o nível mais energético  $^2\text{H}_{11/2}$  devido à energia térmica disponível na matriz cristalina, ou seja, os quanta de vibração disponíveis na rede (fônons). Esta característica possibilita o sensoriamento térmico de um meio no qual uma matriz cristalina codopada com os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  esta imersa. A medida da temperatura deste meio pode ser feita através da razão da emissão fluorescente dos níveis emissores  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ .

Assim, nosso trabalho consiste em investigar a capacidade de sensoriamento térmico através do sinal fluorescente de CAE de microcristais *individuais de cerca de 1,45  $\mu\text{m}$*  de tamanho baseados na matriz  $\text{NaYF}_4$  na fase- $\beta$  e codopados com os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Para efetuar esta investigação experimental, montamos um aparato que possibilita a microscopia óptica destes microcristais individuais. Nosso sistema de microscopia é baseado em um microscópio invertido e na varredura da amostra que consiste em uma lamínula de vidro contendo os microcristais individuais ali distribuídos. Assim, de maneira simplória, nossos experimentos consistem em localizar microcristais individuais através da varredura e efetuar aquisições espectrais da fluorescência gerada devido à excitação dos microcristais individuais no infravermelho próximo.

---

Deste modo, este trabalho está dividido em mais 3 capítulos. No capítulo 2, discutiremos os fundamentos teóricos necessários para a realização das nossas investigações abordando conceitos como as propriedades ópticas dos íons de lantanídeos, critérios de resolução espacial de um sistema óptico, como efetuar termometria por sinal de fluorescência e discutiremos alguns processos de CAE. Também apresentaremos detalhes sobre a técnica de varredura de amostra. O capítulo 3 é o mais importante, pois contém os resultados obtidos em nosso trabalho. Descrevemos o protocolo de preparação de amostras para estudo, mostramos nosso aparato experimental e trazemos as atividades experimentais realizadas. Por último, no capítulo 4 fazemos considerações acerca dos nossos resultados e discutimos algumas perspectivas.

---

---

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo tem como objetivo principal abordar os conceitos teóricos fundamentais para o estudo do sinal de CAE em microcristais *individuais* de  $\text{NaYF}_4$  codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Assim, um sistema de microscopia de varredura foi desenvolvido para efetuar a localização dos microcristais individuais (detalhes sobre os procedimentos de preparação de amostras para estudo serão discutidos no capítulo 3). Desse modo, neste capítulo, a primeira seção (seção 2.1) é destinada à descrição da técnica de microscopia de varredura de amostra (necessária para nossos estudos) e também traz discussões acerca de conceitos inerentes a um sistema de microscopia, tais como, a *point spread function* (PSF) de um sistema óptico e critérios de resolução.

Íons de lantanídeos no estado trivalente são utilizados como dopantes nos nossos microcristais devido a suas características ópticas. Por isso, na seção 2.2, acrescentamos as propriedades ópticas destes materiais e a relevância das emissões fluorescentes destes íons no sensoriamento de grandezas físicas tais como a temperatura.

O fenômeno de interesse em nosso trabalho é a CAE promovida pela interação da luz de excitação com as micropartículas. Dessa forma, é crucial entendermos os fundamentos por trás deste fenômeno. A explicação fenomenológica de conceitos como transferência de energia e absorção de estado excitado são discutidos na seção 2.3 para a compreensão do processo de conversão ascendente que comumente ocorre em matrizes dopadas com íons de lantanídeos.

Por fim, em nosso trabalho realizamos medidas relacionadas à aplicação dos microcristais como sensores de temperatura do ambiente em que estão imersos. Para tal, é essencial compreender como é possível realizar termometria através do

---

---

sinal fluorescente de amostras. Utilizamos para nossos estudos termométricos uma técnica difundida neste campo conhecida como *fluorescence intensity ratio* (FIR). Então, a seção 2.4 discute como é possível efetuar medidas de temperatura a partir de sinais fluorescentes, a técnica de FIR utilizada e como podemos medir a eficiência do sensoriamento térmico realizado através do sinal de conversão ascendente dos microcristais estudados.

## **2.1 Microscopia óptica por varredura de amostra**

Como nosso trabalho consiste no estudo do sinal de CAE em microcristais individuais, nós utilizamos um sistema de microscopia a laser com varredura de amostra para localizar e escolher microcristais para estudo. Nossa amostra consiste em uma quantidade de cristais individuais suficientemente distantes uns dos outros sobre uma lamínula de vidro e circundados por ar. Assim, o procedimento de varredura da amostra é necessário para localizarmos um microcristal individual e, em seguida, fazer a aquisição e análise do sinal de emissão desta partícula.

De maneira concisa, a técnica de varredura de amostra consiste em focalizar luz laser na amostra de interesse através de uma objetiva de microscópio de alta abertura numérica (parâmetro que será discutido posteriormente). Em seguida, o procedimento de varredura do plano focal transversal da amostra é realizado movendo-a com um dispositivo translador. Quando a luz laser altamente focalizada atinge a amostra (um microcristal por exemplo) o processo de excitação eletrônica ocorre fazendo com que a amostra emita luz. Assim, o sinal de emissão da amostra é captado por um detector de luz e enviado para processamento computacional e construção da imagem da amostra a partir do sinal de emissão. Dessa forma, a imagem é montada pixel por pixel como num televisor. Os detalhes do procedimento de varredura de amostra serão apresentados nesta seção. Para este fim, discutiremos alguns fundamentos da técnica de microscopia confocal. A compreensão desta técnica auxiliará na introdução da técnica de microscopia por

---

---

varredura de amostra. Mais adiante, no capítulo 3, apresentaremos o aparato utilizado em nosso estudo bem como os detalhes para sua operação.

Quando estamos lidando com um sistema de microscopia óptica é fundamental sabermos o limite de resolução do sistema e, para isso, é essencial medirmos uma importante função do sistema óptico, a chamada *point spread function* (PSF) do sistema. Portanto, nesta seção, também será discutido o significado da PSF de um dado sistema óptico, bem como uma maneira de cálculo teórico da PSF. Em seguida, discutiremos sobre o limite de difração de um determinado sistema óptico e como a PSF se relaciona com o poder de resolução deste sistema. Também discutiremos os critérios de resolução de Sparrow e Rayleigh.

### 2.1.1 Fundamentos do microscópio confocal e a técnica de microscopia por varredura de amostras

A configuração do nosso aparato foi projetada baseada em um microscópio confocal de varredura. Compreender os fundamentos da técnica de microscopia confocal será uma boa introdução para abordarmos os princípios de utilização do nosso microscópio invertido de varredura de amostra. Desse modo, esta subseção é dedicada à exposição dos conceitos fundamentais de um microscópio confocal com enfoque nas particularidades da microscopia de varredura de amostra e suas vantagens no estudo de sistemas de microscopia óptica.

Normalmente, em um sistema de microscopia de fluorescência todo o campo de visão de uma determinada amostra é completamente iluminado, fazendo com que todas as partes da amostra dentro do campo de visão fluoresçam ao mesmo tempo [5]. Já em um microscópio confocal temos uma iluminação puntiforme da amostra a ser imageada. Além disso, toda a luz proveniente de regiões (transversais ou axiais) da amostra que estão fora da região focal é rejeitada

---

através da utilização de um dispositivo denominado de *pinhole*<sup>1</sup> [5,6]. A figura 2.1 ilustra o princípio básico de funcionamento de um microscópio confocal. Na figura 2.1a, vemos uma determinada amostra localizada no plano focal da objetiva sendo iluminada por um feixe oriundo de uma fonte idealmente puntiforme. Já na figura 2.1b pode ser observado o efeito resultante quando a amostra é deslocada por uma distância  $z$  ao longo do eixo óptico do sistema, ou seja, saindo do plano focal da lente objetiva de microscópio. O resultado é que o sinal luminoso proveniente da amostra localizada no plano fora de foco não chega ao detector atrás do pinhole, resultando na redução do sinal para a formação da imagem [6]. Se pensarmos em termos do sinal de intensidade que atinge um determinado detector óptico, o sinal deve cair drasticamente com variações ao longo do eixo óptico (direção  $z$  na figura 2.1).

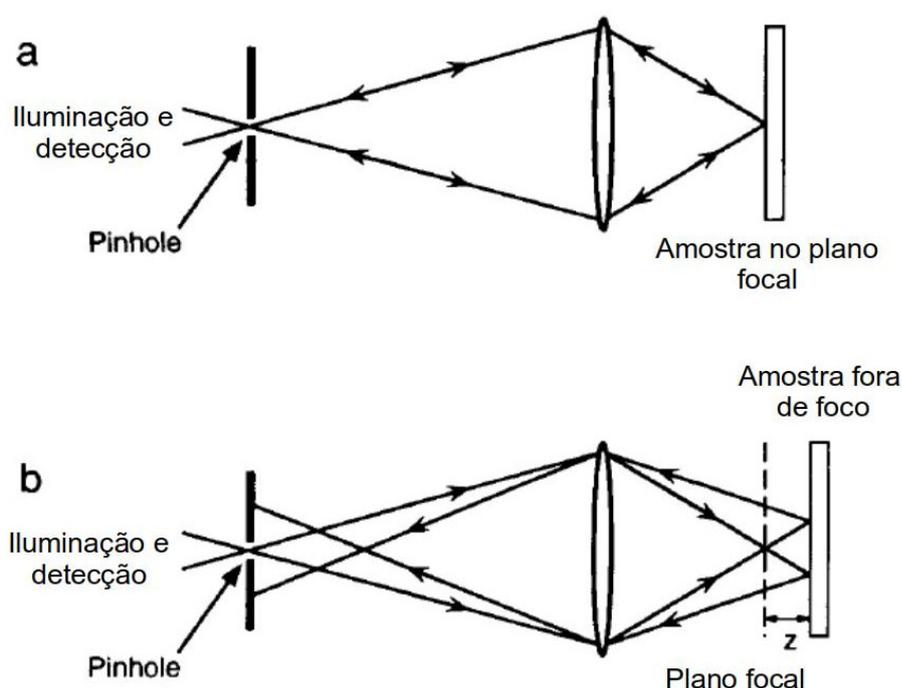


Figura 2.1 Esquema simplificado de microscópio óptico confocal mostrando a amostra a) no plano focal da objetiva e b) fora do foco da objetiva (adaptada de [6]).

<sup>1</sup> Um pinhole é basicamente uma placa com um orifício circular em seu centro, que é posicionada transversalmente ao eixo óptico do sistema e (na configuração confocal) antes do detector óptico. Na realidade, um pinhole é um filtro espacial que serve para impedir a luz que está fora de foco de ser detectada.

---

No parágrafo anterior, apresentamos os conceitos físicos por trás de um microscópio confocal enfatizando apenas variações axiais da amostra em relação ao plano focal da lente. Contudo, pontos pertencentes à amostra sob imageamento adjacentes ao ponto focal da lente (ou seja, pertencentes ao plano focal) também terão seus sinais de intensidade drasticamente filtrados pelo pinhole localizado à frente do detector óptico. Idealmente, apenas luz exatamente no foco da lente passa através do pinhole, por isso, geralmente se diz que o ponto de focalização no pinhole está conjugado ao ponto focal da lente [5].

Uma desvantagem com relação à iluminação puntiforme de um microscópio confocal é que apenas uma diminuta região da amostra é iluminada por vez. Isto resulta no fato de que existirá uma quantidade reduzida de fótons de emissão em cada instante de tempo. Portanto, para evitar construir uma imagem ruidosa é necessário que o tempo de iluminação de cada ponto da amostra seja aumentado garantindo uma medida com relação sinal-ruído aceitável. Este fato aumenta o tempo total de construção da imagem de uma dada amostra construída ponto por ponto [5,7]. Uma solução para este infortúnio experimental é a utilização de uma fonte luminosa de alta intensidade, tal como um laser. Fontes laser ainda possuem o benefício de estarem disponíveis em um vasto intervalo de comprimentos de onda. Portanto, podemos projetar um microscópio confocal como um sistema de microscopia de varredura a laser. O microscópio é confocal porque a luz proveniente da amostra (localizada no foco da objetiva de microscópio) está sendo focalizada idealmente no pinhole antes do detector (plano imagem). Assim, dizemos que os planos objeto e imagem estão confocais [8]. Como a iluminação é puntiforme, a construção da imagem é feita pixel por pixel e o auxílio de um processamento computacional do sinal de emissão puntiforme da amostra é necessário.

Diversas técnicas de varredura foram desenvolvidas para sistemas de microscopia confocal de varredura a laser com o intuito de efetuar a construção da

---

---

imagem completa pixel por pixel. Algumas alternativas de varredura são: a varredura da amostra investigada, varrer a objetiva de microscópio ou o laser de excitação (esta técnica é a mais utilizada em sistemas de microscopia confocal comerciais). Dentre as técnicas citadas, a mais interessante do ponto de vista da pesquisa científica utilizando microscopia de varredura é a técnica de varredura de amostra, pois permite ao experimentalista modificar seu sistema óptico de maneira fácil, já que a óptica permanece estática durante o processo de varredura da amostra [5,8]. Para efetuar a varredura da amostra é acoplado um dispositivo translador à base do microscópio onde a amostra é posicionada. Um feixe laser de comprimento de onda conveniente é focalizado através da objetiva de microscópio no plano objeto do sistema (plano focal da amostra). Vale salientar que a técnica de microscopia por varredura de amostra não se restringe a configurações confocais. A varredura também pode ser efetuada na direção axial (eixo óptico) do sistema. Podemos citar duas vantagens principais na microscopia por varredura de amostra [5]:

- A amostra é sempre iluminada de maneira axial, em vez de em diferentes ângulos no caso da configuração de escaneamento a laser<sup>2</sup>, assim evitando aberrações ópticas. Todo o campo de visão de interesse é iluminado uniformemente;
- O campo de visão pode ser ampliado mesmo para uma objetiva estática apenas selecionando a amplitude das translações em cada eixo (no caso de uma varredura bidimensional no plano focal, definindo a área que será varrida).

Nesta subseção, vimos os fundamentos qualitativos de um microscópio confocal de varredura e a importância da utilização de luz laser de excitação. Tratando-se de sistemas de varredura, foram vistas as vantagens da utilização da técnica de varredura de amostra, dentre as quais destacam-se a liberdade de

---

<sup>2</sup> Neste tipo de método de varredura, espelhos móveis são utilizados para varrer a amostra com o feixe do laser.

---

manipulação da óptica do aparato utilizado, iluminação uniforme de todos os pontos da amostra e ampliação do campo de visão sobre a amostra. Para finalizar nossa exposição, a figura 2.2 ilustra um tipo de configuração possível para um microscópio de varredura de amostra. Salientamos que para nossas investigações acerca do sinal de CAE de microcristais individuais utilizamos um microscópio de varredura de amostra com características similares ao exibido pela figura 2.2 (os detalhes do nosso aparato serão mostrados na subseção 3.3).

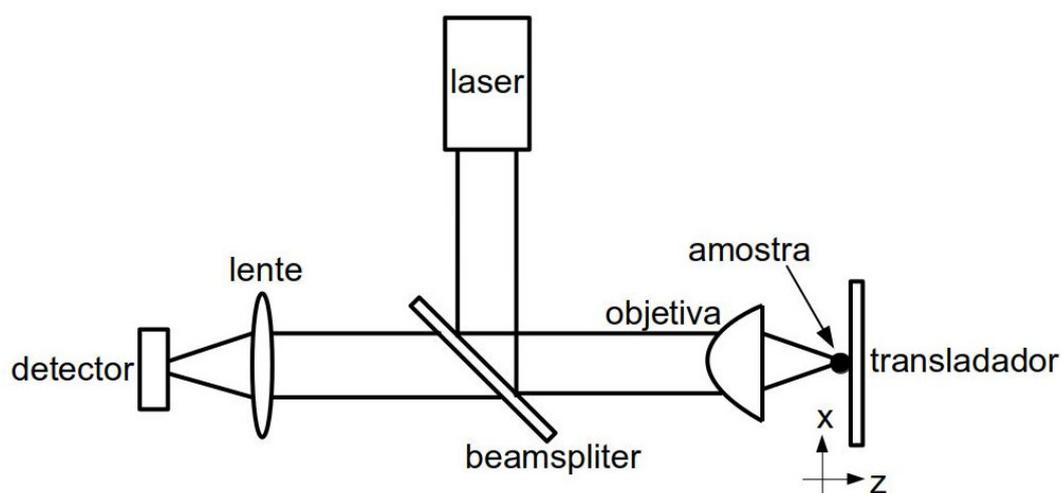


Figura 2.2 Esquema de um sistema de microscopia de varredura de amostra. O translador movimenta a amostra no plano (x-y) (com o eixo y saindo da página) e ao longo da direção axial para localizar o plano focal da amostra.

Dessa forma, finalizamos nossa discussão acerca das características fundamentais de um microscópio de varredura de amostra. Na próxima seção, discutiremos uma maneira de calcular a PSF de um sistema óptico e como suas propriedades se relacionam com medidas de resolução óptica de um sistema.

### 2.1.2 Point Spread Function (PSF) de um sistema óptico

Como veremos nesta seção, a PSF de um sistema de imageamento óptico é uma importante propriedade intrínseca ao sistema e está diretamente relacionada ao poder de resolução do aparato. Como nossa investigação experimental visa ao estudo de microcristais individuais a primeira resposta que deveremos ter é acerca

---

da resolução do sistema. Desse modo, é crucial estarmos familiarizados com os conceitos relativos à PSF de nosso sistema óptico.

De acordo com Lukas Novotny e Bert Hecht [9], a PSF de um sistema óptico é uma medida do poder de resolução espacial deste sistema. Como o próprio nome deixa evidente, a PSF de um sistema óptico é uma função que descreve a propagação de luz emitida por uma fonte perfeitamente puntiforme. Quanto mais estreita a PSF do sistema melhor será sua resolução. Uma fonte de luz perfeitamente puntiforme possui um espectro de frequências espaciais transversais ( $k_x$  e  $k_y$ ) infinito. Esta luz se propagando em um sistema óptico, da fonte puntiforme até o plano de formação da imagem, tem suas componentes de altas frequências espaciais filtradas por componentes ópticos ao longo do trajeto. Então, pensando em uma fonte de luz puntiforme perfeita iluminando uma lente simples (sistema óptico), pode-se obter uma expressão para a PSF desta lente em um plano situado a uma certa distância da fonte puntiforme. De maneira mais formal, podemos dizer que a PSF desta lente é uma função de amplitude  $h(x,y)$  que nos informa as variações espaciais transversais ao eixo óptico (neste caso o eixo  $z$ ) sofridas em um plano denominado imagem devido à propagação da luz proveniente de uma fonte perfeitamente puntiforme iluminando a lente (plano objeto) [10].

Sabendo o significado da PSF de um sistema óptico, descreveremos agora uma forma para o cálculo da PSF de uma lente objetiva de microscópio, que se baseia na aproximação paraxial e na óptica de Fourier. Imaginemos, então, um feixe de luz proveniente de uma fonte perfeitamente puntiforme atravessando nossa lente e sendo focalizado por esta em um ponto  $P_o$  de coordenadas  $(0, 0, z_o)$ .  $P_o$  pertence a um plano transversal ao eixo óptico denominado plano focal, como é ilustrado na figura 2.3.

---

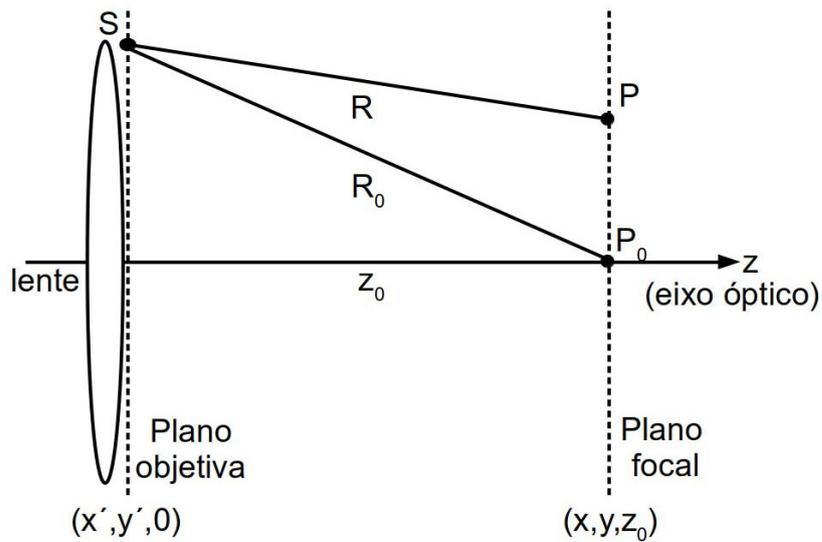


Figura 2.3 Representação esquemática utilizada para o cálculo da PSF de uma lente objetiva arbitrária.

Como pode ser observado na figura 2.3, as coordenadas cartesianas do plano imediatamente após a lente (plano da objetiva) são definidas por  $(x', y', 0)$ , enquanto que as coordenadas do plano imagem são dadas por  $(x, y, z_0)$ . De acordo com Gordon S. Kino e Timothy R. Corle [10], a teoria de difração de Rayleigh-Sommerfeld [11] pode ser utilizada para expressar a PSF do sistema bidimensional ilustrado pela figura 2.3. Desse modo, a PSF em pontos  $(x, y, z_0)$  do plano focal é expressada pela equação

$$h(x, y) = A \iint p(x', y') \frac{e^{-i(\phi - \phi_0)}}{R} dx' dy' , \quad (2.1)$$

onde  $h(x, y)$  é a PSF no plano focal devido a uma fonte perfeitamente puntiforme e significa fisicamente o potencial escalar do feixe no ponto  $(x, y, z_0)$ ;  $A$  é uma constante;  $p(x', y')$  é uma função que representa o potencial escalar atenuado imediatamente após a lente objetiva (ou seja, no plano da objetiva);  $\Phi_0 = B - knR_0$  é uma defasagem introduzida pela lente em cada ponto  $(x', y', 0)$  e é importante para a convergência do feixe no ponto  $P_0$ . Nesta expressão,  $B$  é uma constante,  $k$

$= 2\pi/\lambda$  é o número de onda da luz incidente na objetiva ( $\lambda$  obviamente é o comprimento de onda desta luz),  $n$  é o índice de refração do meio entre a lente e o ponto  $P_0$  e  $R_0$  é o raio luminoso do ponto  $S$  ao ponto  $P_0$ .  $\Phi = knR$  é uma defasagem relacionada ao raio luminoso de comprimento  $R$  compreendido entre os pontos  $S$  e  $P$ . Ainda observando a figura 2.3, podemos descrever os raios luminosos  $R$  e  $R_0$  através das coordenadas cartesianas transversais do plano da objetiva ( $x'$  e  $y'$ ) e do plano focal ( $x$  e  $y$ ). Desse modo, escrevemos

$$R = \sqrt{(x' - x)^2 + (y' - y)^2 + (z' - z)^2} . \quad (2.2)$$

Similarmente,

$$R_0 = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} . \quad (2.3)$$

Mais adiante será conveniente obter a PSF no espaço das frequências espaciais  $k_x$  e  $k_y$ . Portanto, é interessante expressar a equação (2.1) em termos de uma transformada de Fourier [12]. Para este fim, vamos utilizar a aproximação paraxial que afirma que  $z_0 \gg x, y, x'$  e  $y'$  e, desse modo, podemos expandir o termo de fase no argumento da exponencial em termos das variáveis  $x/z_0, y/z_0, x'/z_0$  e  $y'/z_0$ , obtendo em seguida uma nova expressão para a PSF. Note que na aproximação paraxial podemos considerar  $R \sim z_0$  e portanto podemos absorver  $1/z_0$  em uma nova constante definida por  $C = A/z_0$ . Finalmente, a equação (2.1) torna-se

$$h(x, y) = C e^{-ik(x^2 + y^2)/2z_0} \iint p(x', y') e^{-ikn(xx' + yy')/z_0} dx' dy' . \quad (2.4)$$

Na equação (2.4), a constante  $C$  de normalização garante que  $h(x, y)_{\text{máx}}$  seja igual à unidade. Ainda, se admitirmos que o diâmetro do feixe focalizado no plano focal no ponto  $P_0$  é pequeno (significando que  $(x^2 + y^2)/2z_0 \rightarrow 0$ ) a exponencial que multiplica a integral vai a 1. Portanto, a equação (2.4) se reduz à expressão

$$h(x, y) = C \iint p(x', y') e^{-ikn(xx' + yy')/z_0} dx' dy' . \quad (2.5)$$

Observando a equação (2.5), nota-se que esta expressão é quase uma transformada de Fourier da função  $p(x',y')$ ; ou seja, o que podemos inferir é que  $h(x,y)$  é *proporcional* à transformada de Fourier da função  $p(x',y')$ .

No começo da nossa discussão acerca da PSF transversal de um sistema óptico, mencionamos que uma fonte puntiforme possui um espectro de frequências espaciais infinito mas que essas componentes são filtradas na propagação. Ora, o diâmetro da pupila de uma lente possui uma extensão finita e desse modo a lente limita as frequências espaciais que se propagarão ao longo do sistema óptico [9,10]. Assim, a imagem de um ponto perfeito localizado no plano objeto do sistema aparecerá borrada e com uma área finita e bem determinada no plano imagem [10]. Para avaliar estas influências do sistema óptico sobre as frequências espaciais  $k_x$  e  $k_y$  permitidas é conveniente relacionarmos a PSF do sistema óptico a tais frequências. Para isso, utilizamos mais uma vez a transformada de Fourier para definir uma nova função para o sistema óptico denominada de função de transferência óptica ou CTF (do inglês, “Coherent Transfer Function”). A CTF de um sistema óptico é definida como a transformada de Fourier da PSF de sistema; ou seja, podemos escrevê-la como

$$C(k_x, k_y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} h(x, y) e^{-i(k_x x + k_y y)} dx dy \quad . \quad (2.6)$$

Podemos expressar  $h(x,y)$  como a transformada de Fourier inversa de  $C(k_x, k_y)$ :

$$h(x, y) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C(k_x, k_y) e^{-i(k_x x + k_y y)} dx dy \quad . \quad (2.7)$$

Comparando as equações (2.5) e (2.7) chegamos a conclusão de que a CTF de um sistema óptico é *proporcional* à função  $p(x',y')$ . Além disso, obtemos expressões para as frequências espaciais  $k_x$  e  $k_y$ :

$$k_x = \frac{knx'}{z_0}, \quad (2.8a)$$

$$k_y = \frac{kny'}{z_0}. \quad (2.8b)$$

Podemos reescrever as equações (2.8a) e (2.8b) como:

$$\frac{k_x}{kn} = \frac{x'}{z_0}, \quad (2.9a)$$

$$\frac{k_y}{kn} = \frac{y'}{z_0}. \quad (2.9b)$$

Agora vamos imaginar um plano ( $x'$ - $z$ ) perpendicular aos planos da objetiva e focal exibidos na figura 2.3. Desse modo, um raio luminoso partindo da posição  $x'$  deste plano até o ponto focal  $P_0$  faz um ângulo  $\theta_0$  com eixo óptico  $z$ , assim como é ilustrado pela figura 2.4.

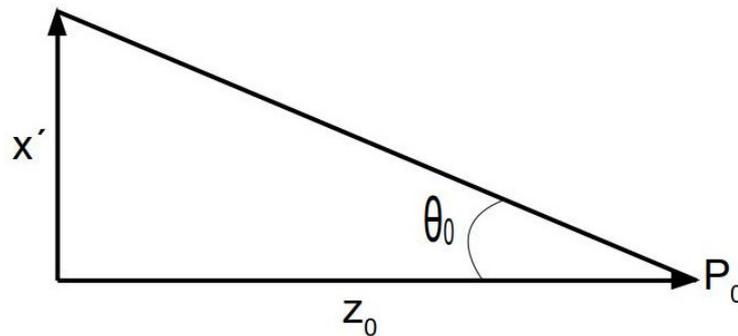


Figura 2.4 Relações trigonométricas entre as grandezas  $x'$  e  $z_0$  definidas sobre um plano ( $x'$ - $z$ ).

Observando as relações trigonométricas de acordo com a figura 2.4, vemos que  $x'/z_0$  (na aproximação paraxial) nada mais é que  $\text{sen}\theta_0$ . O mesmo pode ser observado para  $y'/z_0$  caso observemos um plano ( $y'$ - $z_0$ ). Então, as frequências espaciais transversais máximas permitidas pelo sistema óptico estudado serão:  $k_x = k_y = kn\text{sen}\theta_0 = k(\text{N.A.})$ , onde  $(\text{N.A.}) = n\text{sen}\theta_0$  é a abertura numérica do sistema e nos informa a abertura angular máxima da lente, ou seja, sua capacidade de

---

“capturar” luz. A abertura numérica é um parâmetro fundamental para um sistema óptico e está diretamente relacionada com a resolução espacial alcançada pelo sistema.

Para finalizar nossa exposição sobre a PSF de um sistema óptico é importante ter em mente que um detector de luz, tal como um fotodiodo, responde à intensidade (potência por unidade de área) de um feixe óptico incidente (no laboratório, intensidade é a grandeza mais facilmente medida). Anteriormente, vimos através da equação (2.1) que a PSF de um sistema óptico está relacionada ao potencial escalar focalizado no plano focal de uma lente simples iluminada por uma fonte perfeitamente puntiforme. Por sua vez, podemos relacionar diretamente a PSF deste sistema à intensidade do campo elétrico no ponto focal. Vale mencionar que para lentes simples vale o conceito da reciprocidade, ou seja, a PSF de um sistema óptico também pode ser encarada como as variações espaciais transversais do potencial escalar recebido no plano de um detector óptico qualquer quando a lente é iluminada por uma fonte perfeitamente puntiforme localizada no plano focal desta lente [9]. Como  $h(x,y)$  está diretamente relacionada ao campo elétrico, de imediato, podemos inferir que o  $|h(x,y)|^2$  está relacionado a intensidade que atinge um determinado detector.

### 2.1.3 Resolução de um sistema óptico

Quando estamos lidando com um sistema de microscopia óptica a fim de obter imagens de uma determinada amostra, uma das primeiras medidas que o experimentalista deve fazer é sobre o poder de resolução do seu sistema. Ou seja, a menor distância que o sistema de microscopia consegue resolver. Para isto, é preciso levar em conta o limite de difração e determinar um critério de resolução para o sistema óptico em questão. A seguir discutiremos acerca do limite de difração teórico de um sistema óptico arbitrário e sobre critérios de resolução.

---

Como mencionado na seção anterior, a PSF de um sistema óptico está diretamente relacionada ao seu poder de resolução espacial. Ou seja, à capacidade do sistema óptico de distinguir duas fontes de luz perfeitamente puntiformes separadas por uma distância  $\Delta r = (\Delta x^2 + \Delta y^2)^{1/2}$  sobre o plano imagem do sistema. Cada fonte puntiforme de luz será identificada com base na largura característica da sua PSF [9]. Quanto mais próximas as fontes estiverem maior será a sobreposição das suas respectivas PSFs, e à medida em que vão se aproximando chegarão a uma distância de separação limiar em que as fontes se tornarão indistinguíveis. Portanto, quanto mais estreita for a PSF do sistema óptico melhor será sua resolução. Imaginemos agora duas fontes puntiformes emissoras de luz localizadas no plano objeto de um sistema óptico. A parte da luz proveniente destes emissores é capturada por uma lente objetiva arbitrária e focalizada no ponto focal do sistema. O ponto focal se encontra no plano imagem do sistema óptico e, assim, é possível formar um padrão relativo as PSFs de cada emissor de luz. A figura 2.5 ilustra esta situação.

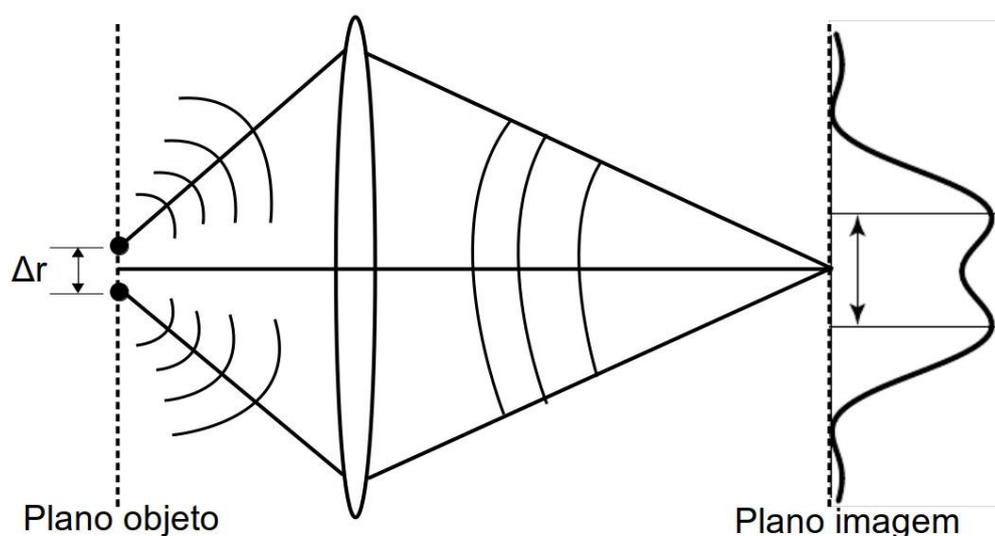


Figura 2.5 Ilustração exibindo o padrão das PSFs de dois emissores de luz puntiformes separados por uma distância  $\Delta r$  (adaptada de [9]).

Como visto anteriormente, a lente filtra as maiores frequências espaciais do sistema óptico. Portanto, a resolução do sistema vai depender da largura de banda das frequências espaciais  $\Delta k = (\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2)^{1/2}$  que são coletadas pelo sistema óptico. Assim, podemos escrever uma relação de incerteza para as grandezas  $\Delta r$  e  $\Delta k$  dada por [9]

$$\Delta r \Delta k \geq 1. \quad (2.10)$$

Esta relação é similar ao princípio da incerteza de Heisenberg da mecânica quântica. Considerando uma distribuição gaussiana das frequências espaciais o produto de  $\Delta r$  por  $\Delta k$  é minimizado e a desigualdade torna-se uma igualdade ( $\Delta r \Delta k = 1$ ). Sabendo que  $k$  pode ser expresso como  $(2\pi/\lambda)n$ , a equação (2.10) pode ser reescrita como

$$\Delta r_{\min} = \frac{\lambda}{2\pi n}. \quad (2.11)$$

A expressão dada pela equação (2.11) é a resolução ideal mínima de um sistema óptico e frequentemente é referida como o limite de difração do sistema [9,13]. Como exposto na equação (2.11), o  $\Delta r_{\min}$  resolvido por um sistema óptico depende apenas do comprimento de onda da luz incidente e do índice de refração do meio entre o objeto emissor de luz e a lente. Contudo, a resolução de sistemas ópticos reais é bem menos otimista e outros parâmetros precisam ser considerados.

Com o intuito de expor ao leitor alguns critérios de resolução mais condizentes com a realidade experimental, vamos agora lidar com a PSF de uma lente circularmente simétrica e livre de aberrações. Novamente seguindo Gordon S. Kino e Timothy R. Corle [10], a PSF desta lente (na aproximação paraxial) tem a forma da *função de Airy* [13]

$$h(r) = \frac{2J_1(v)}{v}, \quad (2.12)$$

onde  $h(r)$  é a variação radial da PSF da lente circularmente simétrica (potencial escalar);  $r$  é a distância radial ao ponto central do plano imagem;  $v$  é a distância (coordenada) normalizada ao eixo óptico e é definida por  $v = krnsen\theta_0 = kr(N.A.)$  e (como vimos na seção anterior) N.A. é a abertura numérica da lente;  $J_1(v)$  é a função de Bessel de primeira ordem e do primeiro tipo. Um gráfico exibindo a amplitude e a intensidade da função de Airy dada pela equação (2.12) é exibido na figura 2.6.

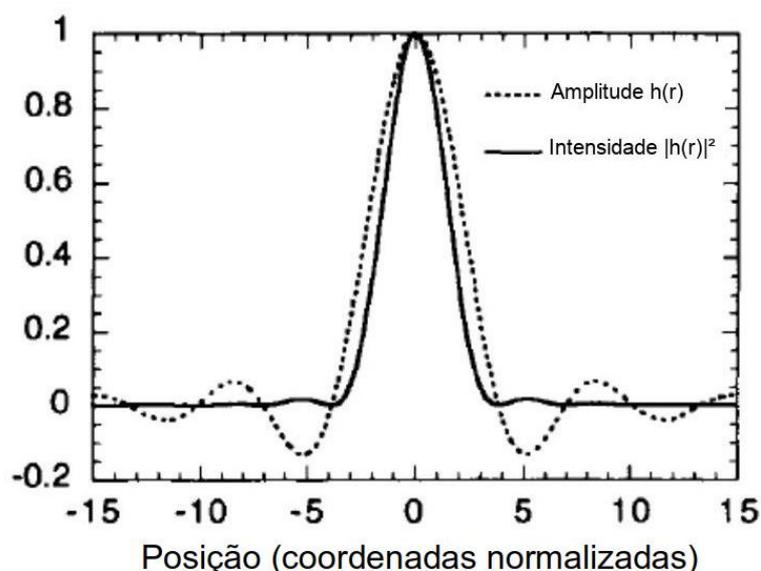


Figura 2.6 Variação da amplitude e intensidade normalizadas da PSF de uma lente simples (adaptada de [10]).

Observando a figura 2.6 é fácil perceber que a função de Airy possui amplitude e intensidade máximas no ponto  $v = 0$  e no entorno deste valor temos mínimos e máximos relativos a um padrão de difração. Como mencionado na nossa discussão sobre PSF (seção 2.1.2) a amplitude de  $h(r)$  está relacionada ao campo elétrico em cada ponto  $r$  enquanto que a intensidade,  $|h(r)|^2$ , está relacionada ao quadrado do campo elétrico, ou seja, à energia por unidade de área. O primeiro mínimo da função de Airy exibida na figura 2.6 está localizado na posição normalizada  $v = 3,832$  que é equivalente a  $r = 0,61\lambda/n\text{sen}\theta_0$  (vide definição

das coordenadas normalizadas). Já o primeiro máximo está localizado no ponto  $v = 5,136$  ou  $r = 0,82\lambda/n\text{sen}\theta_0$ , correspondendo a uma redução na amplitude de 13,2% [10].

Uma maneira útil de medir a resolução de um sistema óptico é medirmos a largura transversal da PSF deste sistema em pontos que correspondem à metade da sua intensidade máxima [14]. Trata-se do parâmetro conhecido como largura plena à meia altura, geralmente rotulado pelas iniciais FWHM (do inglês, “Full Width at Half-Maximum”). Para o padrão de intensidade da função de Airy  $h(r)$ , exibido na figura 2.6, a largura plena à meia altura deste sistema óptico é calculada através da expressão

$$\text{FWHM} = \frac{0,51\lambda}{n\text{sen}\theta_0} = \frac{0,51\lambda}{\text{N.A.}} \quad (2.13)$$

Esta expressão é conhecida como a *resolução de ponto único* de um microscópio óptico padrão [10]. A equação (2.13) também define o *limite de resolução de Sparrow*. Esta resolução mínima é a distância na qual um decréscimo na intensidade de duas fontes de luz perfeitamente puntiformes de intensidades iguais torna-se imensurável (as primeiras duas derivadas da curva de intensidade ao longo da linha de separação entre os objetos tornam-se nulas) [14,15]. O limite (ou critério) de resolução de Sparrow é igualmente aplicado independentemente do tipo de iluminação do sistema óptico, seja ele coerente ou incoerente.

Como mencionado anteriormente, o primeiro mínimo da função de Airy (ponto com intensidade nula), dado pela equação (2.13), está localizado a uma distância radial  $r = 0,61\lambda/n\text{sen}\theta_0$  do ponto central da curva de intensidade relativa exibida pela figura 2.6. O círculo desta PSF dentro deste primeiro mínimo é chamado de *disco de Airy* e seu raio é chamado de *distância de Rayleigh* [14]. A figura 2.7 ilustra a correspondência entre a função de Airy para um sistema óptico qualquer e

os chamados discos de Airy, destacando a definida distância de Rayleigh,  $d_R$ . Nesta figura, a cor preta representa o máximo de intensidade enquanto a cor branca representa a intensidade mínima. A partir destes conceitos é possível definir um outro critério de resolução designado como o *limite de resolução de dois pontos de Rayleigh*. Este critério afirma que duas fontes perfeitamente puntiformes de luz serão distinguidas quando o máximo central da PSF de um dos objetos estiver localizado no primeiro mínimo da PSF do outro objeto emissor de luz [10,14]. Isto significa que para os objetos serem distinguidos um do outro (ou seja, resolvidos) a distância de separação entre eles deve corresponder a distância de Rayleigh  $d_R$  que é exatamente igual a distância radial  $r = 0,61\lambda/n\text{sen}\theta_0$ . Portanto, de maneira mais explícita, o limite de resolução de Rayleigh se traduz na expressão

$$d_R = \frac{0,61\lambda}{n\text{sen}\theta_0} = \frac{0,61\lambda}{\text{N.A.}} \quad (2.14)$$

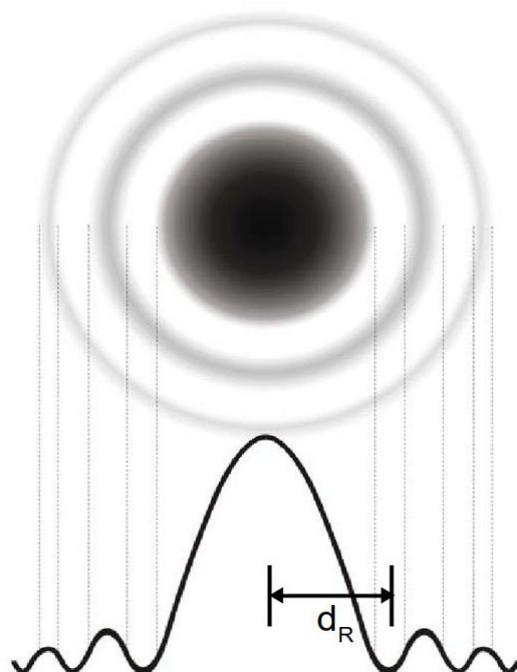


Figura 2.7 Correspondência entre os máximos e mínimos da função de Airy para um sistema óptico qualquer e os respectivos discos de Airy (adaptada de [16]).

---

Observando as equações (2.13) e (2.14) que definem os critérios de resolução de Sparrow e Rayleigh (uma vez definido o critério de resolução que será utilizado) existem duas maneiras de se melhorar a resolução de um dado sistema óptico. Primeiramente, podemos diminuir o comprimento de onda  $\lambda$  de excitação das amostras sob investigação. Caso isto não seja possível, podemos trabalhar com objetivas de microscópio com imersão em líquidos. Estas trabalham sob o uso de líquidos com altos índices de refração entre a amostra e a pupila da objetiva. Dois fluídos de imersão bastante comuns são a água ( $n = 1,33$ ) e objetivas com imersão em óleo ( $n = 1,52$ ) [10].

Neste trabalho, optamos por utilizar o critério de resolução de Sparrow dado pela equação (2.13) devido a sua vasta aplicação na literatura de resolução de sistemas ópticos diversos. Nossa investigação é acerca do sinal de CAE de cristais individuais e um limite de resolução de ponto único nos pareceu mais conveniente.

Esta seção finaliza as discussões sobre os conceitos relacionados ao aparato experimental. A partir de agora, discutiremos os fundamentos físicos envolvidos na interação dos microcristais individuais e a radiação de excitação gerando sinal fluorescente de alta energia que pode ser utilizado para medições de temperatura. Começaremos com a próxima seção (seção 2.2), apresentando as propriedades ópticas dos íons de lantanídeos.

## **2.2 Propriedades ópticas de íons de Lantanídeos**

Íons de lantanídeos dopados em matrizes de estado sólido são frequentemente utilizados na pesquisa científica para obter conversão ascendente ou descendente de energia da radiação incidente. Este grupo de átomos possui propriedades ópticas peculiares que possibilitam o sensoriamento de quantidades físicas com relativa precisão. Em particular, diversos sistemas de termometria óptica utilizam partículas dopadas com íons de lantanídeos para efetuar o

---

sensoriamento da temperatura do meio em que as partículas estão imersas. Por isto, é importante estudarmos as propriedades ópticas destes elementos.

Na tabela periódica dos elementos, existe um seletivo grupo constituído por 15 elementos, o grupo dos metais lantanídeos (elementos com número atômico entre  $Z=57$ , o lantânio, e  $Z=71$  o lutécio). Devido a suas propriedades físico-químicas peculiares, os lantanídeos possuem uma posição de destaque na tabela periódica dos elementos, como pode ser observado na figura 2.8. Uma destas propriedades é que seus elementos possuem um preenchimento progressivo da subcamada eletrônica  $4f$ . Apenas o elemento lantânio não possui elétrons  $4f$  e devido a este fato os espectroscopistas consideram o início da família dos lantanídeos como sendo a partir do elemento cério ( $Z=58$ ) [18].

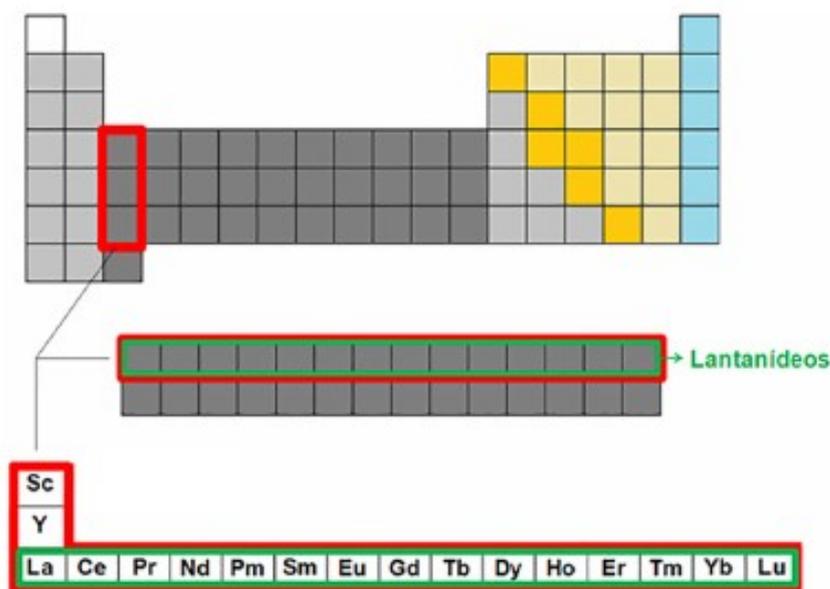
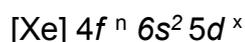


Figura 2.8 Diagrama da tabela periódica dos elementos destacando a família dos Lantanídeos (adaptada de [19]).

Os lantanídeos neutros, no seu estado fundamental, possuem a característica comum de sua distribuição eletrônica ser expressada em função do gás nobre xenônio ( $Z=54$ ) com dois ou três elétrons mais exteriores ( $6s^2$  ou

$5d^1 6s^2$ ) [18]. Assim, em ordem energética, podemos representar a estrutura eletrônica dos átomos de lantanídeos da seguinte maneira:



com  $0 \leq n \leq 14$  e  $x = 1$  para os elementos lantânio (La), cério (Ce), gadolínio (Gd) e lutécio (Lu) e  $x = 0$  para os demais. Se reestruturarmos a distribuição eletrônica dos lantanídeos (agora em ordem crescente do número quântico principal) podemos reescrevê-la em função do elemento criptônio ( $Z=36$ ), constatando que as distribuições tomam uma forma do tipo [19]:



Dois fatos ficam evidentes a partir desta nova maneira de exibir a configuração eletrônica dos lantanídeos: i) o elétron mais energético não se encontra na camada mais externa e ii) os elétrons  $4f$  não são os mais exteriores ao núcleo atômico.

Vamos agora discutir os estados de oxidação dos lantanídeos. Os números de oxidação possíveis para os elementos lantanídeos são três, +2, +3 e +4, sendo o estado de oxidação trivalente ( $\text{Tr}^{3+}$ )<sup>3</sup> o mais estável e abundante na natureza. A existência dos estados de oxidação +2 e +4 está associada em parte à maneira como a subcamada  $4f$  está preenchida: vazia, semipreenchida ou totalmente preenchida [17]. Observando a distribuição eletrônica dos Lantanídeos descrita no parágrafo anterior, nota-se claramente a predominância do estado  $\text{Tr}^{3+}$  nos casos dos elementos La, Ce, Gd e Lu (os elétrons mais externos estão localizados nas subcamadas  $5d^1$ ,  $6s^2$ ). Para os demais casos, a formação dos cátions  $\text{Tr}^{3+}$  se dá pela perda dos dois elétrons  $6s$  e de um elétron  $4f$  o que dá origem a um estado de oxidação com configuração eletrônica dada por [19]:




---

<sup>3</sup> Aqui vale a pena ressaltar que os lantanídeos fazem parte do grupo de elementos designados como Terras-raras na tabela periódica e por isso o rótulo "Tr" na designação do estado trivalente.

---

Nosso objetivo com os dois últimos parágrafos foi enfatizar que os elétrons  $4f$  dos átomos de lantanídeos, estejam os átomos no estado neutro fundamental ou no estado de oxidação  $\text{Tr}^{3+}$ , caracterizam-se por estarem sempre envolvidos pelas subcamadas  $5s$ ,  $5p$  e  $6s$  (no caso neutro). Além do mais, como pode ser observado na figura 2.9, a subcamada  $4f$  possui uma extensão radial menor do que as subcamadas superiores. Assim, as subcamadas  $5s$ ,  $5p$  e  $6s$  promovem o efeito de blindagem eletrostática sobre a  $4f$  e, devido a este efeito, os lantanídeos tornam-se atrativos para serem utilizados como dopantes pois perturbações do ambiente são fracamente percebidas pelos elétrons  $4f$  blindados [20]. Um outro fator importante é que os elétrons opticamente ativos dos íons de lantanídeos estão principalmente localizados na subcamada  $4f$  que sofre o efeito de blindagem e isto garante que estes íons não sofram influências relevantes do ambiente em que estão imersos [21]. Assim, utilizar estes íons como dopantes é interessante porque as posições dos níveis de energia variam pouco de uma matriz hospedeira para a outra.

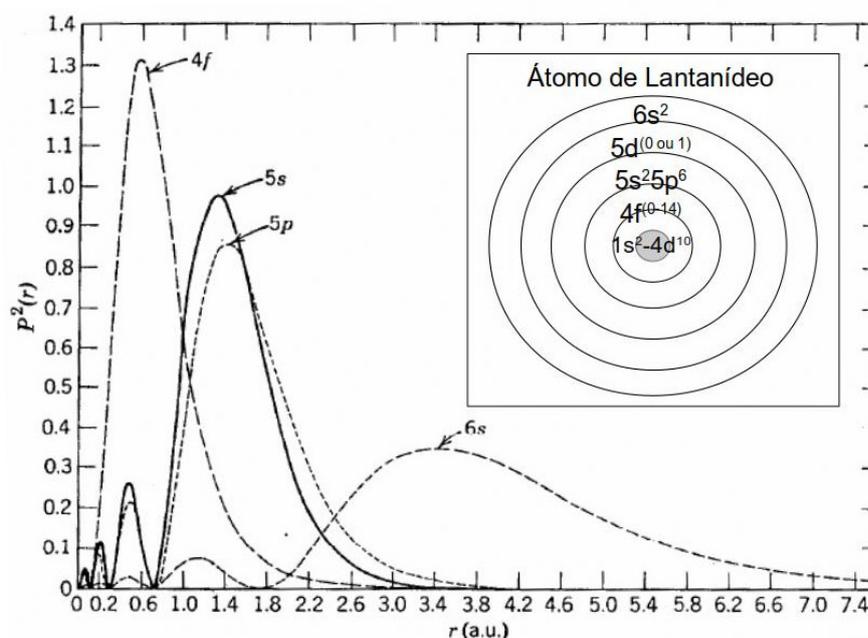


Figura 2.9 Distribuição radial dos elétrons das subcamadas  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  e  $6s$  no íon de gadolínio e representação esquemática das camadas eletrônicas para átomos de lantanídeos (adaptada de [18]).

A blindagem eletrostática causada pelas subcamadas 5s, 5p e 6s proporciona uma abordagem do ponto de vista teórico bastante vantajosa. Podemos tratar o íon de lantanídeo dopado em uma rede cristalina através da aproximação do íon livre [20]. Desse modo, as funções de onda do íon livre se constituem em uma boa aproximação em ordem zero para a descrição das propriedades dos íons em sólidos [17]. Quando um íon é excitado por uma fonte de luz ele pode sofrer transições em seus estados de energia definidos a partir das interações que regem a dinâmica dos elétrons opticamente ativos. No caso de um íon de lantanídeo no estado trivalente o átomo neutro perde 2 elétrons da subcamada 6s e 1 elétron da subcamada 4f para poder atingir este estado de oxidação. Assim, os elétrons opticamente ativos se encontram na subcamada 4f ainda protegidos pelas subcamadas 5s e 5p. Neste contexto, podemos escrever o Hamiltoniano que rege o comportamento dos elétrons 4f como

$$H = -\sum_{i=1}^n \left( \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i, \quad (2.15)$$

onde  $1 \leq n \leq 14$  é o número de elétrons no orbital 4f (lembre-se de que o lantânio não possui elétrons 4f);  $Ze$  representa a carga nuclear efetiva percebida por estes elétrons e  $\xi(r_i)$  é a função de acoplamento spin-órbita. Este Hamiltoniano é responsável pelos diversos níveis de energia característicos dos íons livres de lantanídeos no estado  $\text{Tr}^{3+}$ .

Observando o Hamiltoniano (2.15) é possível encarar esta expressão como sendo composta por três termos, cada qual responsável por uma dada contribuição energética atribuída aos elétrons da subcamada 4f. Com isto em mente, podemos expressar o Hamiltoniano (2.15) através da seguinte soma:

$$H = H_0 + H_1 + H_2. \quad (2.16)$$

Agora, comparando o Hamiltoniano (2.15) com sua representação dada pela equação (2.16), de imediato constatamos que:

$$H_0 = -\sum_{i=1}^n \left( \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right), \quad (2.18a)$$

$$H_1 = \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.18b)$$

$$H_2 = \sum_{i=1}^n \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i. \quad (2.18c)$$

O primeiro termo, designado por  $H_0$ , está associado à energia cinética dos elétrons  $4f$  e à energia da interação coulombiana destes elétrons com o núcleo atômico (de carga efetiva  $Ze$ ). Contudo,  $H_0$  é esfericamente simétrico e não contribui para o levantamento das degenerescências dos elétrons  $4f$ . O segundo termo,  $H_1$ , está atrelado ao campo criado por elétrons da subcamada não totalmente preenchida (termo elétron-elétron). Por fim, o terceiro termo,  $H_2$ , está associado ao efeito do acoplamento spin-órbita (termo spin-órbita).

É esperado que transições ópticas entre estados  $4f$  sejam proibidas devido à regra de seleção de Laporte <sup>4</sup>. Contudo, quando o íon é introduzido em uma matriz hospedeira o efeito do campo cristalino gerado por um ambiente local não-simétrico torna estas transições parcialmente permitidas [20]. Embora o campo cristalino seja crucial para permitir transições eletrônicas  $4f-4f$  em íons de lantanídeos (transições inicialmente proibidas no íon livre), sua contribuição para a distribuição dos níveis de energia pode ser considerada desprezível se comparada aos termos elétron-elétron e spin-órbita do Hamiltoniano dos elétrons  $4f$ . De acordo com Quintanilla *et al.* [20], os níveis de energia degenerados devido ao campo cristalino são da ordem de  $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$  <sup>5</sup>, enquanto que as outras

4 A regra de seleção de Laporte afirma que transições eletrônicas que conservem paridade de dipolo elétrico são proibidas [22].

5 Em espectroscopia é comum expressar a energia eletromagnética em unidades de número de onda  $k$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Em termos de conversão, temos:  $E = (h\nu) \times k = 1,9865 \times 10^{-23} \text{ J cm} \times k = 1,2398 \times$

contribuições energéticas relevantes estão compreendidas na ordem de  $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (spin-órbita) e  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (elétron-elétron). Desse modo, podemos ignorar a contribuição do campo cristalino e expressar o diagrama dos estados energia para os íons de lantanídeos como exibido pela figura 2.10. Neste contexto, os estados de energia são representados de acordo com a notação espectroscópica  $^{2S+1}L_J$  onde S, L e J representam os módulos do momento angular total de spin, do momento angular total orbital e do momento angular total do estado de energia do íon, respectivamente.

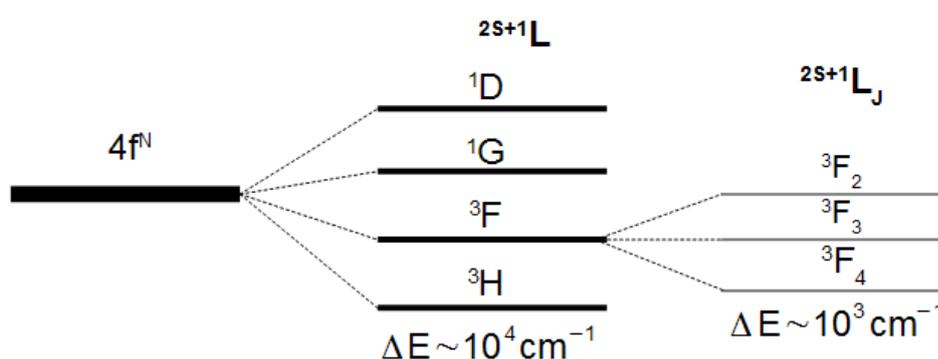


Figura 2.10 Representação pictórica dos estados de energia dos elétrons  $4f$  de íons de lantanídeos no estado trivalente.

Como discutido no parágrafo anterior e representado na figura 2.10, os níveis de energia dos elétrons  $4f$  em um íon de lantanídeo no estado trivalente dopado em um determinada matriz hospedeira dependem apenas dos termos de seu Hamiltoniano relacionados aos acoplamentos elétron-elétron (estados  $^{2S+1}L$ ) e spin-órbita (estados  $^{2S+1}L_J$ ). Contudo, estas interações podem ser observadas em dois casos limite. O primeiro deles é o chamado acoplamento LS ou Russel-Saunders. O acoplamento LS acontece quando no Hamiltoniano dado por (2.16) temos o termo  $H_1 \gg H_2$ , ou seja, o termo relativo a interação coulombiana residual ( $H_1$ ) prevalece e o termo relativo à interação spin-órbita ( $H_2$ ) é uma pequena perturbação na estrutura de níveis de energia. Este limite apenas se aplica para elementos leves, isto é, com pequenos números atômicos [23,17]. O segundo

---

$10^4 \text{ eV cm} \times k$ .

caso limite é denominado acoplamento JJ e ocorre quando  $H_1 \ll H_2$ . Agora temos a situação inversa, ou seja, no Hamiltoniano (2.16) é o termo relativo à interação spin-órbita que prevalece e as interações coulombianas são vistas como pequenas perturbações. Este tipo de acoplamento é observado principalmente em elementos com números atômicos grandes [23,17]. Porém, no caso dos íons de lantanídeos temos o chamado acoplamento intermediário, o que significa que os termos  $H_1$  e  $H_2$  têm magnitudes comparáveis. Neste caso, é possível representar os estados como uma combinação linear de estados do tipo LS. Assim, para o estado fundamental do érbio trivalente podemos escrever [17]:

$$|{}^4I_{15/2}\rangle_{\text{inter}} = 0,984|{}^4I_{15/2}\rangle + 0,176|{}^2K_{15/2}\rangle + 0,019|{}^2L_{15/2}\rangle . \quad (2.18)$$

Observada a equação (2.18), vemos que a contribuição dos estados  $|{}^2K_{15/2}\rangle$  e  $|{}^2L_{15/2}\rangle$  é bem pequena e estes termos podem ser ignorados. Assim, o estado fundamental do érbio trivalente é designado pelo estado  $|{}^4I_{15/2}\rangle$ . Isto é válido para todos os lantanídeos. Tratando-se de estados excitados a mistura com estados do acoplamento LS é bem maior mas os estados sempre são rotulados pelo termo de maior contribuição como no caso apresentado do érbio trivalente no estado fundamental. Neste contexto, os estados de energia dos íons de lantanídeos no estado trivalente podem ser identificados e um diagrama destes níveis de energia pode ser feito. No trabalho pioneiro de Dieke [20,24] podemos encontrar o diagrama contendo todos os níveis de energia dos íons de lantanídeos no estado  $\text{Tr}^{3+}$ , exibido na figura 2.11.

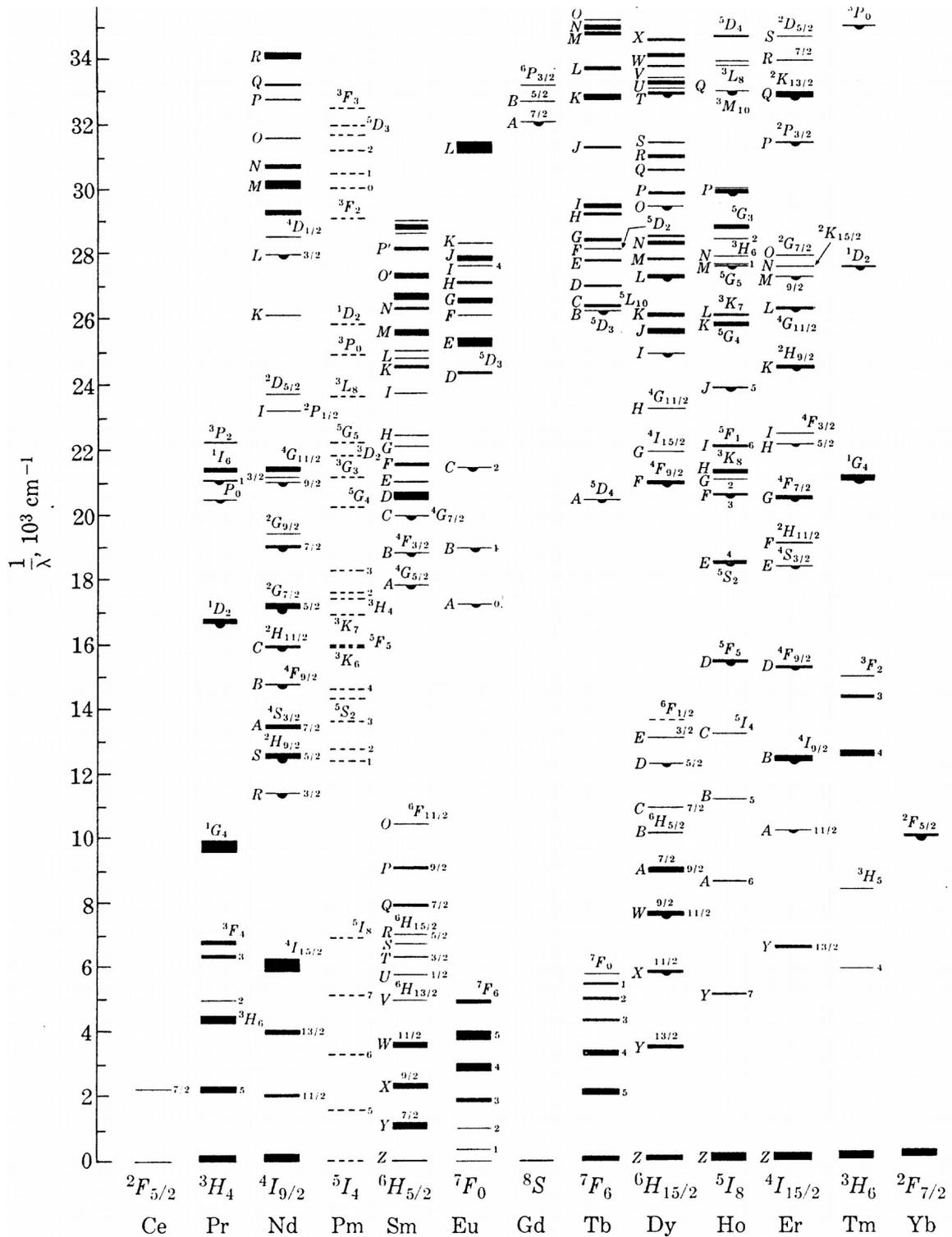


Figura 2.11 Níveis de energia para os íons de lantanídeos no estado trivalente.

---

Portanto, ao longo deste trabalho os estados de energia dos íons de lantanídeos utilizados como dopantes na nossa matriz ( $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ) serão rotulados pelos estados de maior contribuição na mistura de estados LS, como discutido anteriormente e exibido na figura 2.11.

### **2.3 Conversão Ascendente de Energia (CAE)**

Na seção 2.2, estudamos as propriedades ópticas que tornam os íons de lantanídeos no estado trivalente interessantes para serem utilizados como dopantes em matrizes cristalinas. Nesta nova seção, discutiremos o que ocorre quando uma matriz cristalina hospedeira dopada com elementos  $\text{Tr}^{3+}$  é excitada opticamente, geralmente com luz laser de comprimento de onda específico. Na nossa investigação experimental, a matriz hospedeira são os microcristais de  $\text{NaYF}_4$  e os dopantes lantanídicos são os íons de itérbio e érbio no estado trivalente.

Em nossos microcristais, a interação luz-matéria se manifesta através de um processo de CAE. Assim, com o propósito de compreender o processo de CAE que permeia nossos estudos, estudaremos processos que geralmente ocorrem em matrizes co-dopadas com os íons de itérbio e érbio no estado trivalente apresentando seus aspectos fenomenológicos. Dentre estes processos, estão aqueles de transferência de energia, absorção de estado excitado e assistidos por fônons.

Um processo de CAE é um fenômeno de interação da luz com a matéria no qual luz de grande comprimento de onda (geralmente na faixa do infravermelho) incide sobre a amostra e através de algum processo de interação atômica, iônica ou molecular obtemos luz de emissão de comprimento de onda menor do que a da luz incidente. Ou seja, segundo a relação  $E = hc(1/\lambda)$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz, ao

---

---

obtermos luz de emissão de comprimento de onda menor, significa que estamos obtendo fótons mais energéticos. Assim, a interação da luz com a matéria, proporcionou um processo de conversão *ascendente* de energia. O processo inverso ao descrito também pode ocorrer, caracterizando a conversão descendente de energia.

Para iniciar nosso estudo sobre os processos de CAE presentes nos microcristais que estudamos, começaremos utilizando como exemplo dois processos desenvolvidos para aplicação em contadores quânticos de infravermelho [24]. Os mecanismos de excitação dos contadores quânticos de infravermelho são ilustrados nos diagramas apresentados na figura 2.12, para o contador desenvolvido por Bloembergen em 1959 [17]. Neste processo, uma fonte de excitação é sintonizada na transição do estado de energia  $|1\rangle$  para o  $|2\rangle$ , cuja emissão fluorescente pode ser monitorada por um detector. Se radiação infravermelha incidir sobre o contador (de frequência igual à da transição  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ ), esta será detectada através da observação do sinal fluorescente emitido a partir do nível  $|2\rangle$ . Uma alternativa para o contador quântico de infravermelho é ilustrada na figura 2.12b, em que a fonte sintonizável que permite a transição do estado de energia  $|1\rangle$  para o  $|2\rangle$  é substituída. Agora, a transição  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  é alcançada pelo emprego de uma amostra co-dopada no equipamento e, através de um processo de transferência de energia, onde um segundo íon (chamado de doador) transfere a energia de seu estado excitado preenchendo a lacuna energética entre os níveis  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  do outro íon (chamado de aceitador).

---

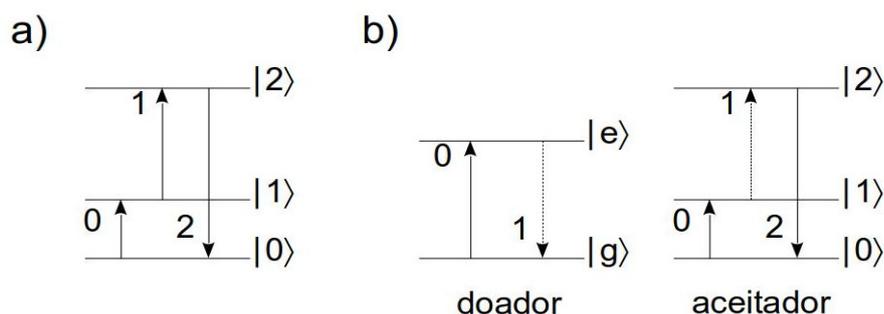


Figura 2.12 Contadores quânticos de infravermelho. As setas contínuas representam transições radiativas, as setas para cima representam absorção e as setas para baixo representam emissão. As setas pontilhadas representam transições por transferência de energia (acoplamento interiônico). A sequência temporal das transições são representadas através de uma sequência numérica, onde o número 0 representa o evento primordial. As letras “g” e “e” representam, respectivamente, os estados de energia fundamental e excitado de um determinado íon.

Os dois processos apresentados no parágrafo anterior ilustram exemplos de CAE, pois em ambos os casos é possível obter fótons de maior energia do que aqueles utilizados na excitação óptica inicial dos sistemas. Estes dois exemplos foram importantes para nos familiarizarmos com os mecanismos por trás de um processo de CAE. Os exemplos também foram importantes para introduzir um processo que está presente no mecanismo de excitação de sistemas baseados no par de íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Estamos falando do processo de transferência de energia ilustrado pela figura 2.12b. Neste caso, temos um processo de transferência de energia não-radiativa.

Como visto na figura 2.12b, em um sistema co-dopado onde os íons doador e aceitador possuem uma correspondência entre seus níveis de energia, o processo de transferência de energia é favorecido. Por exemplo, esta correspondência de energia entre estados de dois íons (A e B) pode permitir que um dos íons no estado excitado (A) decaia para o seu estado fundamental, enquanto que sua energia é transferida para o segundo íon (B). Assim, este íon é promovido para um estado de energia excitado. A transferência de energia entre dois íons A e B é mostrada na figura 2.13. O processo de transferência de energia pode ocorrer através de um processo de emissão seguido de absorção. Neste caso, temos um

processo de transferência de energia radiativo (figura 2.13a). A transferência de energia também pode ocorrer sem a emissão de radiação através da interação íon-íon devido a sua proximidade mútua (distâncias típicas da ordem de 10 Å), como frequentemente é o caso de dopantes em um cristal [20]. Este tipo de processo é chamado de *transferência de energia não-radiativa* e é ilustrado pela figura 2.13b.

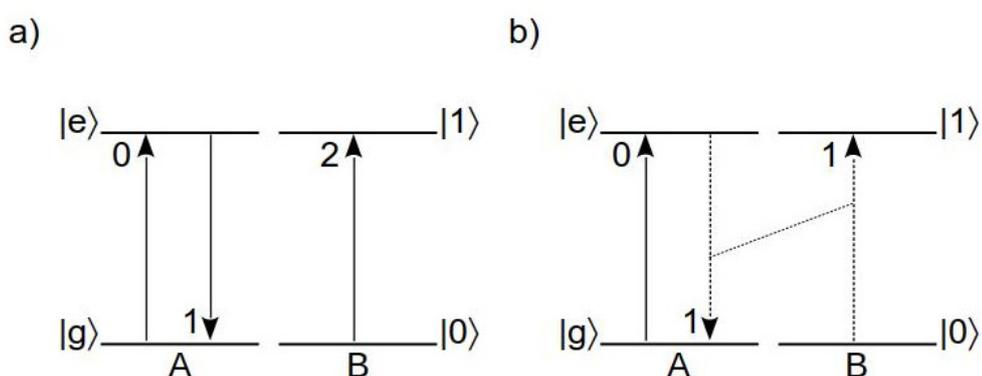


Figura 2.13 Processos de transferência de energia entre dois íons: a) processo de transferência de energia radiativo (ou mediada por fótons) e b) processo de transferência de energia não-radiativo. As convenções são as mesmas da Figura 2.12.

Os dois processos de transferência de energia descritos no parágrafo anterior têm como resultado final o íon aceitador (íon B da figura 2.14) em um estado de energia excitado. Vale ressaltar que a transferência de energia não-radiativa é um fenômeno comumente encontrado em matrizes dopadas com íons de lantanídeos no estado trivalente. É um processo que é bastante eficiente para matrizes com íons do mesmo tipo, pois estes possuem os mesmos estados de energia e, portanto, existirá uma maior superposição espectral entre seus estados [20]. Este mecanismo geralmente é referido como migração da excitação (ou da energia) pois a energia pode ser transferida de um íon para o outro de maneira equivalente. Desse modo, podemos dizer que a energia viaja dentro do material [20,25]. Nos casos em que os íons doador e aceitador não são do mesmo tipo, ou seja, os níveis de energia destes íons não são exatamente os mesmos, são os sistemas mais utilizados para efetuar estudos de termometria através do sinal de CAE.

---

Existem outros processos de CAE que envolvem apenas um único íon e, portanto, não temos a ocorrência de transferência de energia [17,26]. O mecanismo de alguns destes processos é mostrado na figura 2.14. Destacamos o processo exibido na figura 2.14a pois é um processo de CAE que ocorre comumente em matrizes dopadas com íons de lantanídeos. Este processo de conversão ascendente é denominado de *absorção de estado excitado* ou *absorção sequencial de dois fótons*. Na absorção de estado excitado, um único íon absorve um fóton e é conduzido para um estado de maior energia. Em seguida, antes que o íon decaia para algum estado de mais baixa energia, um segundo fóton é absorvido. O decaimento do estado final para o fundamental gera um fóton com energia entre uma e duas vezes a energia dos fótons de excitação [17]. Em particular, em sistemas com dopagem de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , processos de absorção de estado excitado são menos prováveis [20].

Na figura 2.14b, vemos a absorção simultânea de dois fótons de excitação. Este processo é classificado como multifotônico, pois envolve mais de um fóton do feixe de excitação. No exemplo exibido pela figura 2.14b, um íon é excitado para um nível ressonante com a energia de dois fótons de excitação. Outro exemplo de absorção multifotônica, é a geração paramétrica de harmônicos (figura 2.14c). Neste caso, um íon absorve dois fótons do bombeio e é conduzido para um estado excitado virtual, desse modo, libera radiação para o vácuo com o dobro da frequência de bombeio. No caso exibido pela figura 2.14c, temos a geração do segundo harmônico.

---

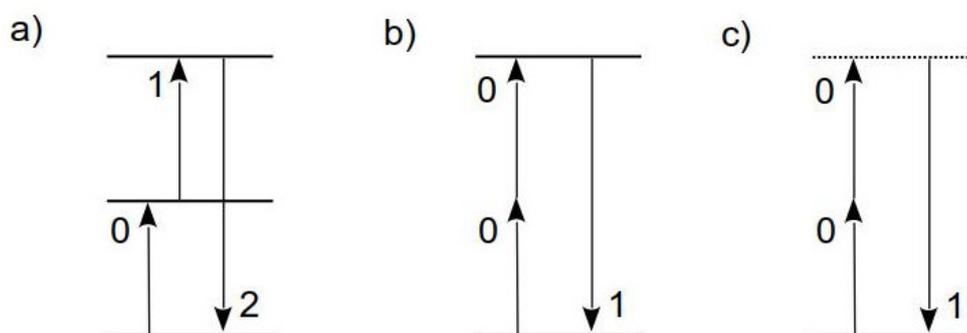


Figura 2.14 a) Absorção de estado excitado, b) absorção (multifotônica) de dois fótons e c) geração de segundo harmônico. As convenções são as mesmas da figura 2.13.

Agora, retornaremos à discussão sobre transferência de energia. Todos os processos de CAE envolvendo transferência de energia entre dois íons até agora estudados são ressonantes, o que favorece a transferência de energia (seja o processo radiativo ou não-radiativo) [17]. Contudo, em alguns casos os estados de energia dos íons doador e aceitador possuem uma dessintonia. Como resultado, temos uma lacuna de energia não preenchida que pode impossibilitar um determinado íon aceitador de ser conduzido a um estado de energia excitado, por exemplo. Assim, podemos imaginar que o processo de transferência de energia entre os íons não irá ocorrer. Porém, em sistemas com esta característica ainda pode haver transferência de energia entre os íons. A falta (ou excesso) de energia devido à dessintonia entre os estados dos íons pode ser suprida na forma de energia térmica associada às vibrações dos átomos ou moléculas da matriz hospedeira, ou seja, na forma de fônons [20,27]. Logicamente, quanto maior for a quantidade de energia externa requerida, menor será a probabilidade de ocorrer transferência de energia [20,27]. Estes processos assistidos por fônons são muito sensíveis a variações de temperatura do ambiente, e por este motivo sistemas que possibilitam processos de CAE mediados por fônons são interessantes para termometria.

A figura 2.15 mostra dois processos de transferência de energia assistidos por fônons. Na figura 2.15<sup>a</sup>, um íon doador em um estado de energia excitado

transfere sua energia para o íon aceitador sem que a quantidade de energia transferida seja suficiente para promover o íon aceitador para um de seus estados excitados. Então, um fônon da rede é aniquilado para fornecer a quantidade de energia necessária para permitir a transição. Já na figura 2.15b, podemos observar o processo inverso, ou seja, a quantidade de energia fornecida pelo íon doador é maior do que a necessária para promover o íon aceitador para um estado de energia excitado. Desse modo, um fônon com energia líquida  $h\nu_{\text{fônon}}$  é criado na rede para preservar a conservação de energia no sistema.

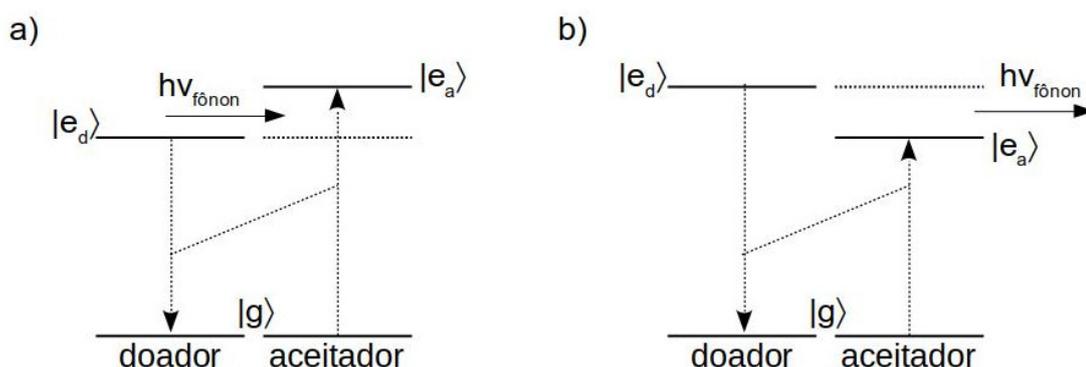


Figura 2.15 Processos de transferência de energia assistidos por fônons: a) aniquilação de um fônon da rede para promover a transição do íon aceitador e b) criação de um fônon na rede para conservar energia.

Apesar de processos de CAE por transferência de energia serem favorecidos nos lantanídeos devido às pequenas forças de oscilador entre os níveis da subcamada  $4f$  [17], existem outros processos de CAE que podem ser observados. Contudo, estes processos possuem baixas probabilidades de ocorrência se comparados a transferência de energia e, por isso, geralmente são negligenciados. Exemplos destes processos são a sensitização cooperativa [17], na qual dois íons transferem sua energia simultaneamente para um íon aceitador, ou o processo de absorção multifotônica que já foi discutido anteriormente.

Discutimos sobre o que é um processo de CAE e como este fenômeno pode ocorrer em alguns casos específicos. Discutimos, também, mecanismos de processos de CAE cooperativos por transferência de energia e assistidos por

---

fônons. A compreensão desses conceitos é fundamental para entendermos os processos de CAE que acontecem em sistemas codopados com o par de íons de lantanídeos  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Os mecanismos de CAE que ocorrem devido à interação dos microcristais de  $\text{NaYF}_4$  codopados  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  com a radiação no infravermelho serão apresentados na seção 3.5.1.

## 2.4 Termometria por conversão ascendente de energia

Nesta seção, discutiremos como é possível efetuar medidas de temperatura de um dado sistema através da análise espectroscópica do sinal de emissão fluorescente da amostra. Também apresentaremos ao leitor a técnica de termometria que será utilizada em nossos estudos para medir a sensibilidade dos microcristais dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  a variações de temperatura do ambiente. Esta técnica nos permite relacionar o sinal de CAE à temperatura do meio em que os microcristais estão imersos. Para efetuar a termometria do sistema, a técnica leva em consideração a razão entre duas linhas de emissão fluorescente da amostra a partir de estados de energia populados e energeticamente próximos um do outro. Dizemos, então, que estes estados estão termicamente acoplados. Os estados acoplados aos quais nos referimos são relativos a duas emissões no visível que, para sistemas dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , apresentam emissões típicas em torno das linhas em 520 e 550 nm, como veremos adiante.

Para nos ajudar a compreender como fazer termometria através do espectro do sinal de fluorescência de uma amostra, podemos utilizar a técnica de espalhamento Raman espontâneo [21]. O efeito Raman está associado ao espalhamento inelástico da radiação incidente sobre a matéria (digamos um átomo, íon ou molécula). Para entender este fenômeno, vamos imaginar uma molécula com apenas dois níveis de energia. Um dos níveis é relativo ao estado fundamental  $|g\rangle$  da molécula, enquanto o outro, representa um estado vibracional excitado  $|e\rangle$  com energia  $\hbar\Omega$ , como é ilustrado na figura 2.16a. Quando um fóton

---

proveniente de um laser de frequência  $\omega_L$  incide sobre a molécula em seu estado fundamental, ocorre um processo de excitação que conduz a molécula para um estado de energia virtual  $|v\rangle$ . Em seguida, a molécula decai para o estado vibracional excitado  $|e\rangle$  emitindo um fóton Stokes de frequência  $\omega_L - \Omega$ , assim gerando um quantum de vibração na molécula, ou seja, um fônon. O processo que acabamos de descrever resulta no aquecimento da molécula.

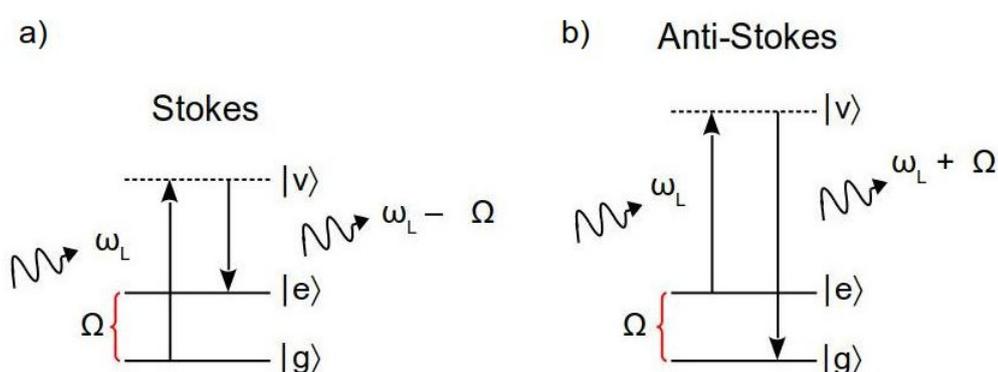


Figura 2.16 Espalhamento Raman espontâneo: a) emissão de fóton Stokes e b) emissão de fóton anti-Stokes. As convenções são as mesmas da figura 2.12.

A figura 2.16b mostra outra possibilidade de interação da radiação laser com a molécula. Quando um fóton do laser de frequência  $\omega_L$  incide sobre a molécula no estado vibracional excitado  $|e\rangle$ , ocorre a excitação da molécula para um estado virtual  $|v\rangle$ . Em seguida, quase que instantaneamente, a molécula decai para o estado fundamental  $|g\rangle$  emitindo um fóton anti-Stokes de frequência  $\omega_L + \Omega$ . Este processo aniquila um fônon, resultando no resfriamento da molécula.

Através da estatística de Maxwell-Boltzmann, é possível calcular a distribuição de probabilidade de ocupação da molécula no estado de energia excitado  $|e\rangle$  como função da temperatura  $T$ . O número de ocupação de moléculas  $N_{|e\rangle}$  no estado excitado é dado por

---

$$N_{|e\rangle} = N_{|g\rangle} \exp\left(\frac{-\hbar\Omega}{k_B T}\right), \quad (2.19)$$

onde,  $\hbar \equiv h/2\pi$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Neste caso, podemos falar em termos de níveis de energia “termicamente acoplados” relacionados aos estados  $|g\rangle$  e  $|e\rangle$ . Isto significa que uma fração significativa da população total de moléculas pode atingir o estado excitado  $|e\rangle$  devido à energia térmica disponível no sistema. Então, uma vez que a intensidade das emissões Stokes e anti-Stokes dependem da distribuição de moléculas nos estados  $|g\rangle$  e  $|e\rangle$ , é possível estimar a temperatura  $T$  do sistema molecular guardando a informação sobre as intensidades das emissões Raman e sabendo os modos vibracionais da molécula, ou seja, as frequências de vibração  $\Omega$  [21].

Agora que sabemos como é possível medir a temperatura de um sistema através da luz que ele emite, vamos apresentar uma importante técnica de termometria óptica que é bastante empregada em sistemas dopados com íons de lantanídeos. Esta técnica se baseia na razão entre as intensidades de diferentes linhas de emissão e é conhecida como FIR (do inglês, “Fluorescence Intensity Ratio”). Geralmente, a técnica de FIR envolve medidas da intensidade de fluorescência de dois estados eletrônicos com um intervalo de energia pequeno entre eles. Dessa forma, a energia térmica disponível na rede cristalina pode permitir transições entre estes níveis de energia. Assim, estes níveis estão termicamente acoplados em um estado termodinâmico de quase-equilíbrio [28]. Como o intervalo de energia entre estes níveis é suficientemente pequeno, a probabilidade de ocorrer transferência de energia não-radiativa mediada pelos fônons da rede entre estes estados é significativa. Por este motivo, ambos os estados estão conectados e compartilham a população eletrônica de uma maneira que a razão entre suas intensidades de emissão será independente da fonte de excitação e de flutuações diversas do sistema, constituindo, portanto, um sistema de monitoramento da temperatura confiável [20].

---

Podemos relacionar as populações térmicas entre os estados de energia termicamente acoplados através da distribuição de probabilidade de Maxwell-Boltzmann dada pela equação (2.19). Consequentemente, é possível escrever a razão entre os níveis de energia termicamente acoplados de um determinado sistema através da expressão [20,29,30]

$$\text{FIR} = \frac{I_{\uparrow}}{I_{\downarrow}} = D \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right), \quad (2.20)$$

onde  $I_i$  é intensidade da transição a partir do estado de maior energia ( $i=\uparrow$ ) e menor energia ( $i=\downarrow$ ). Estes estados são separados por um intervalo de energia  $\Delta E$ ;  $k_B$  novamente é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura absoluta, e  $D$  é uma constante que depende do aparato experimental utilizado para aquisição do sinal fluorescente e de parâmetros espectroscópicos do material. Podemos expressar a constante  $D$  através da equação [31]

$$D = \frac{c_{\uparrow}(\nu) A_{\uparrow} g_{\uparrow} h \nu_{\uparrow}}{c_{\downarrow}(\nu) A_{\downarrow} g_{\downarrow} h \nu_{\downarrow}}, \quad (2.21)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $A_i$  é a taxa de emissão espontânea do nível,  $g_i$  é a degenerescência do nível emissor e  $c_i(\nu)$  é a função resposta do sistema de detecção na frequência de emissão  $\nu_i$ . A dependência do fator  $D$  com o sistema de detecção através da função  $c_i(\nu)$  pode sugerir que o método de FIR não seja facilmente reproduzível. Contudo, como os estados de energia termicamente acoplados estão próximos em energia, as intensidades das emissões também estarão próximas e o sistema utilizado provavelmente será capaz de detectar ambas as emissões [20,31]. Assim, de acordo com Quintanilla *et al.* [31], é aceitável fazermos a aproximação  $c_{\uparrow}(\nu) \nu_{\uparrow} / c_{\downarrow}(\nu) \nu_{\downarrow} \approx 1$ . Dessa maneira, o parâmetro  $D$  dado pela equação (2.21) pode ser reescrito como

$$D = \frac{c_{\uparrow}(\nu)A_{\uparrow}g_{\uparrow}h\nu_{\uparrow}}{c_{\downarrow}(\nu)A_{\downarrow}g_{\downarrow}h\nu_{\downarrow}} \approx \frac{A_{\uparrow}g_{\uparrow}}{A_{\downarrow}g_{\downarrow}} . \quad (2.22)$$

Portanto, os principais parâmetros que influenciarão o prefator D serão as taxas de emissão espontânea dos níveis emissores (que dependem da matriz hospedeira na qual os íons estão imersos) e as degenerescências dos níveis que, para íons terras-raras na maioria das matrizes hospedeiras, são levantadas a partir da relação  $J + 1/2$  [31].

Uma das maiores vantagens em utilizar a técnica de FIR para efetuar termometria óptica em relação a outras técnicas (como medidas de tempo de vida de estados fluorescentes) é a sua imunidade a flutuações da intensidade de luz de excitação. Este aspecto da técnica de FIR permite, por exemplo, a utilização de um laser CW na excitação das amostras [21]. Entretanto, é importante salientar que para fazer o sensoriamento térmico de um sistema apenas o acoplamento entre os níveis emissores não é suficiente. Outras condições que dependem amplamente da matriz em que os íons estão imersos precisam ser satisfeitas com respeito a estes níveis de energia. Em termos práticos, os fatores necessários aos níveis de energia para a utilização da técnica de FIR são [32,33]:

- A separação entre os níveis de energia deve ser maior do que  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ , pois para um  $\Delta E$  desta ordem os níveis terão praticamente a mesma energia e, desse modo, as emissões ocorrerão em comprimentos de onda muito próximos (as linhas precisam de ser resolvidas). Além do mais,  $k_B T$  a temperatura ambiente é  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ . Isto significa que o nível de maior energia possuirá uma população de cerca de 40% à temperatura ambiente o que resultará numa baixa sensibilidade de razão fluorescente dos níveis com variações de temperatura.
- A separação dos níveis de energia deve ser menor do que  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  (a separação entre os níveis não pode ser muito grande) é necessário que

haja acoplamento térmico, caso contrário, haverá uma população de íons emissores pequena no nível superior.

- Os sinais fluorescentes dos dois níveis envolvidos devem ter intensidade suficiente para permitir a detecção do sinal óptico. Para isso, as transições radiativas devem ser, em geral, dominantes em relação às transições não-radiativas.

Quando estamos lidando com o sensoriamento de uma quantidade física através de um determinado dispositivo é importante medirmos a sensibilidade do aparato em relação às variações da quantidade medida. Com relação ao sensoriamento térmico de um sistema através da técnica de FIR, uma relação frequentemente utilizada para quantificar o desempenho do termômetro óptico é chamada sensibilidade  $S$ , comumente definida na literatura por [20,30]

$$S = \frac{d}{dT}(\text{FIR}) = \text{FIR} \frac{\Delta E}{k_B T^2} . \quad (2.23)$$

$S$  dada pela equação (2.23) é uma medida da resposta do sistema de sensoriamento térmico através da técnica de FIR a uma variação infinitesimal de temperatura  $dT$ . Ou seja, mede o quanto o parâmetro indireto de medida (FIR) é sensível em relação a pequenas variações de temperatura.

Outro parâmetro que pode caracterizar o desempenho do dispositivo é a sensibilidade relativa do sistema  $S_R$ , que é definida por [30,31]

$$S_R = \frac{1}{(\text{FIR})} \frac{d}{dT}(\text{FIR}) = \frac{\Delta E}{k_B T^2} . \quad (2.24)$$

$S_R$  mede a variação do parâmetro experimental indireto dado pela FIR por unidade de temperatura [31].  $S_R$  é o parâmetro mais frequentemente utilizado na caracterização de sistema de termometria óptica pela técnica de FIR.

Como pode ser visto nas equações (2.23) e (2.24), as sensibilidades  $S$  e  $S_R$  de um sistema podem ser melhoradas (e conseqüentemente a acurácia do sensor) se o intervalo de energia  $\Delta E$  for aumentado. Porém, certo cuidado deve ser tomado, o acoplamento térmico deve ser satisfeito e  $\Delta E \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$  como discutido anteriormente [34]. As sensibilidades também dependem do valor da razão das intensidade de emissão (valor da FIR) em cada temperatura. Portanto, ambos os parâmetros  $D$  e  $\Delta E$  também apresentam esta dependência. Contudo, devido à propriedade de blindagem eletroestática, íons de lantanídeos são protegidos de efeitos do ambiente, ou seja, o efeito do campo cristalino é fraco. De forma prática, não são esperadas grandes variações nos parâmetros  $D$  e  $\Delta E$  em sistemas de termometria utilizando íons de lantanídeos como dopantes.

A medida quantitativa do desempenho de um sensor óptico de temperatura, fornecido através das sensibilidades  $S$  e  $S_R$ , não leva em consideração algumas variáveis que podem ser relevantes em termos práticos, tais como a relação sinal-ruído e a eficiência de emissão quântica do material que implicam em limitações experimentais do aparato desenvolvido. Para levar em consideração estes fatores adicionais que afetam a aplicabilidade do sensor, podemos medir um parâmetro do sistema denominado de *resolução térmica*  $(\Delta T)_{\min}$ . A resolução térmica de um sistema é o menor valor de variação da temperatura que pode ser efetivamente medido. O  $(\Delta T)_{\min}$  pode ser estatisticamente descrito em uma temperatura específica como o desvio-padrão ( $\sigma$ ) de um conjunto de medidas realizadas. É possível expressar a resolução térmica de um sistema de termometria óptica através da razão do desvio-padrão  $\sigma$  de um conjunto de medidas para um determinado valor de temperatura pelo valor de sensibilidade absoluta  $S$  nesta temperatura [20]

$$\Delta T_{\min} = \frac{\sigma}{S} . \quad (2.25)$$

---

Os conceitos discutidos nesta seção serão cruciais para a análise e compreensão dos resultados da atividade experimental desenvolvida. Nela, estudamos o sinal de CAE resultante da interação da radiação no infravermelho com os microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4$  codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  como uma alternativa de sensoriamento térmico. As atividades experimentais desenvolvidas juntamente com o aparato experimental utilizado e os resultados serão descritos no próximo capítulo.

---

---

### 3 CRISTAIS INDIVIDUAIS DE NaYF<sub>4</sub> DOPADOS COM Yb<sup>3+</sup> E Er<sup>3+</sup>

No capítulo anterior, vimos os fundamentos teóricos essenciais para a realização do estudo experimental de termometria por CAE em microcristais individuais. Conceitos como a técnica de microscopia por varredura de amostra e termometria por sinal de fluorescência foram abordados. O estudo previamente realizado acerca destes conceitos será bastante útil nesta etapa do trabalho, pois serão necessários para compreender nossa abordagem experimental, os resultados obtidos e sua discussão e análise.

Neste capítulo, discutiremos as atividades experimentais realizadas neste trabalho juntamente com a análise dos resultados. Com o objetivo de sistematizar nossa discussão, este capítulo está dividido em seis seções. A seção 3.1 abordará a síntese a caracterização dos microcristais investigados, pois em estudos de espectroscopia é importante conhecermos os comprimentos de onda de emissão da amostra sob estudo, bem como características da amostra que podem influenciar na sua emissão fluorescente (tamanho, formato, concentração de íons etc.). Por este motivo, é importante conhecer o processo de sintetização da amostra. Em seguida, na seção 3.2 será descrito o protocolo de preparação de amostras que possibilita a espectroscopia dos microcristais individuais. Na seção subsequente (seção 3.3), apresentaremos o aparato experimental utilizado, trazendo detalhes sobre os componentes utilizados e procedimentos de calibração realizados. Esquemas, diagramas e figuras serão apresentados ao leitor para que fique claro como nosso equipamento de pesquisa foi montado e estruturado.

Concluindo esta etapa de fundamentação, as próximas três seções serão dedicadas às atividades experimentais realizadas, apresentação e discussão dos resultados. Neste estudo, realizamos três experimentos e dedicamos uma seção para cada um deles. O primeiro experimento trata da localização de micropartículas individuais para estudo através da varredura da amostra. Assim,

---

---

na seção 3.4, exibiremos o cálculo e a medida da resolução do nosso sistema de microscopia, imagens de varredura das amostras e gráficos das PSFs de microcristais individuais. Antes de iniciar o estudo da dependência da fluorescência dos microcristais com a temperatura através da técnica de FIR, é importante efetuar uma caracterização óptica dos microcristais. Como veremos mais adiante, a intensidade do sinal fluorescente típico de CAE, no visível, de matrizes dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , depende quadraticamente da intensidade da radiação de excitação. Para verificar este fato, um estudo variando a potência de excitação sobre as amostras foi realizado e será apresentado na seção 3.5. Por fim, na seção 3.6, apresentaremos os resultados do estudo de termometria realizado nos microcristais individuais.

### 3.1 Síntese e caracterização

Como mencionado brevemente na apresentação deste capítulo, antes de efetuar um estudo de termometria utilizando a técnica de FIR de um determinado material fluorescente, é importante conhecer os comprimentos de onda de emissão do material. Desse modo, é importante efetuar um estudo espectroscópico do material para identificar as linhas termicamente acopladas de interesse. Além disso, no caso de materiais nano ou micro estruturados, é crucial saber alguns parâmetros, tais como o tamanho e forma geométrica, que podem influenciar na emissão fluorescente. Para revelar estas propriedades, existem técnicas experimentais que podem ser aplicadas: medidas de reflectância difusa do material, difração de raio-x, microscopia eletrônica de varredura ou de transmissão etc... .

As linhas de emissão na região do visível de CAE de íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  utilizados como dopantes em várias matrizes distintas já foram amplamente estudadas e existe uma gama de trabalhos disponíveis na literatura reportando em que comprimentos de onda estas emissões ocorrem. Além do mais, podemos

---

---

contar com trabalhos pioneiros como o de Dieke que identifica os níveis de emissão de íons de lantanídeos no estado trivalente (ver seção 2.2) [20,24]. Já é conhecido que em sistemas dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  as emissões por CAE, de interesse para termometria, são as linhas no espectro visível em torno de 520 e 550 nm. Estas emissões correspondem às transições dos estados excitados termicamente acoplados do  $\text{Er}^{3+}$ ,  ${}^4\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$ , para o estado fundamental deste íon,  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . Dessa maneira, antes de qualquer medida de caracterização da emissão fluorescente dos microcristais de  $\text{NaYF}_4$  (fluoreto de ítrio e sódio) dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , já temos um bom indicativo dos comprimentos de onda de emissão de interesse.

Antes de mostrarmos resultados acerca da localização espectral das linhas termicamente acopladas nos microcristais individuais, apresentamos o método de síntese utilizado na preparação dos microcristais de  $\text{NaYF}_4$ . É importante também expor alguns aspectos acerca do tamanho destes microcristais, forma geométrica e, conseqüentemente, sobre propriedades de emissão fluorescente por CAE no visível.

O “batch” (lote) de microcristais de  $\text{NaYF}_4$ , utilizados em nossos estudos, foi sintetizado pelo método de “hot injection” no grupo do Prof. Sidney Ribeiro (UNESP/Araraquara). Este método é bastante utilizado na preparação de coloides nano e micro estruturados dopados com íons de lantanídeos para o estudo de CAE. Detalhes sobre a metodologia de síntese de materiais através deste método podem ser encontrados no trabalho de S. G. Kwon e T. Hyeon sobre mecanismos de formação de nanocristais uniformes [36]. Para a preparação dos nossos microcristais, o protocolo de “hot injection” foi realizado por 1 hora a 300 °C, resultando em um pó de microcristais de  $\text{NaYF}_4$  contendo 20% de íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e 2% de íons de  $\text{Er}^{3+}$  substituindo os íons de ítrio no estado trivalente ( $\text{Y}^{3+}$ ). 65 mg do pó de microcristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  obtido pelo método de hot injection foi suspenso em 10 ml de tolueno puro.

---

---

A morfologia dos cristais influencia diretamente na sua eficiência de emissão por CAE. No caso da matriz  $\text{NaYF}_4$ , que é bastante conhecida na literatura, a morfologia que garante alto rendimento de conversão ascendente é a fase- $\beta$ . Esta matriz pode ser sintetizada em duas fases distintas: a fase- $\alpha$  (cúbica) e a fase- $\beta$  (hexagonal). A fase- $\alpha$  é bem menos eficiente em termos de conversão ascendente se comparada com a fase- $\beta$  [37]. Os microcristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  obtidos pelo protocolo de hot injection foram obtidos na fase- $\beta$  para garantir uma boa eficiência de conversão ascendente.

Uma maneira de efetuar a caracterização morfológica de uma matriz cristalina é medindo o padrão de raio-x desta estrutura. Com respeito à matriz cristalina de  $\text{NaYF}_4$  o padrão de raio-x medido deve caracterizar se a estrutura sintetizada se apresenta na fase- $\alpha$  ou na fase- $\beta$ . Podemos encontrar no trabalho de S. Zhou *et al.* [38] sobre CAE de  $\text{NaYF}_4$  na fase- $\beta$  dopados com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  o padrão de difração característico desta estrutura. Neste trabalho, microprismas com comprimento e diâmetro médios de cerca de 6 e 2  $\mu\text{m}$ , respectivamente, foram utilizados para sensoriamento térmico pela técnica de FIR. Os percentuais de íons de itérbio e érbio dos microprismas são os mesmos utilizados nos microcristais estudados em nosso trabalho. Dessa forma, estruturas cristalinas baseadas em  $\text{NaYF}_4$  dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  na fase- $\beta$  apresentarão um padrão de difração bastante similar. O padrão de difração dos microprismas estudados por S. Zhou *et al.* pode ser observado figura 3.1, onde é fácil ver que todos os picos de difração apresentam excelente compatibilidade com a fase hexagonal da matriz cristalina  $\text{NaYF}_4$  (JCPDS No. 16-0334), indicando a formação de uma fase hexagonal pura dos microprismas [38].

O espectro de raio-x do pó dos microcristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  estudados nesta dissertação não foi medido porque a rota de síntese utilizada por nossos colaboradores já foi aplicada diversas vezes na preparação deste tipo de material e é bastante efetiva na obtenção da fase cristalina  $\beta$ . Assim, nosso objetivo com a

---

figura 3.1 é apenas mostrar ao leitor o espectro de raio-x típico de estruturas baseadas na matriz  $\text{NaYF}_4$  na fase cristalina  $\beta$ .

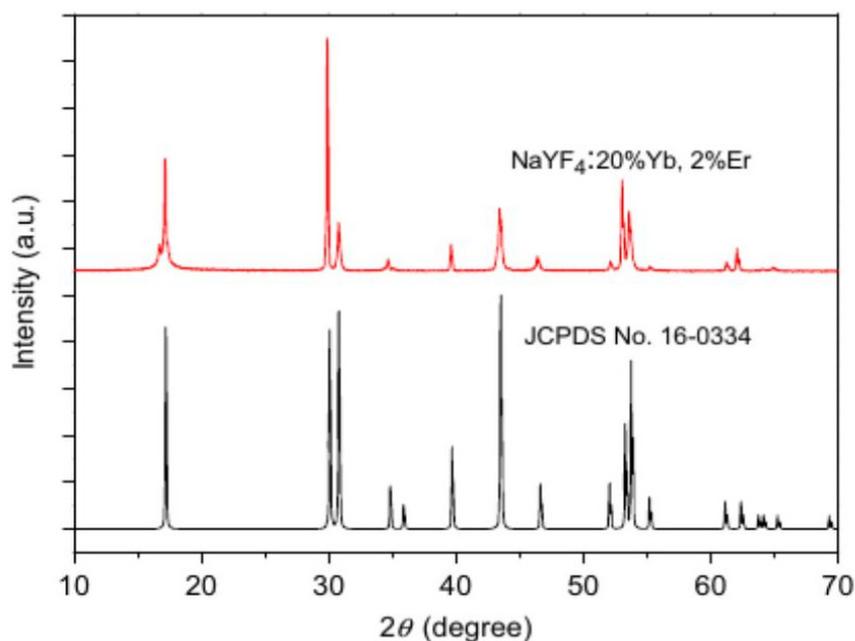


Figura 3.1 Padrão de difração de raio-x de microprismas de  $\text{NaYF}_4$  dopados com 20% de  $\text{Yb}^{3+}$  e 2% de  $\text{Er}^{3+}$  de comprimento e diâmetro médios de 6 e 2  $\mu\text{m}$  respectivamente (Ref.[38]).

Outro parâmetro bastante importante quando estamos interessados em CAE de micro ou nano cristais é o tamanho destas estruturas. Para termos uma boa noção do tamanho dos microcristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  sintetizados na fase- $\beta$  realizamos microscopia eletrônica de varredura (MIRA3 TESCAN) de algumas partículas distribuídas sobre um substrato de silício após um procedimento de spin-coating (detalhes serão discutidos na seção 3.2). As imagens de microscopia são mais um recurso que auxiliam na caracterização da estrutura da fase cristalina. A figura 3.2 exibe três imagens de microscopia eletrônica de varredura dos microcristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  na fase- $\beta$  estudados nesta dissertação.

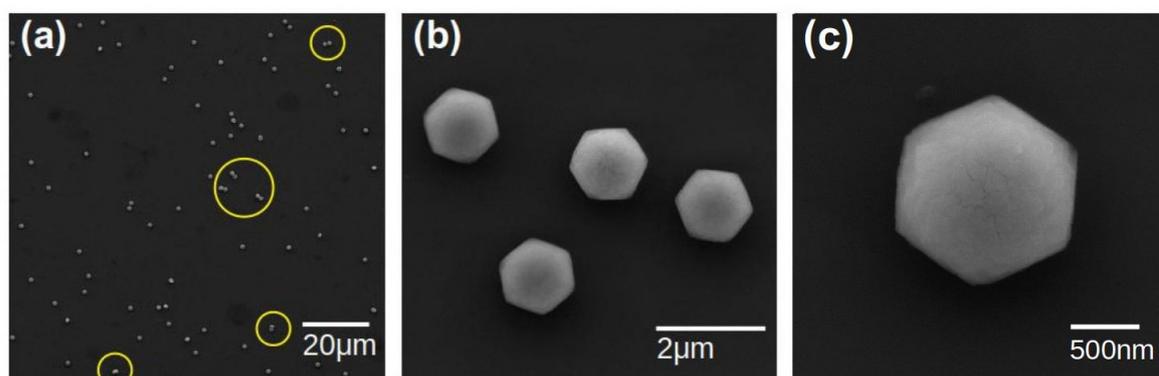


Figura 3.2 Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos microcristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  na fase-  $\beta$ . Note a simetria hexagonal das micropartículas, típica da fase  $\beta$ .

A figura 3.2a mostra que seguindo o protocolo de spin-coating utilizado obtemos uma distribuição de micropartículas majoritariamente individuais com apenas alguns agregados de no máximo duas partículas, que aparecem destacados com círculos na figura. No que diz respeito ao processo de varredura, uma amostra com este perfil é ideal. Para uma varredura típica efetuada em nosso aparato, de  $20 \times 20 \mu\text{m}$ , poderíamos detectar facilmente micropartículas individuais com uma distância média de separação entre elas razoavelmente boa. Já as figuras 3.2b e 3.2c fornecem uma boa noção sobre o tamanho dos microcristais individuais, sobre a uniformidade da morfologia destas estruturas e, ainda, confirma a fase hexagonal destas estruturas. O que corrobora nossas expectativas acerca da fase cristalina dos microcristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  estudados neste trabalho.

Utilizando o software computacional de análise de imagens ImageJ, verificamos que os 4 microcristais, exibidos na figura 3.2b, têm um diâmetro de  $(1,42 \pm 0,03) \mu\text{m}$ . Já analisando a imagem da figura 3.2c, que exibe apenas um microcristal individual, é possível verificar que esta estrutura possui um diâmetro de  $(1,44 \pm 0,03) \mu\text{m}$ . Portanto, com base nestas medidas e levando em consideração a uniformidade da morfologia destas estruturas, somos levados a concluir que os microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  na fase-  $\beta$  têm um tamanho de  $\sim 1,43 \mu\text{m}$ .

---

Para completar o procedimento de caracterização de uma estrutura cristalina fluorescente é necessário saber em quais comprimentos de onda ocorrem as absorções de luz do material quando este é submetido a uma radiação de excitação. Este tipo de investigação determina as posições dos níveis de energia excitados do material. Uma medida eficiente neste sentido é investigar o espectro de reflectância difusa do material.

Inicialmente, iríamos utilizar nanocristais de  $\text{NaGdF}_4:(20\%)\text{Yb}^{3+}/(2\%)\text{Er}^{3+}$  de 126 nm de tamanho nos nossos estudos. Tínhamos uma solução coloidal constituída de 34 mg destes nanocristais suspensos em 3 ml de hexano. Infelizmente, não realizamos medidas com estas estruturas porque o solvente do coloide de nanocristais evaporou por completo antes do início de nossas atividades no laboratório e as tentativas de ressuspensão não resultaram em nanocristais individuais após procedimento de spin-coating. Contudo, o espectro de reflectância difusa do pó dos nanocristais da matriz  $\text{NaGdF}_4$  foi medido, e está mostrado na figura 3.3.

A matriz cristalina dos nanocristais  $\text{NaGdF}_4$  difere da matriz dos nossos microcristais apenas no emprego do elemento gadolínio (Gd) no lugar do elemento ítrio (Y). Na matriz  $\text{NaGdF}_4$  são os íons do  $\text{Gd}^{3+}$  que são substituídos pelos íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Além do mais, as concentrações de íons de itérbio e érbio são as mesmas para ambas as matrizes dos nano e micro cristais. Neste contexto, devido às razões apresentadas na seção 2.2, é aceitável utilizarmos o espectro de reflectância difusa dos nanocristais de  $\text{NaGdF}_4$  para obter uma resposta acerca das energias dos estados excitados dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  nos microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4$ . Isto é aceitável pois os níveis de energia devem desviar levemente em valor energético de uma matriz cristalina para a outra. Na figura 3.3 nota-se a forte absorção em torno de 980 nm, principalmente devido ao íon de  $\text{Yb}^{3+}$ , e as transições no visível devidas ao íon de  $\text{Er}^{3+}$ . Isto indica que os microcristais de  $\text{NaYF}_4$  dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  podem ser excitados com luz

---

laser na faixa do infravermelho, o que é comum para sistemas codopados com estes íons.

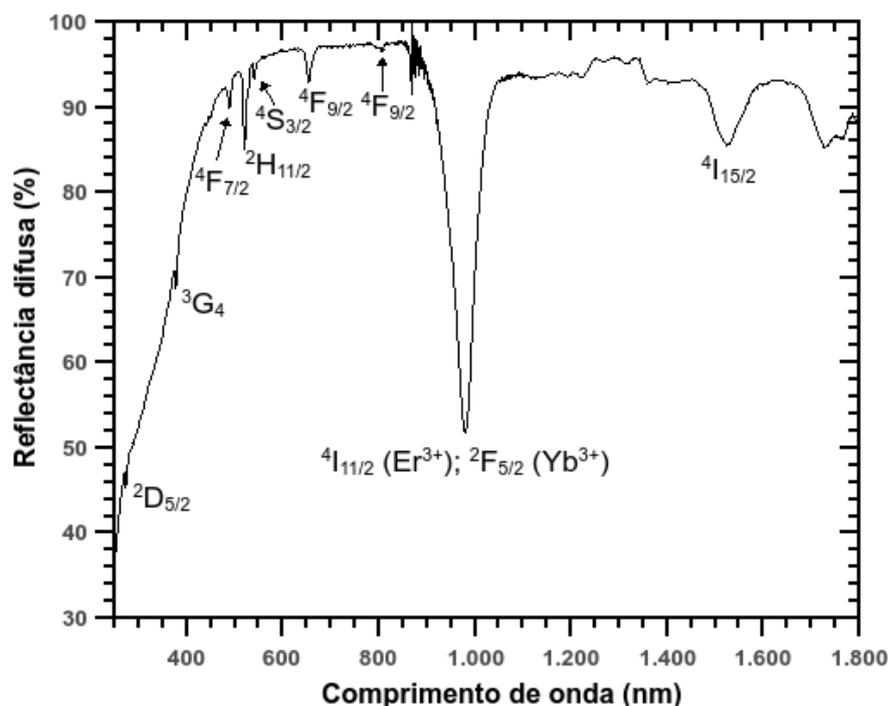


Figura 3.3 Espectro de reflectância difusa de pó de nanocristais (126 nm) de  $\text{NaGdF}_4$  dopados com íons de  $\text{Yb}^{3+}$  (20%) e  $\text{Er}^{3+}$  (2%).

A partir do diagrama dos níveis de energia de Dieke para os íons de lantanídeos no estado trivalente (figura 2.11) é possível identificarmos algumas transições observadas na figura 3.3. Em ordem crescente de comprimento de onda identificamos as seguintes transições do  $\text{Er}^{3+}$  a partir do seu estado fundamental  $^4I_{15/2}$  em torno de: 280 nm ( $^2D_{5/2}$ ), 400 nm ( $^3G_4$ ), 480 nm ( $^4F_{7/2}$ ), 520 nm ( $^2H_{11/2}$ ), 550 nm ( $^4S_{3/2}$ ), 660 nm ( $^4F_{9/2}$ ), 820 nm ( $^4I_{9/2}$ ), 980 nm ( $^4I_{11/2}$ ) e 1540 nm ( $^4I_{15/2}$ ). Como mencionado anteriormente, a forte transição em torno de 980 nm além de estar associada ao estado do érbio trivalente  $^4I_{11/2}$  se deve, majoritariamente à transição dos íons de íterbio do estado fundamental  $^2F_{7/2}$  para seu único estado excitado,  $^2F_{5/2}$ .

Nesta seção, mostramos resultados de caracterização essenciais para o estudo do sinal fluorescente de conversão ascendente de energia dos

---

microcristais individuais estudados neste trabalho. Na seção 3.2, explicaremos os procedimentos necessários para a preparação de amostras contendo microcristais individuais para a investigação fluorescente em nosso aparato experimental. Também apresentaremos o protocolo desenvolvido para a obtenção de amostras em substrato de vidro com um perfil similar ao exibido pela figura 3.2a.

### **3.2 Preparação de amostras para estudo**

Para efetuar o estudo do sinal de CAE de um único microcristal no nosso aparato é necessário que os microcristais estejam distribuídos sobre uma lamínula de vidro que será posteriormente inserida no nosso microscópio invertido. É conveniente que a distância média entre os microcristais seja tal que apenas um microcristal seja iluminado pelo “spot” do laser de excitação por vez. Ou seja, a área iluminada pela luz do laser só pode conter um único microcristal. Isto é importante porque queremos fazer medidas de microcristais individuais e por isso é necessário evitar estruturas agregadas. Por outro lado, a distância média entre os microcristais não deve ser muito grande, pois desejamos que, efetuando uma varredura ampla da amostra, seja relativamente fácil encontrar micropartículas para estudo. Assim, estas peculiaridades precisam de ser consideradas na elaboração de um protocolo para a preparação de amostras.

Uma maneira de controlar a distância média entre micro ou nano partículas dispersas sobre uma lamínula de vidro (“coverslip”) é alterando a concentração do suspensão destes materiais, ou seja, efetuando processos de diluição. Desse modo, altera-se a quantidade de partículas por unidade de volume contidas na suspensão. Isto pode ser facilmente obtido tomando um certo volume da suspensão original e o depositando em um novo recipiente. Posteriormente, acrescenta-se mais solvente no novo recipiente, obtendo, dessa forma, uma suspensão mais diluída que a inicial. Outro parâmetro que pode ser alterado é a velocidade de rotação do procedimento de “spin-coating” utilizado para distribuir

---

os microcristais sobre um determinado substrato. O método de “spin-coating” (figura 3.4) resume-se em depositar um gotícula (~10  $\mu$ l) da solução coloidal em um substrato que apresenta um movimento de rotação. Em nosso caso, o substrato utilizado é um “coverslip” de 18x18mm (Borosilicate glass, #1, VWR). Salientamos que antes de efetuar o procedimento de “spin-coating” deve-se fazer a limpeza dos substratos que serão utilizados. Para nossos propósitos, efetuar um banho ultrassônico de aproximadamente 20 minutos dos “coverslips” embebidos em acetona (~99% de pureza) era suficiente. Após o banho ultrassônico o procedimento de secagem dos “coverslips” era realizado com nitrogênio comprimido.

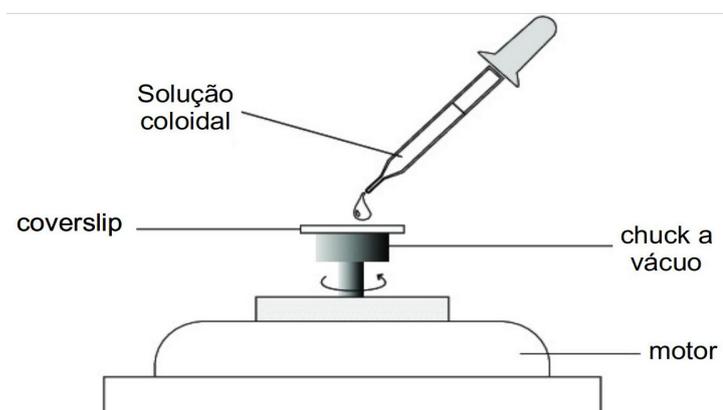


Figura 3.4 Representação pictórica do procedimento de “spin-coating” realizado para obtenção de amostras contendo microcristais individuais (adaptado de [39]). A rotação do substrato acelera a evaporação do solvente e controla a distância média das partículas distribuídas sobre o coverslip. Para preparar nossas amostras, utilizamos o aparelho de “spin-coater” do modelo KW-4A que permite a seleção de duas velocidades de rotação.

Como o nosso objetivo é a obtenção de amostras contendo microcristais individuais distribuídos adequadamente sobre um “coverslip”, devemos evitar agregados de partículas. Então, antes de efetuar o “spin-coating” submetemos a suspensão que será utilizada ao processo de sonicação<sup>6</sup> objetivando quebrar possíveis agregados de microcristais. Geralmente, em laboratórios de pesquisa o procedimento de sonicação é feito através de aparelhos de ultrassom a banho

---

<sup>6</sup> Sonicação é o procedimento que utiliza a energia mecânica das ondas sonoras, mais comumente o ultra-som, geralmente é aplicado em determinados sistemas químicos para misturar substâncias [40].

---

(sonicador) ou com sonda ultrassônica (sonicador de ponteira). No banho ultrassônico energia mecânica é transferida para a suspensão através do contato entre a água e a superfície do recipiente que contém a suspensão. Já a utilização da sonda ultrassônica permite um contato direto com a suspensão, pois a sonda do aparelho é inserida diretamente dentro do recipiente com a suspensão de microcristais.

Para evitar qualquer possível agregado de microcristais, utilizamos um sonicador de ponteira (figura 3.5) para sonicar a suspensão original (65 mg de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}(2\%)/\text{Yb}^{3+}(20\%)$  em 10 ml de tolueno puro) durante 5 minutos. Após o procedimento de sonicação ser concluído a suspensão é posta para “descansar” durante aproximadamente 5 minutos para que, dessa forma, possíveis agregados precipitem para o fundo do recipiente garantindo uma boa quantidade de microcristais individuais flutuando próximos à superfície da suspensão. Em seguida, retiramos uma alíquota de 10  $\mu\text{l}$  de volume da suspensão e depositamos sobre o “coverslip” já em rotação a uma velocidade de 1000 rpm. Após a deposição, o procedimento de “spin-coating” continua durante 20 segundos a uma velocidade de rotação de 5000 rpm. Este procedimento garante uma amostra de microcristais individuais de acordo com a imagem de microscopia eletrônica de varredura exibida na figura 3.2a. Vale salientar que para efetuarmos a microscopia eletrônica de varredura seguimos este protocolo mas a deposição foi feita sobre substrato de silício. Assim, devido as diferentes superfícies de contato (silício e vidro), é de se esperar que haja alguma diferença com respeito à distribuição dos microcristais individuais distribuídos sobre um “coverslip”. Contudo, foi possível detectar experimentalmente no nosso aparato microcristais individuais com um espaçamento relativo confortável para efetuar as medidas.

---

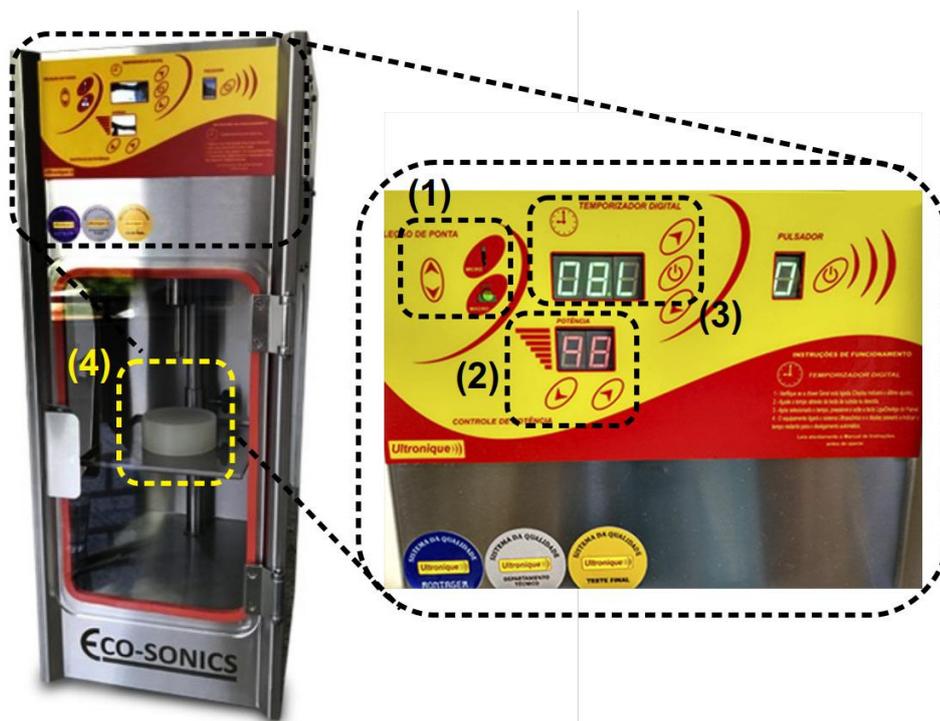


Figura 3.5 Sonicador de ponteira ultrassônico Eco-sonics (ref. [41]) utilizado para sonicação do coloide de microcristais de  $\text{NaYF}_4$  dopados com íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Em (1) é feita seleção da ponteira que será utilizada; em (2) seleciona-se a potência de sonicação; em (3) se configura o tempo de sonicação e em (4) é depositada a solução que será sonicada.

Uma vez encontrado o protocolo de preparação no qual obtemos microcristais individuais e com uma distribuição confortável entre eles, apenas uma amostra é necessária para efetuarmos todas as medidas propostas neste trabalho. É importante perceber também que o procedimento de preparação de amostras para o estudo espectroscópico de estruturas individuais no nosso aparato é um processo iterativo. Envolve procedimentos de limpeza de substratos, tempo de sonicação da solução, parâmetros do spin-coating como velocidade e tempo de rotação, maneira de deposição sobre o substrato (antes ou depois de iniciar a rotação do substrato por exemplo) e microscopia eletrônica de varredura para verificar se o protocolo foi efetivo.

Portanto, neste tipo pesquisa óptica, a preparação de amostras para estudo tem que ser feita de maneira sistemática e controlada para que o experimentalista possa, de fato, confiar na sua medida e ter certeza de que o sinal fluorescente

---

detectado por seu aparato é proveniente de uma nano ou micro estrutura individual.

Para completar as considerações sobre os procedimentos preliminares necessários antes de realizar as atividades experimentais do nosso trabalho, falta apenas apresentarmos ao leitor o aparato experimental utilizado. Isto será feito na seção a seguir.

### **3.3 Aparato experimental**

Nesta seção, apresentaremos o aparato experimental utilizado para efetuarmos a aquisição do sinal de CAE das micropartículas individuais estudadas e conseqüentemente avaliar sua capacidade de sensoriamento térmico a partir da técnica de FIR. Primeiramente, apresentaremos um diagrama do aparato mostrando a disposição dos equipamentos utilizados e suas especificações. Esquemas e imagens serão apresentados para facilitar o entendimento do funcionamento do aparato e das técnicas utilizadas. Mais especificamente, se tratando dos sistemas de varredura de amostra e de medição de temperatura, foi preciso realizar calibrações para que estes sistemas funcionassem acuradamente. Todos os detalhes relativos aos procedimentos de calibração serão abordados também.

O esquema do nosso aparato experimental é mostrado na figura 3.6. Uma fonte de excitação emitindo em 977 nm (laser de fibra CW, “home assembled”) gera radiação que é conduzida ao nosso microscópio invertido após o feixe ser refletido por um *beamsplitter*. O percentual da radiação de excitação que é transmitido através do beamsplitter é conduzido até um fotodiodo acoplado a um osciloscópio para monitoramento de possíveis flutuações do laser (não ilustrado no esquema).

---

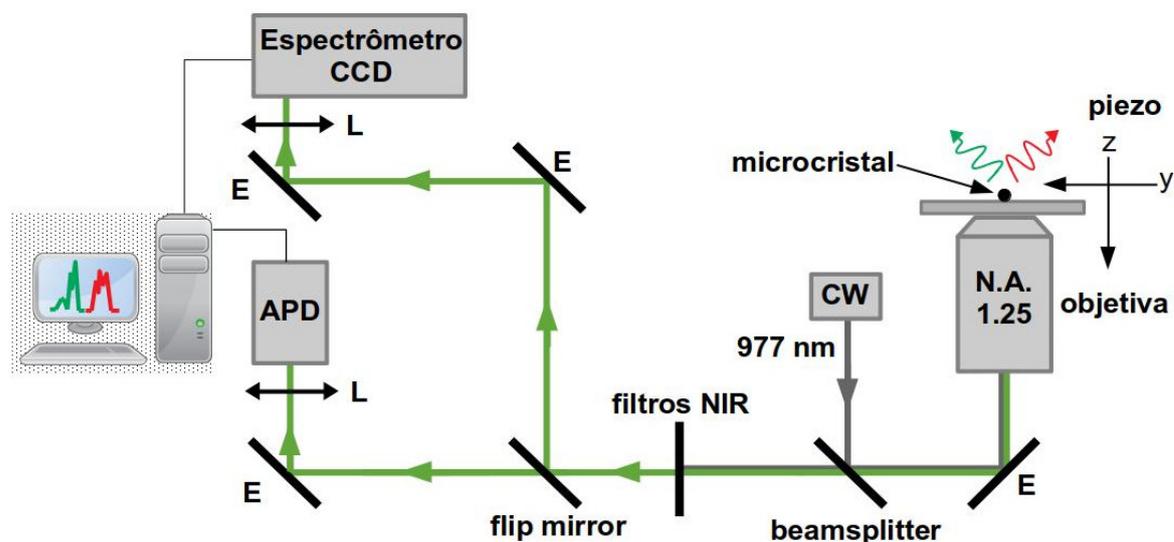


Figura 3.6 Esquema do aparato experimental. L: lente plano-convexa; E: espelho plano de Al ou Ag.

A fração da radiação de excitação refletida pelo beamsplitter é conduzida a um espelho plano totalmente refletor fazendo aproximadamente  $45^\circ$  com o eixo óptico do sistema (eixo z na figura 3.6). O feixe de excitação refletido por este espelho é conduzido para uma objetiva imersa em óleo (Edmund Optics/43905/100x/1.25) para ser focalizado na amostra. Como mencionado na seção 3.2, nossa amostra é composta por microcristais individuais distribuídos sobre um coverslip que é colocado sobre uma placa de metal acoplada magneticamente ao dispositivo translador piezoelétrico<sup>7</sup> (PiezosystemJena/TRITOR100/T-403-00), responsável pela varredura mecânica da amostra sobre o feixe do laser estático. O dispositivo piezoelétrico é montado sobre 3 transladores e, desse modo, através de parafusos micrométricos, é possível ajustar a posição da amostra de maneira mais grosseira. Vale ressaltar que a montagem descrita neste parágrafo constitui o microscópio invertido montado no nosso laboratório. Aqui a nomenclatura (microscópio invertido) se torna auto-explicativa, pois a iluminação da amostra é feita através da objetiva de

<sup>7</sup> Piezoelectricidade é a propriedade que alguns dielétricos possuem de adquirir uma polarização quando submetidos a uma tensão mecânica. Esta polarização produzida cria cargas de polarização e, portanto, um campo elétrico. O efeito reverso também pode ocorrer, ou seja, a aplicação de um campo elétrico em um material piezoelétrico gera uma deformação mecânica [42].

---

microscópio que é posicionada por baixo do coverslip contendo os microcristais individuais. Esta configuração tem a vantagem de deixar livre a parte superior para que outras técnicas possam ser conjugadas ao microscópio, como por exemplo, uma sonda de varredura de campo próximo (SNOM).

Ao interagir com a excitação laser em 977 nm, ressonante com a transição  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e com a transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , os microcristais emitem radiação em diversos comprimentos de onda, inclusive no visível. A fluorescência é emitida em diversas direções mas uma fração é coletada pela objetiva de microscópio e segue o mesmo caminho óptico desenvolvido pela excitação laser em 977 nm. Cabe frisar que a luz laser de excitação sofre reflexões ao atingir a superfície de coverslip que contém os microcristais. Dessa forma, boa parte da luz do laser também é captada pela objetiva retornando pelo mesmo caminho óptico efetuado na excitação. Portanto, o sinal de radiação fluorescente e a luz laser refletida pelo coverslip são transmitidos através do beamsplitter e ambos os feixes se encaminham para o sistema de detecção de sinal do aparato. Contudo, a luz refletida do laser de excitação é muito mais intensa que o sinal de CAE. Por isso, é necessária a utilização de filtros com alta densidade óptica na faixa do infravermelho próximo para extinguir qualquer sinal espúrio do laser de excitação em 977 nm. Assim, logo após o beamsplitter, um conjunto de filtros foi introduzido (“filtros NIR” na figura 3.6).

Uma maneira eficiente de selecionar a melhor configuração de filtros para bloquear a luz do laser em 977 nm é retirando a amostra com microcristais do microscópio invertido e colocando no lugar um coverslip vazio. Dessa forma, apenas a luz do laser de excitação refletida pela superfície do coverslip seguirá para o sistema de detecção do sinal. Como pode ser observado na figura 3.6, a detecção do sinal fluorescente é efetuada através de um fotodiodo avalanche (APD) quando o *flip mirror* indicado na figura está abaixado. O APD utilizado em nosso aparato (Quantique/id100-50) possui um taxa de contagem de escuro

---

---

máxima de 200 Hz; ou seja, quando o fotodiodo não está iluminado, apresenta uma contagem intrínseca máxima de 200 fótons por segundo. Além do APD estar conectado a um sistema eletrônico de aquisição de dados, ele também se conecta a uma contadora de fótons que é utilizada como uma referência de sinal, um auxílio para o experimentador, durante procedimentos de varredura. A contadora integra o sinal recebido pelo APD em 100 ms. Desse modo, a contagem de escuro do APD de 200 Hz será equivalente a 20 contagens na contadora de fótons. Então, para testar a configuração de filtros que eliminem radiação no infravermelho próximo, é necessário atenuar o laser e enviar o feixe para o APD alternando entre configurações de filtros até conseguirmos uma contagem na contadora que corresponda a 20 contagens. Isto significará que praticamente nenhum fóton do laser de excitação estará chegando no fotodiodo do APD.

A configuração de filtros mais eficiente em extinguir a radiação do laser em 977 nm foi utilizando dois filtros *shortpass* (Thorlabs sp FES0750 + Semrock FF01-842/sp-25) com densidades ópticas de, respectivamente, 5,5 para comprimentos de onda acima de 750 e de 7 para comprimentos de onda acima de 842 nm.

Ao levantar o *flip mirror* (ver figura 3.6), acionamos o canal do aparato experimental relativo à aquisição de dados espectrais, no qual utilizamos um espectrômetro (Princeton Instruments/SP-2500) e uma câmera CCD acoplada (Andor/DU401-BV). A lente imediatamente antes do espectrômetro (ver figura 3.6) é uma lente convergente acromata com distância focal de 75 mm. Esta lente é utilizada para focalizar o sinal fluorescente na fenda do espectrômetro a fim de garantir máxima aquisição de sinal. Para efetuar as aquisições, utilizamos o espectrômetro com uma grade de difração de 600 ranhuras por mm e com a fenda de entrada do espectrômetro possuindo uma abertura de 10  $\mu\text{m}$ . O sistema possui uma resolução espectral de 0,09 nm e é conectado ao computador através de uma porta USB onde as aquisições espectrais são processadas.

---

---

Agora discutiremos sobre o procedimento de varredura de amostra do nosso aparato experimental e sobre como as imagens de varredura são construídas. De maneira geral, o procedimento de varredura funciona da seguinte maneira: a medida que o coverslip com os microcristais é movido pelo piezoelétrico sobre o “spot” do laser focalizado, sinal é detectado pelo APD quando o feixe de excitação atinge um microcristal individual ou algum agregado. Dessa maneira, para evitar agregados efetuamos uma varredura preliminar manualmente através dos parafusos micrométricos da base metálica que sustenta o dispositivo piezoelétrico. O objetivo disto é evitar regiões com alta quantidade de sinal, pois agregados de microcristais obviamente possuirão um sinal fluorescente bem maior do que um único microcristal. Uma vez encontrada uma região com um nível de sinal “interessante”, então uma varredura da amostra mais sutil é realizada através de um software computacional desenvolvido em LabView. A figura 3.7 exibe uma imagem da interface do programa de varredura utilizado para localização de microcristais individuais. Nesta imagem, vemos uma varredura de  $8 \times 8 \mu\text{m}$  de um único microcristal individual com pixels de  $\sim 132 \text{ nm}$  de tamanho. O tempo de integração utilizado por pixel foi de 80 ms.

---

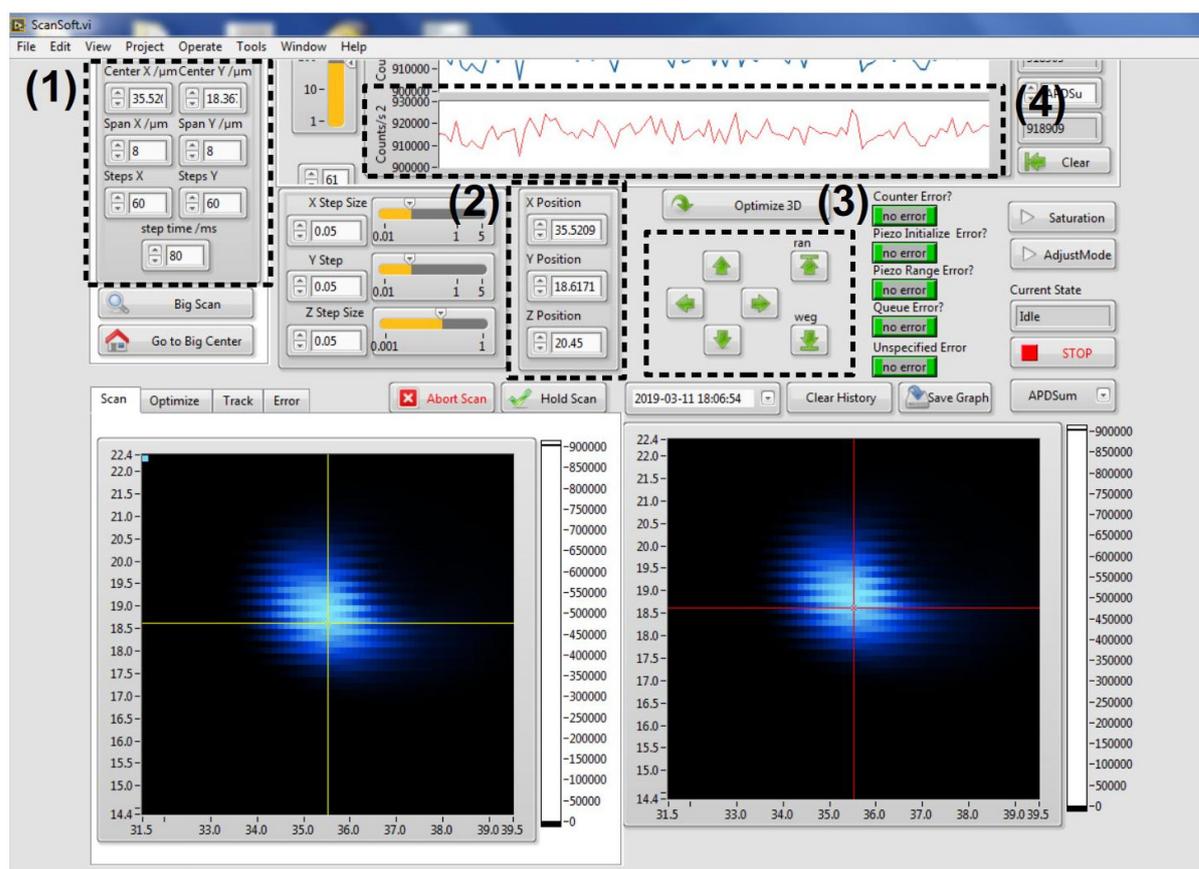


Figura 3.7 Imagem da interface do programa de varredura em LabView utilizado para a localização de microcristais individuais. No campo (1), selecionamos a posição central da imagem (center/μm) ao fim da varredura, a distância que será varrida nos eixos x e y (span/μm) a número de pixels de cada eixo (steps) e o tempo de integração por pixel (step time/ms). No campo (2) é mostrada a posição atual do objeto varrido nos 3 eixos coordenados. Em (3) pode ser feito o ajuste sutil da posição transversal do objeto (x-y) bem como da posição focal (z). Em (4) é possível monitorar o número de contagens por segundo do sinal detectado durante o procedimento de varredura da amostra.

Para realizar uma imagem de varredura, como a exibida na figura 3.7, é preciso definir a área que será sondada; geralmente, uma área quadrada com o *span* em x e y iguais. Também é preciso atribuir o número de passos (*steps*) que serão dados para varrer cada eixo. Assim, define-se o tamanho de cada pixel. Outro parâmetro necessário é o tempo de integração de sinal por pixel, ou seja, o tempo de espera para aquisição de sinal fluorescente por pixel. A aquisição do sinal fluorescente para construção de imagens de varredura é efetuada através da entrada digital de uma placa de aquisição (National Instruments/NBC-2110), à qual se conecta o APD. Desse modo, o número de contagens por unidade de tempo

---

adquirido durante a varredura é exibido no campo destacado como (4) na figura 3.7. Sendo assim, uma imagem de varredura como a exibida na figura 3.7 pode ser compreendida como uma matriz quadrada  $n \times n$ , cujos elementos  $a_{xy}$  informam o número de contagens em cada posição x-y.

Como utilizamos um dispositivo piezoelétrico para fazer a translação da amostra na varredura, então precisamos submetê-lo a uma tensão elétrica. Quando selecionamos uma distância para ser varrida no programa em LabView, na realidade estamos determinando uma tensão que será aplicada sobre o piezo que corresponde a um deslocamento de  $x \mu\text{m}$ , por exemplo. Desse modo, precisamos definir no programa esta calibração. Ou seja, qual a tensão (volts) que precisa de ser aplicada para que o dispositivo piezoelétrico produza um deslocamento de  $x \mu\text{m}$ . Precisamos de saber quantos volts devem ser aplicados para cada  $\mu\text{m}$  deslocado.

O programa de varredura em LabView possui uma calibração pré-definida que corresponde a um deslocamento de  $10 \mu\text{m}$  para cada volt aplicado. Ainda, a voltagem determinada no programa sofre uma amplificação de 10x antes de ser aplicada sobre o piezoelétrico. Desse modo, para ratificar esta calibração montamos um interferômetro de Michelson com o braço móvel posicionado sobre o translador piezoelétrico. Utilizamos um laser emitindo no verde (laser de Nd: YAG CW TOPAG @ 532 nm) e um fotodiodo para fazer aquisição dos dados. Para este sistema, teremos uma interferência totalmente construtiva (1 franja de interferência) a cada deslocamento de  $\lambda/2$  efetuado pelo piezoelétrico, ou seja, a cada 266 nm. Assim, para calibrarmos o piezoelétrico, efetuamos uma varredura em cada eixo separadamente (x-y) aplicando 30 volts em 1500 passos. Desse modo, através da matriz coluna obtida para cada varredura, foi possível graficar (figura 3.8) a amplitude do sinal detectado pelo fotodiodo versus posição e efetuarmos a contagem do número de franjas de interferência no padrão resultante. Assim, foi possível determinar a voltagem aplicada sobre o

---

piezoelétrico e a respectiva distância varrida em cada eixo x-y. Obtemos uma calibração de 0,605  $\mu\text{m/volt}$  para o eixo y e 0,621  $\mu\text{m/volt}$  para o eixo x. Uma vez que no programa de varredura podemos apenas definir uma calibração única para os três eixos coordenados, utilizamos o valor médio dos eixos x e y de 0,613  $\mu\text{m/volt}$ .

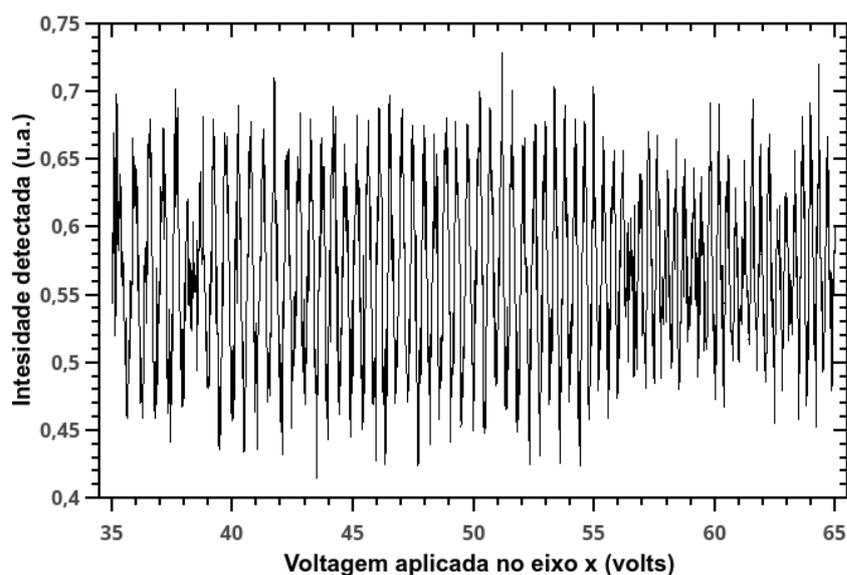


Figura 3.8 Franjas de interferência relativas à calibração do eixo x. Aqui temos 69 franjas de interferência construtiva correspondendo a um deslocamento sofrido pelo piezoelétrico ao longo do eixo x de  $69 \times 266 \text{ nm} = 18,354 \mu\text{m}$  que equivale a uma tensão aplicada de 29,48 volts sobre o piezoelétrico.

Para ratificar as medidas em relação à calibração do piezoelétrico, realizamos um segundo procedimento de calibração, desta vez utilizando uma grade ultra fina quadrada (Ultra Fine Squared 2000Mesh/G2000HS), geralmente utilizada em microscopia de transmissão. Esta grade possui pequenos orifícios quadrados com largura de 7,5  $\mu\text{m}$  espaçados por barras com 5  $\mu\text{m}$  de espessura como exibido na figura 3.9.

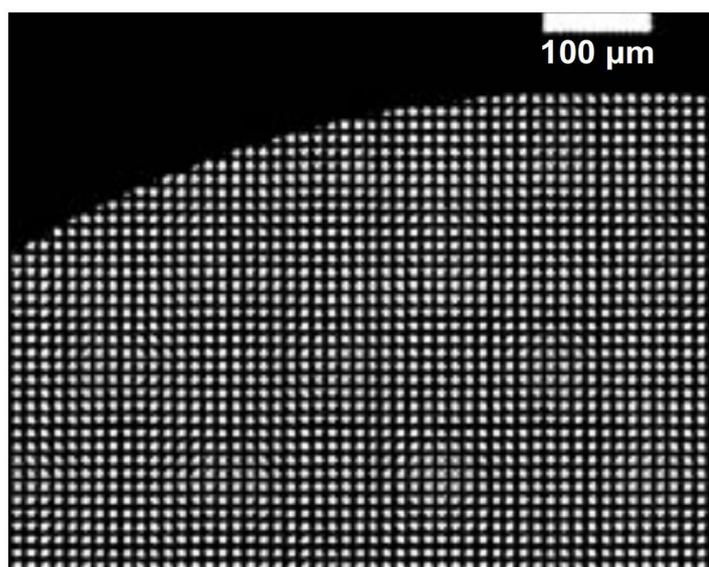


Figura 3.9 Imagem de microscopia da grade utilizada na calibração (ref.[43]).

Para calibrar o piezoelétrico, posicionamos uma grade destas sobre um coverslip devidamente limpo e inserimos este material sobre o microscópio invertido para fazermos uma imagem de varredura da grade a partir da reflexão da luz do laser de excitação. O sinal do laser precisou de ser enviado para o APD e para isso atenuamos o laser com um filtro neutro (Thorlabs/NE40A). Desse modo, determinando uma tensão no programa de varredura e conhecendo as dimensões dos orifícios e barras da grade é possível determinar a distância varrida nos eixos x-y para a tensão aplicada. A figura 3.10 exibe a imagem de varredura da grade para uma tensão de 80 volts aplicada sobre o dispositivo piezoelétrico em cada eixo.

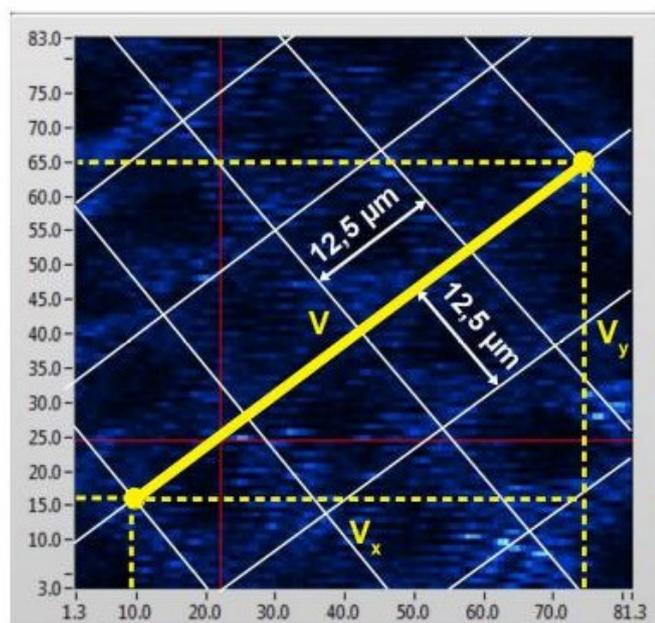


Figura 3.10 Imagem de varredura de uma área da grade (G2000HS) correspondendo a uma varredura de 80 volts x 80 volts aplicados em cada eixo x-y.

Portanto, sabendo que a linha em destaque na figura 3.10 corresponde a  $50 \mu\text{m}$ , precisamos de saber qual a voltagem correspondente. Olhando para a imagem de varredura da grade vemos que  $V_x$  corresponde a 65 volts enquanto que  $V_y$  corresponde a 49 volts aplicados. Dessa forma, podemos saber a voltagem  $V$  correspondente aos  $50 \mu\text{m}$ , que é de 81,4 volts. Assim chegamos a uma calibração de  $0,614 \mu\text{m/volt}$  aplicado ao piezoelétrico. Esta calibração apresenta uma discrepância de 0,2% em relação à medida realizada utilizando o interferômetro de Michelson, que foi de  $0,613 \mu\text{m/volt}$ . Definimos, portanto, a calibração do nosso sistema de translação como sendo a média aritmética destes dois valores, i.e.,  $0,613 \mu\text{m}$  por volt aplicado ou piezoelétrico.

Para completar nossa discussão acerca do aparato experimental, apresentaremos o sistema térmico desenvolvido para aquecer nossas amostras. Trata-se de uma manta térmica que envolve a objetiva de microscópio. Como as amostras são posicionadas bem próximas a objetiva, energia térmica é transferida para o coverslip contendo os microcristais. O controle térmico é efetuado

---

computacionalmente através de um software com o qual podemos selecionar a temperatura da manta e acompanhar no tempo a termalização do sistema sob aquecimento. De acordo com o software de monitoramento, nosso sistema de aquecimento possui uma resolução térmica de 0,02 °C.

Devido ao aquecimento da amostra ser efetuado indiretamente através do aquecimento da objetiva pela manta térmica, é necessário efetuar um protocolo de calibração deste sistema. Ou seja, para uma dada temperatura determinada no programa de controle, qual será a temperatura a que de fato a amostra com os microcristais está sendo submetida. Para este propósito, posicionamos uma câmera térmica (FLIR Systems-i5) sobre a estrutura do microscópio invertido para medir a distribuição de temperatura sobre a amostra. Então, para efetuar esta calibração, realizamos um experimento que consistia em medir a temperatura sobre uma determinada amostra com a câmera térmica para cada temperatura selecionada no programa de controle. O intervalo térmico variado no programa de controle foi de 95 unidades (25-120°C) com variações de 5°C a partir da temperatura inicial. Este experimento também nos permitiu sondar possíveis efeitos térmicos a que o nosso sistema óptico poderia estar submetido. Por exemplo, variações no foco da objetiva devido ao aquecimento, possível dano permanente na capacidade de captação de luz da objetiva após aquecimento máximo, etc... . Mesmo nos maiores intervalos de aquecimento da objetiva (até cerca de 395 K), não percebemos nenhum dano permanente na objetiva. Por outro lado, a partir de temperaturas de 318 K, perceberam-se mudanças na posição do foco. Isto é consequência das variações dos índices de refração das diversas lentes que compõem a objetiva, do óleo de imersão e até mesmo do material do coverslip. Vale salientar que, devido as mudanças no foco da objetiva a partir de 318 K, o experimento torna-se mais sensível, pois é preciso otimizar a posição focal do microcristal previamente localizado a cada acréscimo de temperatura de sistema.

---

Podemos observar, na figura 3.11, o gráfico da temperatura na amostra medida com a câmera térmica em função da temperatura pré-selecionada no programa de controle. Como era de se esperar, temos uma correspondência linear entre estas temperaturas, ajustada pela equação  $T_{\text{amostra}} = (0,75)T_{\text{programa}} + 73,6\text{K}$  (temperaturas expressas na escala absoluta). A calibração do sistema de aquecimento, de acordo com o ajuste linear dos pontos experimentais do gráfico exibido na figura 3.11, é fundamental para os estudos de termometria óptica através da técnica de FIR. Para este tipo de estudo é importante se ter uma medida acurada da temperatura à qual os microcristais estão submetidos.

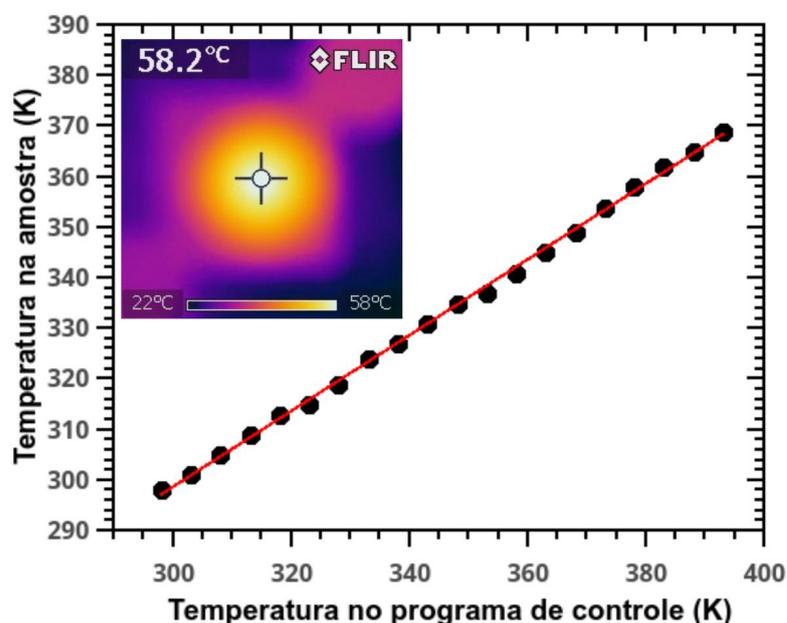


Figura 3.11 Gráfico da temperatura definida no programa de controle versus a temperatura na amostra medida com a câmera térmica. Os pontos experimentais são exibidos juntamente com a curva de ajuste linear. Também é exibida, na inserção, uma imagem típica tomada com a câmera térmica.

Com isto, finalizamos a descrição do aparato experimental montado para a realização dos nossos experimentos. Nas próximas seções, apresentaremos as atividades experimentais realizadas, os resultados obtidos e sua discussão. O primeiro experimento, descrito na seção 3.4, é a localização de microcristais individuais através da varredura da amostra no microscópio invertido.

---

### 3.4 Experimento 1: Localização de microcristais individuais

Nesta seção, apresentaremos e discutiremos os resultados da primeira atividade experimental desenvolvida neste trabalho, que consiste na localização de microcristais individuais através da varredura da amostra. Como mencionado anteriormente, uma das primeiras medidas que deve ser realizada sobre um sistema de microscopia óptica é a respeito do poder de resolução do aparato. Assim, nesta seção apresentaremos o protocolo experimental aplicado para a realização da medida da resolução do aparato juntamente com sua estimativa teórica de acordo com o critério de Sparrow.

Em seguida, exibiremos as imagens de varredura de microcristais individuais construídas pixel por pixel a partir de varreduras típicas de  $20 \times 20 \mu\text{m}$  por 50 ms de tempo de integração por pixel. Mostraremos reconstruções das imagens dos microcristais a partir dos dados coletados durante procedimentos de varredura. Uma imagem bidimensional contendo informações sobre a intensidade das emissões dos microcristais para uma varredura típica será fornecida juntamente com uma imagem tridimensional que nos dará uma ideia da distribuição espacial das emissões. Também exibiremos uma maneira de medir o tamanho de um microcristal individual a partir dos dados obtidos durante um procedimento de varredura.

Ressaltamos aqui, que todas as imagens de varredura construídas em nosso aparato, utilizando o sinal de fluorescência dos microcristais individuais, não são imagens em modo confocal (subseção 2.1.1). Como veremos a seguir, nosso aparato de microscopia óptica possui uma resolução espacial transversal suficiente para imagear um microcristal individual, fazendo com que, o modo confocal seja dispensável. Não estar no modo confocal ainda garante uma maior quantidade de sinal fluorescente, o que deixa mais confortável o trabalho experimental.

---

### 3.4.1 Resultados experimentais

Para realizar a medida experimental da resolução espacial do nosso aparato, preparamos uma amostra a partir de uma suspensão coloidal de nanocristais de  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}(20\%)/\text{Er}^{3+}(2\%)$  na fase- $\beta$  possuindo  $\sim 150$  nm de tamanho e dispersas em tolueno puro. Cogitamos utilizar estes nanocristais para realizar nossos estudos, contudo não conseguimos obter uma amostra possuindo majoritariamente nanocristais individuais. Assim, já que dispúnhamos de uma amostra pronta deste material, resolvemos utilizá-la para medir o poder de resolução do aparato experimental. Para tal, localizamos o menor aglomerado de nanocristais possível através da varredura da amostra e medimos a largura plena a meia altura de duas seções retas transversais aos eixos x e y, respectivamente. Isto foi feito fazendo uma varredura ampla e concentrando a área de busca nas regiões mais escuras, onde certamente os maiores aglomerados não se encontravam.

Podemos observar na figura 3.11 imagens de varredura de uma amostra preparada a partir do coloide de nanocristais: uma varredura ampla de  $30 \times 30$   $\mu\text{m}$  destacando uma região que aparentemente não mostra a emissão de nenhum sinal fluorescente se comparada com as demais. Ressaltamos que em imagens de varredura típicas construídas no programa de varredura em LabView a cor preta corresponde a nenhuma contagem, enquanto que a cor azul claro (praticamente branco) corresponde ao número máximo de contagens.

Contudo, como estamos lidando com grandes agregados de nanocristais é de se esperar que o número de contagens destas estruturas seja alto se comparado ao número de contagens de um só nanocristal ou até mesmo de agregados menores. Desse modo, a emissão fluorescente de regiões esbranquiçadas na figura 3.11a ofusca as emissões de regiões aparentemente pretas na imagem devido as altas intensidades da emissão fluorescente dos aglomerados. Dessa

forma, percebendo que em regiões como a destacada na figura 3.11a possuíam um número de contagens acima do nível de ruído do sistema (20 Hz integrados em 100 ms na contadora de fótons), efetuamos varreduras menores de regiões com esta característica para procurar os menores agregados possíveis com o intuito de medir a resolução do aparato.

A figura 3.11b exibe uma imagem de varredura efetuada em torno da região em destaque da figura 3.11a compreendida em uma área de  $1,6 \times 1,6 \mu\text{m}$  com pixels de 40 nm. Para varreduras como a da figura 3.11b, o tempo de integração por pixel precisou de ser maior em relação a varreduras de áreas mais amplas desta amostra (tipicamente 100 ms). Este acréscimo do tempo de integração é importante para aumentar a aquisição do sinal fluorescente emanado de estruturas localizadas na região em destaque na figura 3.11a. Assim, diminui-se o ofuscamento do sinal fluorescente destas estruturas causado pela alta emissão fluorescente de agregados maiores localizados nas redondezas.

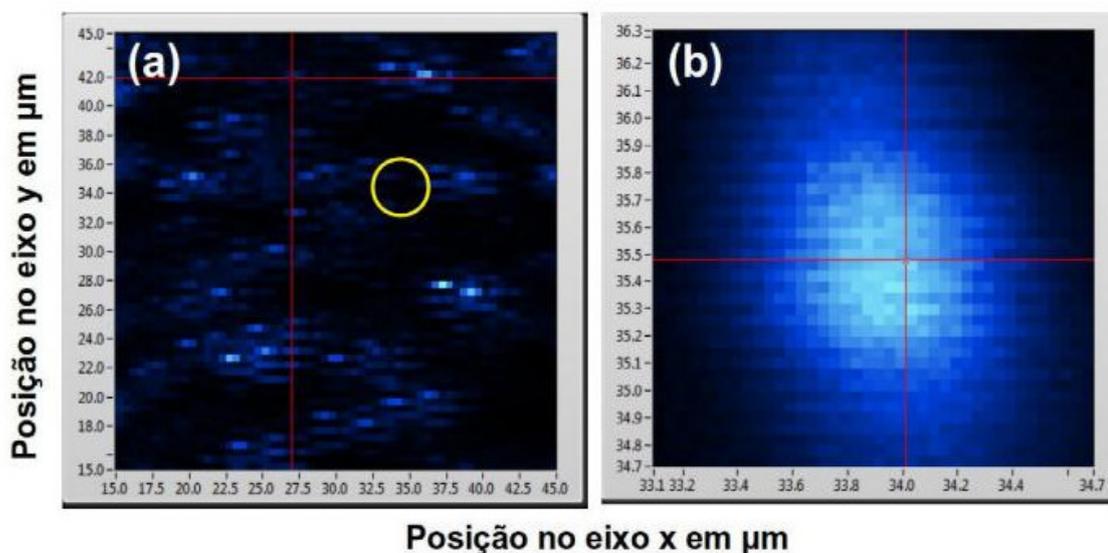


Figura 3.11 Imagens de varredura da amostra preparada a partir da suspensão coloidal de nanocristais de  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}(20\%)/\text{Er}^{3+}(2\%)$  na fase- $\beta$  possuindo  $\sim 150 \text{ nm}$  de tamanho. (a) é uma varredura mais ampla de  $30 \times 30 \mu\text{m}$  com um tempo de integração por pixel de 50 ms exibindo grandes agregados. (b) é uma varredura de  $1,6 \times 1,6 \mu\text{m}$  em torno da região em destaque em (a). O tempo de integração por pixel para construir a imagem em (b) foi de 100 ms.

---

O programa de varredura utilizado na construção das imagens armazena os dados referentes às imagens de varredura em uma matriz  $n \times n$  onde cada elemento  $a_{xy}$  indica o número de contagens relativo a posição  $x$ - $y$ . Assim, para medir experimentalmente a resolução do aparato, tomamos duas seções retas transversais paralelas aos eixos  $x$  e  $y$  da figura 3.11b. As duas seções retas se cruzam, aproximadamente, na posição central do possível aglomerado mostrado na imagem de varredura exibida na figura 3.11b. Portanto, para medir a resolução espacial dos eixos  $x$  e  $y$ , fizemos um gráfico do número de contagens por unidade de tempo em função da posição ao longo das duas seções retas paralelas aos eixos  $x$  e  $y$ . Ou seja, utilizamos os dados de uma matriz  $1 \times n_y$  para o eixo  $x$  e de uma matriz  $n_x \times 1$  para o eixo  $y$ , onde  $n_{x,y}$  será o número de pixels de cada um dos eixos (geralmente,  $n_x = n_y$ ).

Desta forma, utilizando os dados da varredura, graficamos os pontos experimentais e efetuamos um ajuste gaussiano destes pontos. Em seguida, medimos a largura plena a meia altura (FWHM) das distribuições relativas a cada eixo. De acordo com o critério de Sparrow (ver seção 2.1.3), a FWHM destas distribuições corresponderá à resolução espacial transversal do nosso aparato experimental. A figura 3.12 exhibe os dados experimentais e o ajuste gaussiano realizado para medir a largura plena a meia altura de ambas as distribuições.

---

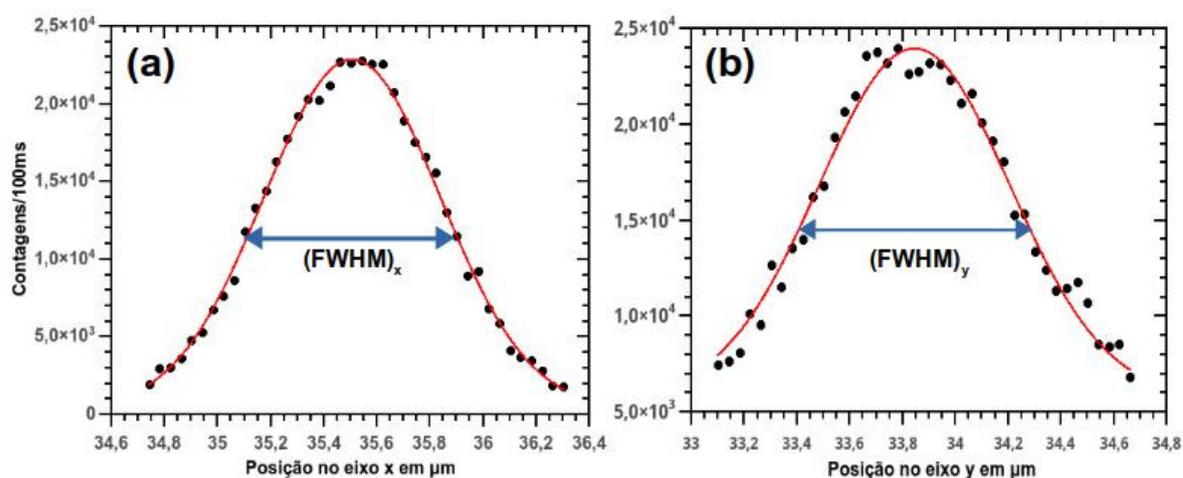


Figura 3.12 Dados experimentais extraídos da varredura da imagem exibida na figura 3.11b para a medição da resolução espacial transversal do aparato experimental. (a) ajuste gaussiano e a largura plena a meia altura para o eixo x. (b) ajuste gaussiano e a largura plena a meia altura para o eixo y.

Os valores experimentais medidos para as larguras a meia altura exibidas na figura 3.12 são aproximadamente 798 nm para o eixo x ( $FWHM_x$ ) e 850 nm para o eixo y ( $FWHM_y$ ). Resultando numa resolução transversal espacial média de 824 nm. Dessa forma, nosso sistema de microscopia de varredura de amostra seria capaz de resolver estruturas com no mínimo 824 nm de extensão em cada eixo.

Uma resolução espacial transversal em torno de 824 nm indica que o aparato seria capaz de resolver um microcristal individual de  $\sim 1,43 \mu\text{m}$  de tamanho. Com esta garantia experimental acerca da resolução espacial transversal do aparato, podemos então realizar varreduras da amostra contendo os microcristais para localizá-los individualmente e efetuar a aquisição do sinal de CAE. A figura 3.13a traz uma imagem de varredura típica de 3 dos 4 microcristais individuais estudados neste trabalho. A imagem mostrada na figura 3.13a foi obtida varrendo-se uma área de  $24 \times 24 \mu\text{m}$  com pixels de 400 nm de tamanho e um tempo de integração de sinal por pixel de 50 ms. O programa de varredura em LabView não permite plotar nas imagens de varredura uma barra que indique o número de contagens por pixel (valores dos elementos  $a_{xy}$  de uma matriz quadrada  $n \times n$ ).

Desse modo, desenvolvemos um programa em Matlab (ver APÊNDICE A) para construir uma nova imagem dos microcristais a partir dos dados adquiridos na varredura que exibisse esta informação (figura 3.13b). A figura 3.13b é importante porque indica a intensidade das emissões fluorescentes no visível de um único microcristal individual. Neste caso, os 3 microcristais individuais exibidos na figura 3.13 possuem uma intensidade de emissão fluorescente em torno de  $10^5$  fótons por 50 ms ou de  $2 \times 10^6$  fótons por segundo.

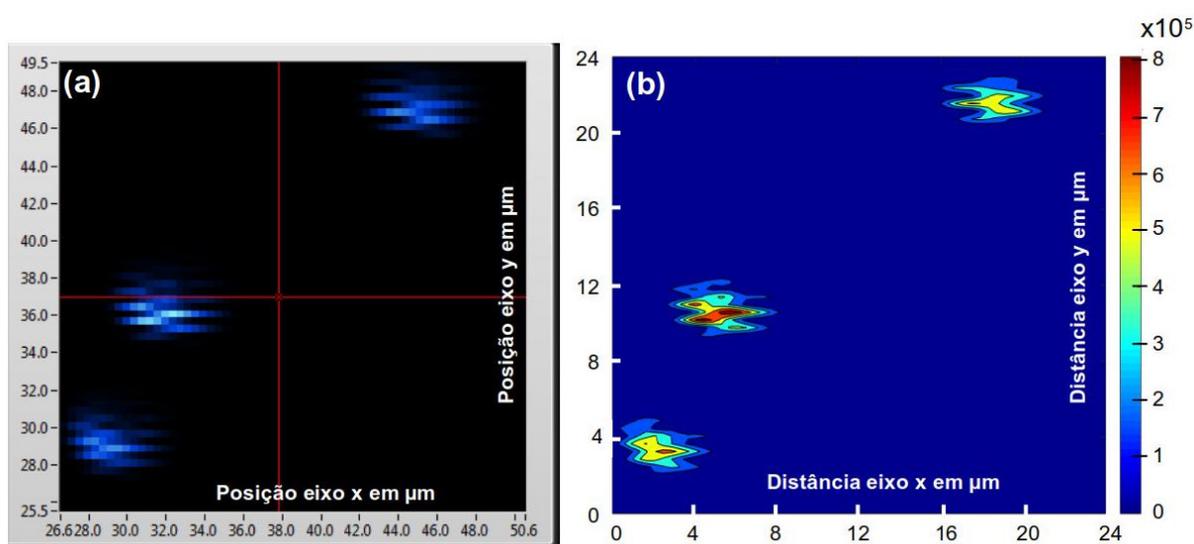


Figura 3.13 Imagens de 3 dos 4 microcristais estudados. (a) Imagem de varredura construída no programa em LabView. (b) Imagem construída no programa em Matlab a partir dos dados obtidos da varredura mostrada em (a). O tempo de integração por pixel utilizado para a construção da imagem de varredura exibida em (a) foi de 50 ms. Dessa forma, a escala de cores exibida em (b) representa o número de contagens por 50 ms.

De acordo com as coordenadas indicadas na imagem de varredura da figura 3.13a, o quarto microcristal estudado neste trabalho está localizado aproximadamente em  $x=35,5 \mu\text{m}$  e  $y=18,5 \mu\text{m}$ . Contudo, o nosso sistema de varredura gera tensões de 0 a 10 volts sobre o piezoelétrico. Assim, devido à calibração do dispositivo piezoelétrico (seção 3.3) de  $0,613 \mu\text{m}/\text{volt}$  o intervalo de deslocamento máximo efetuado pelo piezoelétrico será de  $61,3 \mu\text{m}$  para cada eixo. Logo, de acordo com as coordenadas da imagem de varredura exibida na figura 3.13a, uma varredura com uma extensão maior que compreendesse os quatro microcristais individuais extrapolaria este intervalo. Portanto, este é um dos

motivos de não realizarmos imagens de varredura contendo os 4 microcristais individuais estudados.

A Figura 3.14a mostra uma imagem de varredura de  $8 \times 8 \mu\text{m}$  do quarto microcristal analisado neste trabalho, enquanto que a Figura 3.14b exibe um gráfico tridimensional gerado em Matlab (ver APÊNDICE A) a partir dos dados desta varredura. A imagem exibida na figura 3.14b nos dá uma noção da distribuição espacial da intensidade de emissão fluorescente de um microcristal individual.

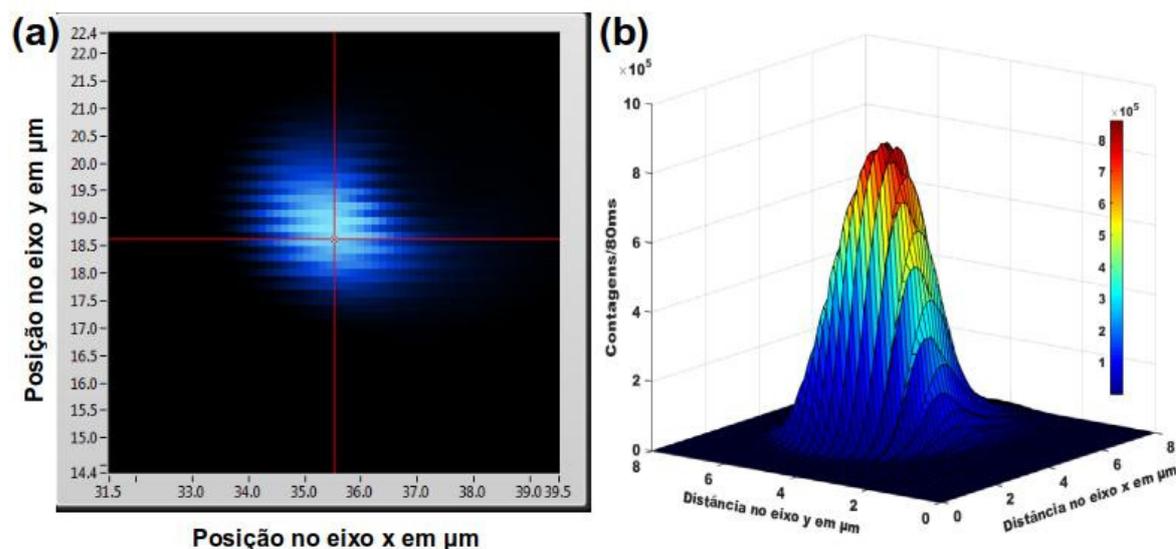


Figura 3.14 Imagens do quarto microcristal individual estudado neste trabalho. (a) imagem de varredura de  $8 \times 8 \mu\text{m}$  e 80 ms de integração de sinal por pixel. (b) gráfico tridimensional exibindo a distribuição espacial da intensidade de emissão fluorescente deste microcristal gerado a partir dos dados da varredura exibida na figura 3.14a.

Para medirmos o tamanho de um microcristal individual em nosso aparato experimental, é necessário medir a largura plena a meia altura das distribuições do número de contagens em função das posições  $x$  e  $y$  (como fizemos na medida da resolução espacial transversal do aparato). Assim, tomamos duas seções retas transversais paralelas aos eixos  $x$  e  $y$  e que se cruzam no centro do microcristal exibido na imagem de varredura da figura 3.14a. A figura 3.15 mostra os dados experimentais e os ajustes gaussianos das aquisições do número de contagens

por unidade de tempo em função das posições  $x$  e  $y$ . Dessa forma, as larguras a meia altura para ambos os eixos estão em torno de  $1,91 \mu\text{m}$  para o eixo  $x$  e  $2,03 \mu\text{m}$  para o eixo  $y$ . Isto resulta em um tamanho médio do microcristal individual exibido na imagem de varredura da figura 3.14a de aproximadamente  $1,97 \mu\text{m}$ .

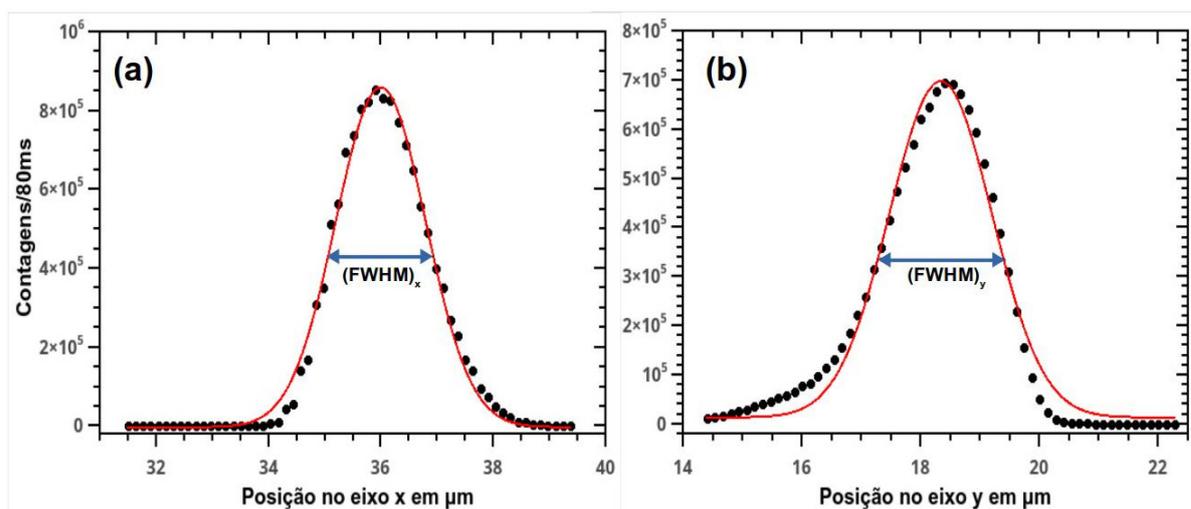


Figura 3.15 Dados experimentais extraídos da varredura da imagem exibida na figura 3.14a para a medição da tamanho de um microcristal individual. (a) ajuste gaussiano e a largura plena a meia altura para o eixo  $x$ . (b) ajuste gaussiano e a largura plena a meia altura para o eixo  $y$ .

Nesta subseção, apresentamos as medidas de parâmetros relevantes do nosso sistema de localização de microcristais individuais. Medidas em relação à resolução experimental do aparato e a medida da intensidade de emissão de um único microcristal individual foram realizadas. Além do mais, verificamos experimentalmente o tamanho de um microcristal individual a partir de dados da aquisição de sinal em uma varredura típica da nossa amostra. Isto será interessante para se fazer um paralelo com o tamanho estimado dos microcristais individuais observado através das imagens de microscopia eletrônica.

Portanto, na subseção 3.4.2 discutiremos sobre os resultados experimentais apresentados nesta seção levando em consideração as limitações do nosso aparato experimental para chegarmos a uma interpretação coerente dos

---

resultados obtidos. Estimativas em relação a resolução teórica do aparato e em relação a intensidade de emissão fluorescente esperada para um único microcristal serão realizadas para fazermos um paralelo com as evidências experimentais expostas até aqui.

### 3.4.2 Análise e discussão dos resultados

Iniciamos a seção anterior mostrando a medida experimental da resolução espacial transversal do nosso aparato a partir dos dados da imagem de varredura obtida para um aglomerado de nanocristais de  $\sim 150$  nm de tamanho (figura 3.11b). Verificamos experimentalmente que a resolução do nosso sistema de imageamento óptico por varredura de amostra está em torno de 824 nm. Vimos na subseção 2.1.3, que de acordo com o critério de resolução de Sparrow (equação 2.13), a largura plena a meia altura da distribuição de intensidade de uma fonte perfeitamente puntiforme informa a resolução do sistema. Por sua vez, a intensidade do sinal fluorescente de uma fonte perfeitamente puntiforme está relacionada à PSF deste sistema de imageamento que é dada pela função de Airy (equação 2.12). Dessa forma, os gráficos exibidos pela figura 3.12 representam o máximo central das funções de Airy transversais da intensidade de emissão fluorescente do menor agregado de nanocristais imageado pelo nosso sistema.

Devido à uniformidade da imagem de varredura do aglomerado de nanocristais exibida na figura 3.11b, é factível esperarmos que a estrutura imageada seja um nanocristal individual ou um agregado com no máximo  $\sim 5$  nanocristais, pois um único nanocristal possui um tamanho em torno de 150 nm. Esta medida da resolução do nosso sistema de imageamento óptico informa o tamanho do “spot” do nosso laser de excitação na região de focalização que, neste caso, é de 824 nm.

---

É interessante confrontar o resultado medido experimentalmente da resolução espacial do aparato com uma estimativa teórica deste parâmetro a partir do critério de resolução de Sparrow. De acordo com a equação 2.13, é necessário conhecermos alguns parâmetros do nosso sistema óptico, como o comprimento de onda da luz de excitação e a abertura numérica da objetiva de microscópio. Como nosso sistema de microscopia utiliza a mesma lente objetiva de microscópio (Edmund Optics/ N.A.=1.25) para excitação e aquisição de sinal, então vamos utilizar um comprimento de onda médio da luz de excitação (laser de fibra, @ 977 nm) e da luz de emissão fluorescente no visível na equação 2.13.

Como já mencionado anteriormente, as emissões fluorescentes que ocorrem no visível em sistemas de fluorescência baseados nos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  ocorrem em torno de 520, 550 e 650 nm e são relativas a duas emissões no verde e uma no vermelho. Desse modo, vamos considerar o comprimento de emissão fluorescente como sendo a média destas três transições do íon de érbio. Assim, o comprimento de onda da emissão fluorescente médio será 572 nm. E, portanto, a média dos comprimentos de onda da fluorescência e da excitação será 775 nm. Logo, de acordo com a equação 2.13, a resolução teórica do nosso sistema de microscopia será dada por

$$\text{FWHM} = 0,51 \left( \frac{775 \text{ nm}}{1,25} \right) \approx 316 \text{ nm} . \quad (3.1)$$

A estimativa teórica da resolução espacial transversal dada pela equação (3.1) corresponde a 37% do valor medido experimentalmente para este parâmetro do sistema. À primeira vista, nosso resultado experimental pode parecer excessivamente discrepante. Contudo, temos que ter em mente que o cálculo da resolução espacial efetuado a partir da equação (2.13) leva em consideração uma fonte de iluminação *perfeitamente* puntiforme o que não é o caso do nosso experimento, no qual o laser emana de uma fibra óptica com núcleo de aproximadamente 7  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Ainda, o procedimento de varredura efetuado

por nosso aparato não ocorre de maneira ótima, sendo o alinhamento extremamente delicado. O sistema de translação da amostra através do dispositivo piezoelétrico não é estável: após efetuar uma varredura e deixar o sistema centralizado e focalizado em uma determinada estrutura (microcristal ou agregado) ocorrem derivas na posição transversal e no foco. Além do mais, não estamos lidando com um sistema ideal (não existe sistema ideal na natureza!) e associado a todas as nossas medidas experimentais sempre estarão inclusas perdas e aberrações ópticas provocadas pelos dispositivos utilizados. Estes são alguns dos fatores que contribuem negativamente para termos obtido uma diferença de 37% entre as resoluções experimental e teórica.

De acordo com a figura 3.13b e a figura 3.14b os 4 microcristais investigados possuem uma emissão fluorescente no visível em torno de  $10^5$  fótons por 50 ms. É interessante efetuar uma estimativa acerca desta intensidade de emissão de uma micropartícula individual. Tipicamente, em sistemas dopados com Terras-raras, uma concentração molar de 1% corresponde a uma concentração de  $10^{20}$  íons por  $\text{cm}^3$ . Nos nossos microcristais o processo de CAE que ocorre nos íons de érbio é o responsável pelas emissões fluorescentes no visível. Nossos microcristais de  $\text{NaYF}_4$  possuem uma concentração molar de 2% de íons de érbio o que corresponde a uma concentração de  $2 \times 10^{20}$  íons por  $\text{cm}^3$ . Desse modo, podemos estimar o número de íons por microcristal (N) através da expressão

$$N = \left( 2 \times 10^{20} \frac{\text{íons}}{\text{cm}^3} \right) \times V , \quad (3.2)$$

onde V é o volume de um microcristal individual. Para uma aproximação mais imediata vamos considerar que os microcristais têm formato esférico, desse modo, o volume V de um microcristal é dado por um  $V_e = (4/3)\pi(\varphi/2)^3$  ( $\varphi$  é diâmetro dos microcristais). Sabemos, de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, que o diâmetro dos microcristais está em torno de 1,43  $\mu\text{m}$ . Assim,

considerando este valor para o diâmetro destas estruturas, um microcristal individual terá um volume de

$$V_e = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{1,43 \times 10^{-4} \text{ cm}}{2} \right)^3 \approx 1,52 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 . \quad (3.3)$$

Portanto, de acordo com a equação (3.3), um microcristal individual possuirá um número de íons dado por

$$N = \left( 2 \times 10^{20} \frac{\text{íons}}{\text{cm}^3} \right) \times (1,52 \times 10^{-12} \text{ cm}^3) \approx 3 \times 10^8 \text{ íons} . \quad (3.4)$$

De acordo com Maciel *et al.* [28], o tempo de vida do nível emissor em 550 nm do  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) na matriz baseada em  $\text{BaTiO}_3$  para nanocristais com diâmetro de aproximadamente 60 nm, é de  $\sim 39 \mu\text{s}$ . Considerando o tempo de vida  $\tau$  para os microcristais de  $\text{NaYF}_4$  como sendo  $40 \mu\text{s}$  (para efeitos estimativos), então cada transição em cada íon emite uma quantidade de fótons por segundo dada por

$$\tau^{-1} = (4 \times 10^{-5})^{-1} = 25.000 \text{ fótons/s} . \quad (3.5)$$

Tipicamente, a eficiência de coleção do sinal fluorescente e detecção de um aparato como o nosso é da ordem de  $10^{-4}$ ; ou seja, nosso aparato experimental é capaz de coletar 0,01% do sinal de CAE emitido por um microcristal individual. Assim, deveremos detectar apenas para a emissão em 550 nm uma quantidade  $\gamma$  de fótons por segundo dada pela expressão

$$\gamma = N \tau^{-1} \eta , \quad (3.6)$$

onde  $N$  é o número de íons contidos em um microcristal individual dado pela equação (3.4),  $\tau^{-1}$  é a taxa de emissão de fótons por segundo de um único íon e  $\eta$

---

é a eficiência de coleção e detecção do aparato. Portanto, para a emissão de um único microcristal em 550 nm nosso aparato experimental deve ser capaz de detectar um número de fótons por segundo de aproximadamente

$$\gamma = 3 \times 10^8 \times 25.000 \times 10^{-4} \text{ fótons/s} = 7,5 \times 10^8 \text{ fótons/s} . \quad (3.7)$$

Para varreduras típicas realizadas em nosso aparato de 50 ms de tempo de integração de sinal por pixel, o sinal deverá ser da ordem de  $\sim 37,5 \times 10^6$  fótons/50 ms.

Experimentalmente, conseguimos obter sinal fluorescente máximo de microcristais individuais em torno de  $\sim 8 \times 10^5$  fótons/50 ms (ver seção 3.4.1). Este resultado experimental equivale a 2,1% da nossa previsão teórica. Vamos fazer algumas considerações para tentar entender melhor o motivo desta discrepância.

Na estimativa que acabamos de fazer, consideramos que os microcristais são esféricos e que todo o volume do microcristal é iluminado pelo “spot” do laser de excitação, dessa forma, todos os íons da micropartícula são excitados opticamente. Ora, a resolução espacial transversal experimental do nosso sistema de microscopia está em torno de 824 nm. Isto significa que o “spot” do laser de excitação possui um diâmetro de 824 nm (se estiver aproximadamente focalizado). O tamanho dos microcristais individuais estimado com base nas imagens de microscopia eletrônica foi mensurado em torno de 1,43  $\mu\text{m}$ . Portanto, quando estamos iluminando um microcristal individual (considerando o sistema na sua posição focal ideal) não o iluminamos *totalmente*, mas apenas um percentual de seu volume. Isto significa que nem todos os íons contidos no microcristal estão sendo excitados, mas apenas uma fração deles. A figura 3.16 nos ajuda a entender o processo de iluminação de um microcristal individual que acabamos de descrever.

---

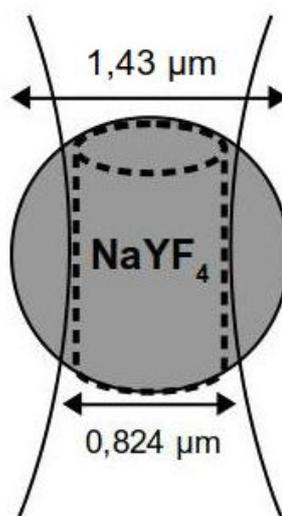


Figura 3.16 Esquema pictórico de iluminação de um microcristal individual de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  por um feixe laser (@977nm). O cilindro destaca o volume da micropartícula aproximada por uma esfera que está sendo iluminado pelo feixe laser.  $0,824 \mu\text{m}$  é o diâmetro do spot do laser e  $1,43 \mu\text{m}$  é o tamanho aproximado de uma micropartícula individual de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ .

Assim, de acordo com a figura 3.16, os íons que serão excitados pelo laser de excitação estarão compreendidos num volume aproximadamente igual ao do cilindro destacado na figura. Dessa forma, o volume dos microcristais que será efetivamente iluminado pelo laser de excitação será dado por  $V_c = \pi(\omega/2)^2\phi$ , onde  $\omega$  ( $=0,824 \mu\text{m}$ ) é o diâmetro do “spot” do laser e  $\phi$  ( $=1,43 \mu\text{m}$ ) é o tamanho de um microcristal de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ . Portanto encontramos um valor estimado de  $V_c$  de aproximadamente

$$V_c = \pi \left( \frac{0,824 \times 10^{-4} \text{ cm}}{2} \right)^2 (1,43 \times 10^{-4} \text{ cm}) \approx 0,627 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 . \quad (3.8)$$

Consequentemente precisamos corrigir a equação (3.6) que leva em conta o número total de íons  $N$ . Na realidade, o número de íons que precisa de ser utilizado na equação (3.6) é dado por  $\varepsilon N$ , onde  $\varepsilon$  é um fator de correção definido como a razão entre  $V_c$  e  $V_e$ . O fator de correção  $\varepsilon$  encontrado é igual a 0,412 o que

---

equivale dizer que 41,2% do volume total do microcristal é iluminado pelo feixe do laser. Ou seja, apenas os íons do microcristal compreendidos dentro do cilindro de iluminação é que são excitados opticamente. Portanto, o número  $\gamma$  de fótons emitidos por segundo na banda em 550 nm detectado por nosso aparato estará em torno de

$$\gamma = 0,412 \times 3 \times 10^8 \times 25.000 \times 10^{-4} \text{ fótons/s} \approx 3,1 \times 10^8 \text{ fótons/s} . \quad (3.9)$$

No tempo de integração característico de nossas varreduras 50 ms por pixel, deveremos ter uma intensidade de emissão fluorescente da ordem de  $\sim 15,5 \times 10^6$  fótons/50 ms. Para esta nova estimativa, o número de contagens máximo detectadas experimentalmente equivale a 5,2% deste valor aproximado.

Uma estimativa teórica prévia sobre a emissão de um microcristal individual auxilia a verificar se o aparato experimental esta correspondendo, pelo menos que razoavelmente, ao esperado. Uma grande discrepância, digamos por um fator de 1.000 ou 10.000, entre as emissões detectadas experimentalmente e estimadas pode indicar algum possível problema com o sistema. Por isto, é importante fazer este tipo de estimativa para saber o que esperar do aparato experimental. É relevante notar que para termos uma maior precisão em relação à eficiência de detecção do aparato é necessário medir todas as perdas associadas aos dispositivos ópticos e eletrônicos do sistema. Mesmo que as nossas estimativas não possuam um caráter tão rigoroso e devido a fatores de instabilidade inerentes ao aparato experimental, um percentual de 5,2% de correspondência entre as medidas experimentais e a previsão teórica, seja aceitável.

Outro resultado experimental adquirido com nosso aparato e aparentemente divergente é em relação ao tamanho dos microcristais medido utilizando o critério de resolução de ponto único de Sparrow (ver a figura 3.15 subseção 3.4.1). A FWHM da imagem de um microcristal individual medida experimentalmente em

---

nosso sistema de varredura de amostra foi de  $\sim 1,97 \mu\text{m}$ , enquanto que as imagens de microscopia eletrônica de varredura apontam um diâmetro médio de  $1,43 \mu\text{m}$  para os microcristais (ver a figura 3.2). Isto representa uma correspondência de aproximadamente 73% entre o tamanho observado nas imagens de microscopia eletrônica e nossa medida experimental. Assim como no caso da deriva na medida da resolução espacial do sistema e levando em consideração as instabilidades inerentes ao nosso aparato experimental, 73% possa ser uma medida aceitável. É significativo mencionar aqui que, estritamente falando, a PSF que detectamos experimentalmente de um microcristal trata-se da convolução do sinal de fluorescência do microcristal com o laser de excitação focalizado sobre a micropartícula. Assim, é natural acontecer um alargamento na distribuição da PSF detectada.

Na realidade, medimos experimentalmente uma PSF de perfil gaussiano que é dada pela convolução do perfil gaussiano do laser de excitação (com spot de  $0,824 \mu\text{m}$ ) com o perfil gaussiano da emissão fluorescente de um microcristal (de  $1,43 \mu\text{m}$  de tamanho). Desse modo, a PSF medida apresentará um alargamento dado por

$$\sigma_c = \sqrt{\sigma_{g_1}^2 + \sigma_{g_2}^2} , \quad (3.10)$$

onde  $\sigma_c$  é o desvio padrão da convolução,  $\sigma_{g_1}$  é a largura do perfil gaussiano da fluorescência e  $\sigma_{g_2}$  é a largura do perfil gaussiano do laser de excitação.  $\sigma_c$  tem uma largura de aproximadamente  $1,64 \mu\text{m}$  o que corresponde a 82% do tamanho medido de  $1,97 \mu\text{m}$  para um microcristal individual medido no aparato. Este desvio é justificado pois o nosso aparato não opera em condições ótimas. Para tal, precisaríamos do alinhamento extremamente cuidadoso do laser de excitação e do APD para detectar a fluorescência. Estes fatores influenciam num alargamento da largura da PSF calculada através da equação (3.10).

---

Desta forma, concluímos nossas considerações acerca dos resultados experimentais obtidos para a localização dos microcristais individuais. Mesmo que nossas medidas experimentais tenham destoado das estimativas teóricas esperadas, nosso aparato é operacional e é possível efetuar o estudo óptico de estruturas nano- e micrométricas.

Na próxima seção, apresentaremos os resultados experimentais relativos à caracterização óptica das emissões em torno de 520 e 550 nm (níveis termicamente acoplados) dos microcristais individuais. Este tipo de caracterização nos permite ter uma ideia de como ocorre o processo de CAE envolvido nas emissões no visível dos microcristais individuais.

### **3.5 Experimento 2: Caracterização óptica das linhas de emissão de interesse para termometria**

Matrizes codopadas com os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação no infravermelho próximo (em torno de 980 nm) convertem energia ascendente emitindo fluorescência no visível em 3 linhas particularmente interessantes, aproximadamente em: 520, 550 e 650 nm. Os processos de CAE que ocorrem na geração destas emissões dependem quadraticamente dos fótons de excitação (processo não-linear), como mostraremos a seguir. Estas emissões são amplamente estudadas na literatura, principalmente se tratando de termometria óptica, pois os estados de energia relativos às emissões verdes (520 e 550 nm) termicamente acoplados e sob condições ideais (ver seção 2.4) podem ser utilizados para efetuar termometria através da técnica de FIR. Porém, antes de fazer termometria a partir destas emissões para os microcristais individuais, é importante verificar se o mecanismo de excitação por 2 fótons do infravermelho próximo se observa. Uma experiência característica para ratificar este comportamento não-linear da emissão fluorescente pode ser realizada variando a potência de excitação da amostra.

---

---

Portanto, nesta seção discutiremos o mecanismo de excitação típico de sistemas baseados nos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e em seguida apresentaremos os resultados experimentais do estudo com potência realizado para 4 microcristais individuais. Com isso, podemos identificar um comportamento médio associado às emissões verdes de um microcristal individual sob excitação infravermelha.

### 3.5.1 Mecanismo de CAE em sistemas codopados com $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$

Existem dois processos envolvidos na geração de CAE que geralmente ocorrem em sistemas codopados com íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ : transferência de energia não-radiativa e absorção de estado excitado (ver seção 2.3). Estes processos são favorecidos porque íons de lantanídeos comumente possuem mais do que um nível de energia metaestável (com exceção do íon de  $\text{Yb}^{3+}$ ), com tempos de vida tipicamente compreendidos no intervalo de  $10^{-6}$  a  $10^{-2}$  s [37]. Isto decorre do fato de que transições ópticas destes íons estão localizadas na subcamada 4f, e portanto proibidas por dipolo, levando a taxas de transição pequenas (ou, equivalentemente, a tempos de vida longos).

Ilustramos, na figura 3.16 a seguir, o mecanismo típico de excitação de sistemas codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  através do diagrama esquemático dos níveis de energia destes íons.

---

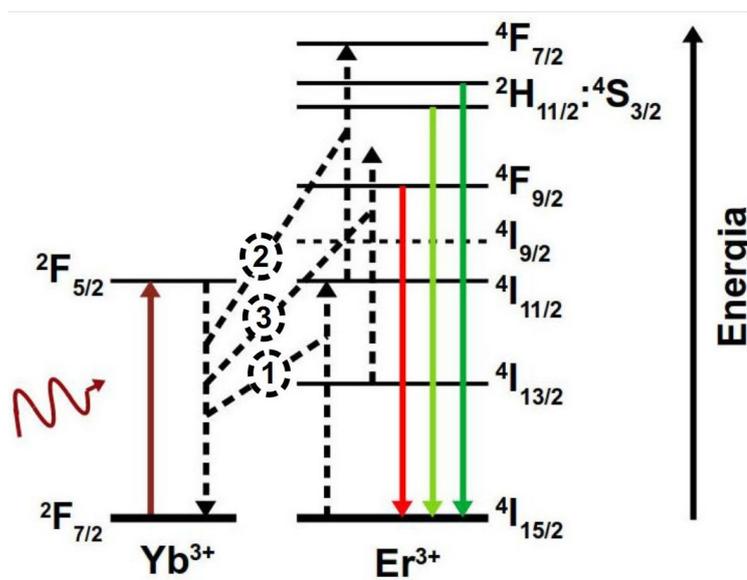


Figura 3.16 Processos de CAE por transferência de energia típicos que ocorrem em matrizes dopadas com os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . As transições dos estados excitados  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2}$  para o estado fundamental dos íons de érbio  ${}^4\text{I}_{15/2}$ , geralmente correspondem respectivamente as emissões em 520, 550 e 650 nm. Os valores de energia dos estados exibidos podem verificados no diagrama dos níveis de energia de Dieke (ver figura 2.11).

Sob excitação em torno de 980 nm, íons de  $\text{Yb}^{3+}$  sofrem a única transição possível:  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ . Uma vez que estes íons estão no estado excitado ( ${}^2\text{F}_{5/2}$ ), 3 processos de transferência de energia para os íons de  $\text{Er}^{3+}$  geralmente ocorrem. Dentre eles, o processo mais provável de ocorrer é a transferência de energia direta de íons de  $\text{Er}^{3+}$  no estado fundamental ( ${}^4\text{I}_{15/2}$ ) para o estado excitado  ${}^4\text{I}_{11/2}$  (processo 1). Geralmente, este estado tem um tempo de vida suficientemente grande e possibilita uma segunda transferência de energia que proporciona a transição:  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$  (processo 2). Este segundo processo de transferência de energia é o maior responsável pelas emissões verdes (520 e 550 nm) pois os íons de  $\text{Er}^{3+}$  no estado  ${}^4\text{F}_{7/2}$  sofrem relaxações não radiativas para os níveis emissores  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$ . O terceiro e último processo de transferência de energia ocorre quando íons de  $\text{Er}^{3+}$  no estado excitado  ${}^4\text{I}_{11/2}$  sofrem um decaimento não radiativo para o estado excitado  ${}^4\text{I}_{13/2}$  antes de absorverem um fóton de infravermelho ou antes que outra transferência de energia dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  ocorra. Dessa forma, considerando o tempo de vida conveniente do estado  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , uma transferência de

---

energia de algum íon de  $\text{Yb}^{3+}$  pode ocorrer possibilitando a transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  (processo 3). Este último processo é o responsável pelas emissões no vermelho em torno de 650 nm.

Tipicamente, sistemas baseados no par  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  possuem uma alta concentração de íons de  $\text{Yb}^{3+}$  em relação aos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , como no caso dos nossos microcristais de  $\text{NaYF}_4$  que possuem 20% de íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e 2% de íons de  $\text{Er}^{3+}$ . Este percentual elevado de íons de  $\text{Yb}^{3+}$  ajuda a garantir uma maior eficiência dos processos de CAE por transferência de energia descritos no parágrafo anterior. Contudo, o fator crucial que efetiva os processos de transferência de energia é que os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  possuem apenas um estado excitado, enquanto que os íons de  $\text{Er}^{3+}$  possuem mais estados excitados. Este fato, garante que a probabilidade de termos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  no estado excitado é bastante alta, e desse modo os processos de transferência de energia prevalecem. Mesmo sendo mais prováveis de ocorrer, os processos de CAE por transferência de energia não são os únicos possíveis. Transições radiativas a partir dos estados excitados  $^4I_{13/2}$  e  $^4I_{11/2}$  também podem ocorrer por absorção de fótons do feixe de excitação (ressonantes com os estados excitados  $^4F_{9/2}$  e  $^4F_{7/2}$ ) em torno de 980 nm, provocando as emissões verdes e a vermelha. Também é possível que íons de  $\text{Er}^{3+}$  no estado fundamental ( $^4I_{15/2}$ ) absorvam fótons do infravermelho.

Para verificar se as emissões verdes (termicamente acopladas) dos microcristais individuais ocorrem pelos processos de CAE típicos descritos nesta seção para sistemas baseados em  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , fizemos um estudo variando-se a potência de excitação no infravermelho próximo. O objetivo das próximas seções será apresentar os procedimentos e resultados experimentais desta atividade desenvolvida para 4 microcristais distintos.

### 3.5.2 Resultados experimentais

---

---

Antes de efetuar o estudo com potência para verificar se o processo de CAE de radiação infravermelha em emissão fluorescente no verde nos microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4$  é compatível com os processos típicos de sistemas baseados em íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , é necessário registrar o espectro de emissão no visível característico dos microcristais; ou seja, em quais comprimentos de onda as emissões no visível ocorrem. Como é típico de sistemas baseados nos íons de lantanídeos  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  é razoável esperarmos emissões em torno de 520, 550 e 650 nm, relativas às emissões verdes (termicamente acopladas) e a emissão no vermelho.

Um resultado experimental que nos dá um bom indicativo dos possíveis comprimentos de onda de emissão dos microcristais é o espectro de reflectância difusa dos nanocristais de  $\text{NaGdF}_4$  dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  mostrado na seção 3.1 (ver a figura 3.3). De acordo com este resultado, as emissões fluorescentes no visível ocorrem em 520, 550 e 660 nm, relativas aos estados excitados dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$  respectivamente. Portanto, as emissões dos microcristais no visível provavelmente ocorrerão em torno destes comprimentos de onda.

Para corroborar nossas expectativas medimos o espectro médio de 4 microcristais individuais ( $\sim 1,43 \mu\text{m}$  de tamanho). Uma imagem de varredura de três dos microcristais estudados pode ser observada na figura 3.13a (ver subseção 3.4.1). A figura 3.17 exhibe o espectro médio destes 4 microcristais sob excitação no infravermelho em 977 nm com uma potência de  $2,90 \mu\text{W}$ .

---

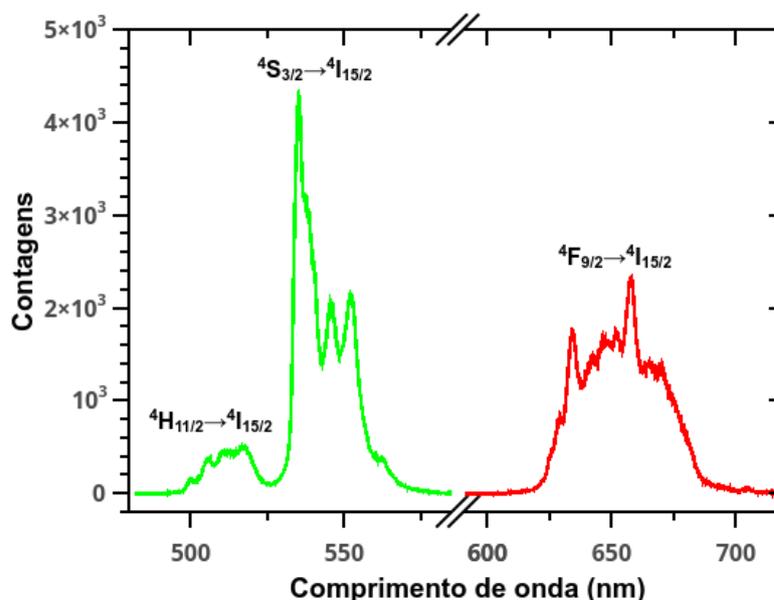


Figura 3.17 Espectro de emissão médio no visível de 4 microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  de  $\sim 1,43 \mu\text{m}$  de tamanho. Para as emissões verdes o tempo de integração de sinal foi de 15 s (de 525 a  $\sim 584$  nm) enquanto que para a emissão no vermelho a integração do sinal foi feita por 20 s (de  $\sim 600$  a 725 nm).

De acordo com o espectro exibido na figura 3.17, as emissões verdes ocorrem em torno de 512 e 544 nm, enquanto que a emissão vermelha ocorre em torno de 652 nm. Para identificar previamente os estados de energia relativos a estas emissões, utilizamos o diagrama de Dieke (ver seção 2.2). De acordo com este diagrama, as emissões médias em torno de 512, 544 e 652 nm dos microcristais possuem uma boa correspondência com os valores de energia associados aos estados excitados dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $^4\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ , respectivamente. Assim, as emissões médias dos microcristais provavelmente são relativas às transições destes estados excitados para o estado fundamental do íon de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $^4\text{I}_{15/2}$ .

Uma vez conhecidos os comprimentos de onda relativos às emissões de CAE no visível dos microcristais podemos nos concentrar no estudo com potência das linhas verdes. A dependência da intensidade de emissão de CAE com a potência de excitação pode ser expressada pela relação

---

$$I \propto P_{exc}^n, \quad (3.11)$$

onde  $I$  é a intensidade do sinal de CAE,  $P_{exc}$  é a potência de excitação à qual a amostra está submetida e  $n$  está relacionado ao número de fótons do feixe de excitação envolvidos no processo de CAE. O valor do expoente  $n$  geralmente é dependente da potência de excitação e tende a decrescer com o aumento de potência [44]. Assim, escolhemos uma potência de excitação que garante que estamos longe do regime saturado.

Para estudar o processo de CAE que gera as emissões verdes dos microcristais individuais o intervalo de potência de excitação utilizado foi de 0,29 a 2,90  $\mu\text{W}$  dividido em 6 pontos distintos. Estes valores de potência de excitação foram medidos posicionando-se um medidor de potência (Thorlabs/PM100D) sobre o coverslip contendo os microcristais individuais (praticamente no olho da objetiva do microscópio invertido). Uma vez escolhida a potência de excitação inicial longe da saturação do sistema (2,90  $\mu\text{W}$ ), o procedimento experimental realizado era variar a potência de excitação inserindo no caminho óptico do feixe de excitação filtros neutros de diferentes densidades ópticas.

O procedimento experimental seguinte era localizar um microcristal individual através da varredura da amostra e efetuar aquisições espectrais para cada um dos 6 valores de potência de excitação para cada microcristal individual. Vale ressaltar que devido às instabilidades do aparato experimental (principalmente em relação a flutuação na posição da piezo translação x-y) otimizações das posições transversais e no foco precisavam de ser feitas a cada nova aquisição espectral. Para cada valor de potência foi realizada a aquisição do sinal fluorescente utilizando um tempo de integração de sinal de 15 s (para emissões no verde) resultando em espectros como os ilustrados pela figura 3.18.

---

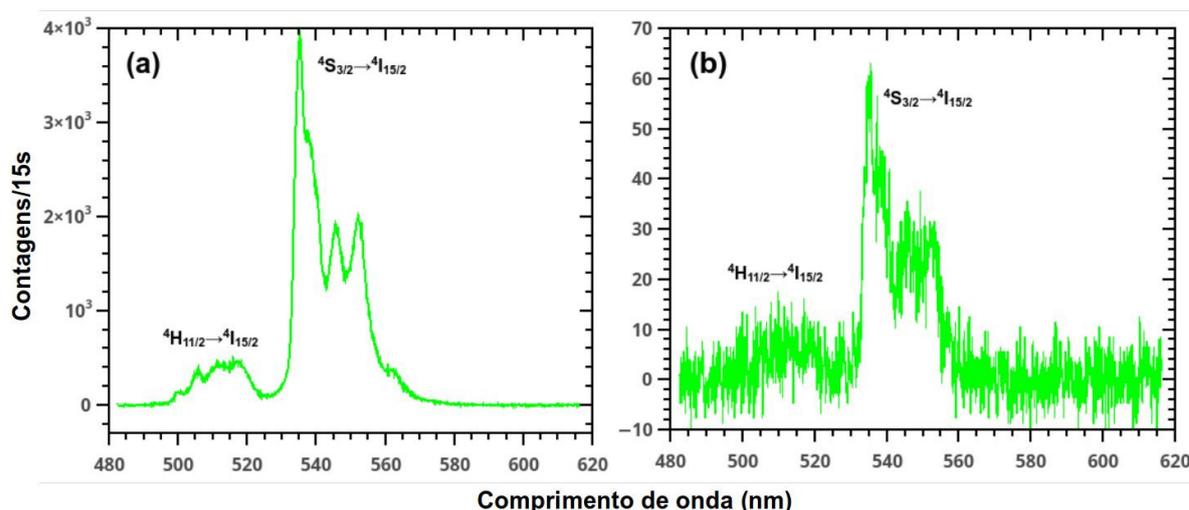


Figura 3.18 Espectros de emissão de CAE das linhas no verde sob diferentes potências de excitação. (a) potência de excitação de 2,90  $\mu\text{W}$ . (b) potência de excitação de 0,29  $\mu\text{W}$ .

No que segue, apresentaremos os resultados experimentais do estudo com variação de potência realizado para 4 microcristais individuais com o objetivo de verificar o comportamento médio dos processos de CAE envolvendo as emissões termicamente acopladas no verde em torno de 512 e 544 nm.

### 3.5.3 Análise e discussão dos resultados

Antes de verificar, através do estudo com potência, se os processos de CAE envolvidos nas transições no verde envolvem absorção de 2 fótons, discutiremos brevemente acerca dos comprimentos de onda das emissões no visível para os microcristais. Apesar da boa correspondência das emissões dos microcristais no visível (512, 544 e 652 nm) com o diagrama de Dieke e com o espectro de reflectância difusa dos nanocristais de  $\text{NaGdF}_4$ , é interessante termos uma noção dos comprimentos de onda das emissões de CAE na nossa matriz. Ou seja, precisamos saber os comprimentos de onda destas emissões em estruturas baseadas em  $\text{NaYF}_4$  e dopadas com os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Vale salientar que a resposta exata destas emissões só seria alcançada efetuando-se a medida da espectro de reflectância difusa do pó dos nossos microcristais, por exemplo. Por este motivo, fizemos uma busca na literatura de trabalhos que estudaram as

transições no visível de materiais nano ou micro estruturados baseados na matriz  $\text{NaYF}_4$  com dopagem de íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . A Tabela 3.1 exhibe as linhas emisoras de cada material e o tamanho médio destas estruturas.

Tabela 3.1 Materiais baseados na matriz  $\text{NaYF}_4$  dopados com íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . A tabela exhibe o nível de dopagem dos íons, os comprimentos de onda de emissão no espectro visível sob excitação em torno de 980 nm e os diâmetros da cada estrutura.

Material	Yb, Er (%)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\Phi$ (nm)	Ref.
Coloide $\text{NaYF}_4$	--	521, 539, 651	30-120	[45]
Coloide $\alpha\text{-NaYF}_4$	20, 2	513, 541, 644	5-30	[46]
Vidro $\alpha\text{-NaYF}_4$	20, 2	518, 541, 648	25	[30]
Cristais individuais $\alpha\text{-NaYF}_4$	20, 2	520, 550, 660	47	[47]
Pó de microcristais $\beta\text{-NaYF}_4$	18, 2	532, 548, 667	–	[37]

A partir dos dados exibidos na Tabela 3.1, podemos obter os comprimentos de onda médios das transições no visível para materiais baseados na matriz  $\text{NaYF}_4$  dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Desse modo, as emissões no verde estariam em torno de 521 e 544 nm; ou seja, as mesmas emissões identificadas nos microcristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  na fase- $\beta$  em torno de 512 e 544 nm possuiriam uma compatibilidade, em termos percentuais, de 97% e 100% com relação a estes comprimentos de onda. Já a emissão no vermelho média seria em torno de 654 nm e, dessa forma, teria um correspondência de 99% com a emissão identificada nos microcristais em torno de 652 nm. Assim, é bastante razoável identificarmos as emissões dos íons de érbio no visível para os microcristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  na fase- $\beta$  com respectivas transições:

- 512 nm  $\leftrightarrow$   ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,
- 544 nm  $\leftrightarrow$   ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,
- 652 nm  $\leftrightarrow$   ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

Vamos apresentar agora os resultados do estudo com variação de potência da excitação. Como vimos na seção 3.5.2, existe uma relação entre a intensidade do sinal de CAE e a potência de excitação de uma determinada amostra dada pela equação (3.11). Geralmente, esta equação pode ser expressada na forma logarítmica como

$$\log(I) = n \cdot \log(P_{exc}) + \text{const} . \quad (3.12)$$

Portanto,  $n$  corresponde à inclinação de uma reta num gráfico de  $\log(I)$  vs  $\log(P_{exc})$ . No regime de baixa excitação (não saturado),  $n$  é aproximadamente constante e o gráfico apresenta um comportamento linear. Porém, em regime de forte excitação o gráfico de  $\log(I)$  vs  $\log(P_{exc})$ , exhibe uma curvatura significativa acarretando em diferentes valores para  $n$  [44].

Portanto, para determinar o número de fótons  $n$  que participam dos processos de CAE responsáveis pelas duas linhas verdes, medimos a área sob as curvas relativas aos espectros de emissão em cada uma das bandas em torno de 512 e 544 nm para cada valor de potência de excitação à qual cada uma das 4 micropartículas foi submetida. Em seguida, fizemos os gráficos típicos de acordo com a equação (3.12) para cada emissão verde e para as 4 partículas estudadas. A figura 3.19 traz os gráficos do logaritmo do sinal integrado vs o logaritmo da potência de excitação normalizada para os 4 microcristais investigados.

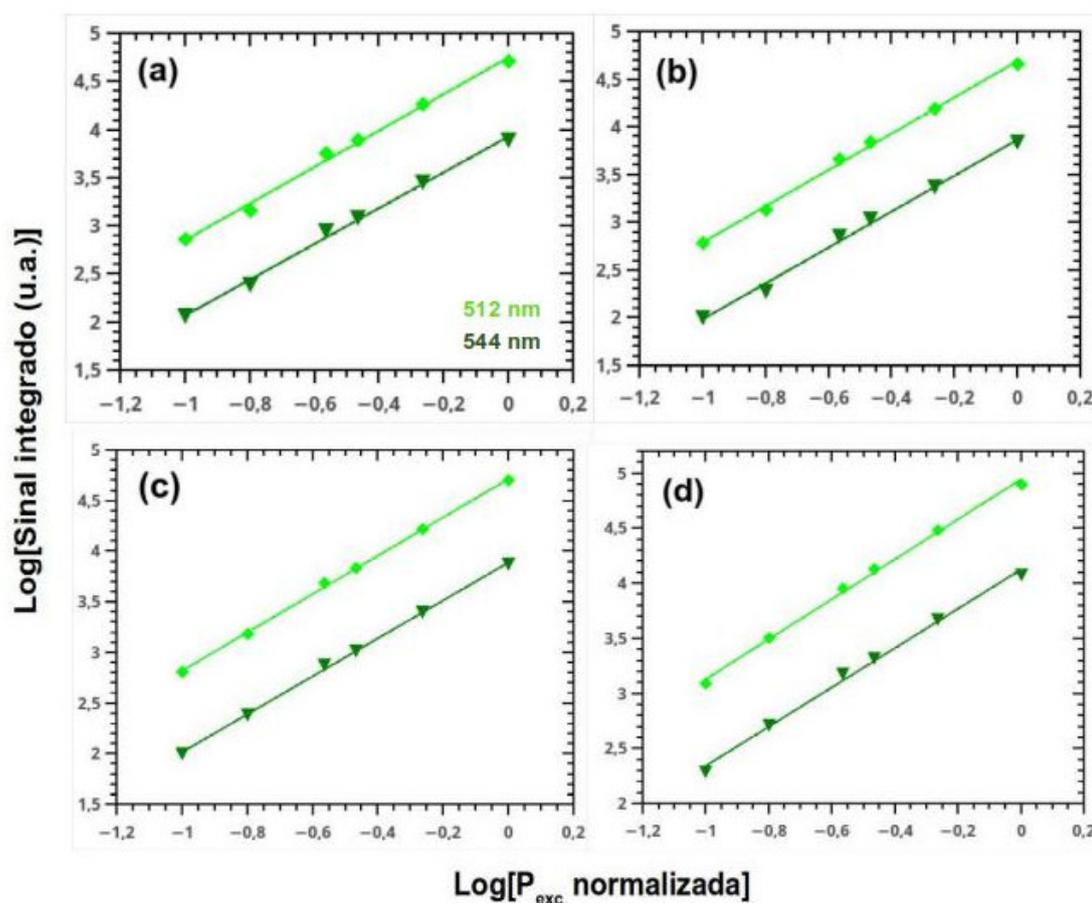


Figura 3.19 Estudo com potência das linhas de CAE no verde dos 4 microcristais investigados. Os quadrados e triângulos representam os dados experimentais relativos as emissões em 512 e 544 nm, respectivamente. As retas são os ajustes lineares efetuados a partir dos dados experimentais. As incertezas experimentais são menores do que os símbolos.

O ajuste linear dos pontos experimentais relativos as emissões de CAE no verde para os microcristais estudados em (a), (b) e (c), fornecem inclinações próximas a  $(1,9 \pm 0,1)$  para ambas as emissões em 512 e 544 nm. O ajuste linear dos dados experimentais do microcristal estudado em (d) fornece uma inclinação próxima a  $(1,8 \pm 0,1)$  para ambas as emissões verdes. Se tirarmos a média das inclinações obtidas em (a), (b), (c) e (d) (figura 3.19) podemos chegar ao valor aproximado de  $(1,9 \pm 0,1)$  para ambas as emissões de CAE no verde, significando que estes processos provavelmente ocorrem devido a 2 fótons do feixe de excitação.

Efetuamos mais uma análise dos dados experimentais relativos ao estudo com variação de potência das emissões verdes dos 4 microcristais estudados com o intuito de confirmar o comportamento previsto pela equação (3.12). Como já havíamos medido (para cada partícula) as áreas sob as curvas relativas às emissões espectrais em 512 e 544 nm para cada um dos 6 pontos compreendidos no intervalo de excitação de 0,29 a 2,90  $\mu\text{W}$  dispúnhamos então de dados para efetuar uma análise média dos processos. Assim, medimos as áreas médias sob as bandas espectrais relativas as emissões em 512 e 544 nm para cada potência de excitação. Isto é equivalente a medir o espectro médio das 4 micropartículas relativo às emissões no verde para cada valor de potência de excitação e posteriormente efetuar a integração destes sinais fluorescentes espectrais. Resumindo, agora analisamos a resposta do sinal fluorescente médio dos 4 microcristais individuais estudados para cada valor de potência de excitação. De maneira similar ao procedimento anterior, fizemos o gráfico do logaritmo do sinal integrado médio *versus* o logaritmo da potência de excitação normalizada (figura 3.20).

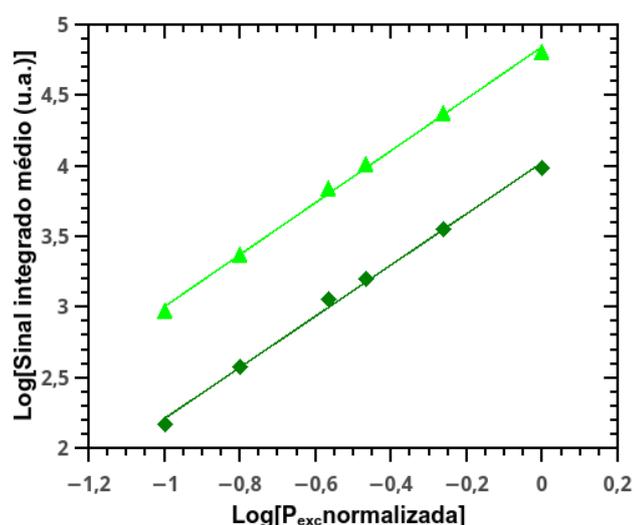


Figura 3.20 Estudo com potência médio das linhas de emissão de CAE no verde. Os triângulos e quadrados representam os dados experimentais relativos as emissões em 544 e 512, respectivamente. As retas são os ajustes lineares efetuados a partir dos dados experimentais. As incertezas experimentais são menores do que os símbolos.

---

De acordo com os ajustes lineares exibidos na figura 3.20 para os pontos experimentais relativos as emissões em 512 e 544 nm encontramos inclinações para ambas as emissões de aproximadamente  $(1,8 \pm 0,1)$ . Na análise realizada anteriormente, onde medimos a média das inclinações, obtivemos uma inclinação de aproximadamente  $(1,9 \pm 0,1)$  para ambas as emissões verdes. Estes dois valores concordam dentro do erro experimental.

Obter uma inclinação de  $(1,9 \pm 0,1)$  é um indicativo de que os processos de CAE, que ocorrem nos microcristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  estudados, seguem um mecanismo de excitação similar ao que foi descrito na seção 3.5.1 (ver figura 3.16) para as emissões típicas no verde. Ou seja, para que ocorram emissões a partir dos estados excitados do  $\text{Er}^{3+}$ ,  $^4\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ , para o estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$ , é provável que ocorra o seguinte processo: transferência de energia de íons de  $\text{Yb}^{3+}$  excitados promovendo a excitação dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  para o estado  $^4\text{I}_{11/2}$  e, antes que ocorra decaimento relaxação não radiativa, uma nova transferência de energia pode ocorrer (mais provável) ou um ou fóton do bombeio em 977 nm pode ser absorvido. Ambos os processos são ressonantes com o nível  $^4\text{F}_{7/2}$  e a partir deste nível relaxações não-radiativas podem ocorrer para os estados de energia mais baixos ( $^4\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ ) promovendo as emissões fluorescentes  $^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (512 nm) e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (544 nm).

Na próxima seção, apresentaremos estudos de termometria através da técnica de FIR empregada devido ao acoplamento térmico dos níveis emissores em 512 e 544 nm dos microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ .

### **3.6 Experimento 3: Termometria por CAE em microcristais de $\text{NaYF}_4$ codopados com $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$**

Nesta seção, discutimos a atividade experimental aplicada para o estudo da capacidade de sensoriamento térmico a partir dos sinal de CAE de 3 microcristais

---

---

individuais de  $\text{NaYF}_4$  codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , utilizando a técnica de FIR das linhas de emissão no verde em torno de 512 e 544 nm. O experimento típico geralmente realizado para sensoriamento térmico pela técnica de FIR consiste em analisar as intensidades de emissão das linhas termicamente acopladas (neste caso 512 e 544 nm) a medida em que a temperatura do sistema é acrescida.

Obtivemos espectros em diferentes temperaturas dos microcristais investigados e resultados relacionando a razão das intensidades fluorescentes das linhas verdes com as variações da temperatura do sistema. Para averiguar a sensibilidade e acurácia de medidas de temperatura utilizando o sinal de CAE dos microcristais, parâmetros típicos deste tipo de medida são medidos, tais como, a sensibilidade ( $S$ ) e a sensibilidade relativa ( $S_R$ ).

### 3.6.1 Resultados experimentais

Antes de apresentarmos os resultados experimentais obtidos para o sensoriamento térmico aplicando a técnica de FIR ao sinal de CAE dos microcristais individuais, é necessário discutirmos sobre a eficiência do acoplamento térmico das linhas emissoras no verde identificadas em torno de 512 e 544 nm.

As emissões verdes que ocorrem em nossa matriz acontecem em torno de 512 e 544 nm e correspondem às emissões dos estados excitados dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ , para o estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$ . Estes estados possuem uma energia típica de  $19.231 \text{ cm}^{-1}$  associada a transição em 512 nm ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) e de  $18.182 \text{ cm}^{-1}$  associada à transição em 544 nm ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). O intervalo de energia entre os estados excitados  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  é então de  $1.049 \text{ cm}^{-1}$ , dentro do intervalo aceitável para um bom acoplamento térmico (ver seção 2.4). Estas medidas foram realizadas com base na absorção a partir do estado fundamental dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  revelada pela reflectância difusa da matriz baseada em  $\text{NaGdF}_4$  (seção 3.1).

---

---

Os estudos de termometria pela técnica de FIR foram realizados nos 3 microcristais individuais mostrados na imagem de varredura da figura 3.13a (seção 3.4.1). Estudar estas mesmas micropartículas nos proporcionou uma vantagem experimental com relação a localizar microcristais individuais pois as posições destas estruturas sobre o coverslip (previamente estudadas) estavam marcadas. Assim, com o microcristal localizado, o procedimento experimental consistia em variar a temperatura do sistema de aquecimento (ver subseção 3.3) a partir da temperatura ambiente do laboratório (cerca de 20°C) e efetuar aquisições espectrais das linhas verdes termicamente acopladas. As variações de temperatura eram de 5°C e, a cada nova variação, ajustes na posição transversal e focal do sistema óptico precisavam ser feitos. Isto se devia às influências causadas pelo aquecimento do sistema sobre os componentes do aparato, como por exemplo, a objetiva de microscópio. Lembramos aqui que o controle da temperatura era feito através do software computacional utilizado para monitorar a manta térmica que envolve a objetiva de microscópio.

À medida em que a temperatura era variada para novas aquisições espectrais, novas imagens de varredura eram necessárias de serem feitas para averiguarmos as mudanças na posição do microcristal sob análise devido ao aquecimento do sistema. O intervalo de temperatura utilizado foi de 293 a 331 K (na amostra), correspondendo a uma variação de temperatura  $\Delta T = 38$  K. A figura 3.20a mostra os espectros de emissão das linhas verdes termicamente acopladas centralizadas em 512 e 544 nm de um microcristal individual a cada valor de temperatura. Enquanto que a figura 3.20b, exhibe os espectros de emissão às temperaturas do laboratório de 293 K e máxima de 331 K. Note o aumento da intensidade da emissão relativa a linha em 512 nm ( ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) devido ao aumento de temperatura.

---

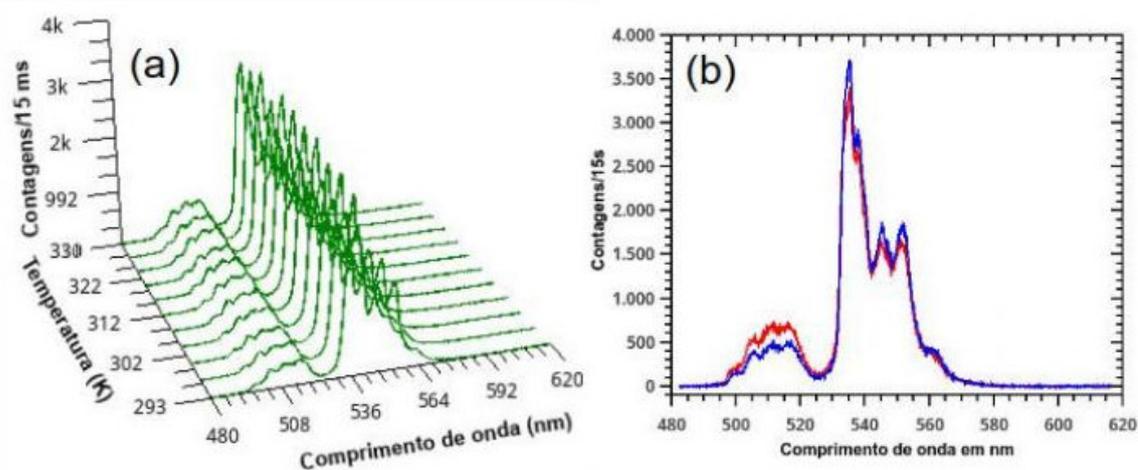


Figura 3.20 Espectros de emissão das linhas verdes termicamente acopladas para um microcristal individual de  $\text{NaYF}_4$  codopado com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  submetido a diferentes valores de temperatura. (a) espectros em cada valor de temperatura no intervalo de 293 K a 331 K com variações de 5 K a cada aquisição. (b) espectros a temperatura do laboratório de 293 K (linha azul) e a temperatura máxima de 331 K (linha vermelha).

O aumento da intensidade da emissão em torno 512 nm no verde, relativa à transição do íon de  $\text{Er}^{3+}$  do estado excitado  $^2\text{H}_{11/2}$  para o estado fundamental  $^4\text{S}_{3/2}$ , mostrado no espectro exibido na figura 3.20b, pode ser rapidamente compreendido analisando as populações dos estados termicamente acoplados  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ . Devido ao intervalo de energia  $\Delta E$  ( $\sim 1049 \text{ cm}^{-1}$ ) entre estes estados ser relativamente pequeno, uma fração da população do estado  $^4\text{S}_{3/2}$  é promovida para o estado excitado de mais alta energia  $^2\text{H}_{11/2}$  por meio da aniquilação de fônons da rede cristalina. O aumento da temperatura de rede cristalina provoca um aumento no número de fônons efetivos para promover esta transição não-radiativa. Desse modo, o aumento da temperatura aumenta a população de íons de  $\text{Er}^{3+}$  no estado excitado  $^2\text{H}_{11/2}$  responsável pela emissão em 512 nm, o que resulta no aumento do número de contagens desta banda (figura 3.20b). Como era de se esperar, é possível observar na figura 3.20b, que a intensidade da emissão em torno de 544 nm diminui com o aumento da temperatura (observe os picos de emissão). Este efeito é resultado da transição dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  para o

estado de mais alta energia  $^4S_{3/2}$  devido ao aumento da energia térmica disponível na matriz cristalina.

Na seção seguinte, apresentaremos resultados com relação ao sensoriamento térmico através da técnica de FIR para os emissões dos níveis em torno de 512 e 544 nm dos microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4$  e avaliar seu desempenho em relação à termometria óptica.

### 3.6.2 Análise e discussão dos resultados

Nesta seção, mostraremos as análises feitas com relação ao sensoriamento térmico do sinal de CAE em 3 microcristais individuais utilizando a técnica de FIR. Extrairemos das medidas experimentais parâmetros tais como a sensibilidade  $S$  e a sensibilidade relativa  $S_R$  para nos auxiliar a quantificar a adequação do sinal de CAE dos níveis termicamente acoplados (512 e 544 nm) dos microcristais individuais para o sensoriamento térmico. Apresentaremos resultados que mostram o comportamento da razão da intensidade fluorescente destes níveis com o aumento da temperatura tentando identificar a tendência média do sistema.

De acordo com a equação 2.20 (ver seção 2.4), podemos escrever uma expressão para a FIR do nosso sistema dada por

$$R_{(512/544)} = \frac{I_{512}}{I_{544}} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right), \quad (3.12)$$

onde  $I_{512}$  e  $I_{544}$  são as intensidades das emissões em 512 e 544 nm, respectivamente e  $A$  é um parâmetro que depende da nossa matriz cristalina  $\text{NaYF}_4$ ,  $\Delta E$  é o intervalo de energia entre os níveis emissores em 512 e 544 nm ( $\sim 1049 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Podemos manipular a equação (3.12) chegando a uma relação linear dada por

---

$$\ln\left(\frac{I_{512}}{I_{544}}\right) = \beta - \alpha\left(\frac{1}{T}\right) , \quad (3.13)$$

onde  $\beta = \ln(A)$ ,  $\alpha = \Delta E/k_B$  e  $T$  é a temperatura absoluta. Note que, de acordo com a equação 2.22 (ver subseção 2.4)  $\beta = \ln(A)$  está relacionado às taxas de emissão espontâneas e às degenerescências dos níveis emissores  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$ .

Portanto, fizemos aquisições espectrais das emissões em torno de 512 e 544 nm para cada valor de temperatura compreendido no intervalo de 293 a 331 K (temperatura na amostra) para os 3 microcristais individuais investigados. Os valores de intensidade de cada linha em cada temperatura foram medidos através da área sob a curva relacionada aos espectros de emissão das bandas em 512 e 544 nm. Estas medidas foram realizadas para cada uma das 3 micropartículas analisadas. Assim, fizemos um gráfico dos pontos experimentais para os dados relativos a cada partícula. Um ajuste linear dos pontos experimentais foi feito, levando aos resultados que podem ser observados nas figuras 3.21a - c para os distintos microcristais estudados.

Pensando em estimar o comportamento médio do nosso sistema de termometria óptica utilizando as emissões de CAE dos microcristais individuais, calculamos a média das áreas das curvas relativas às emissões no verde das 3 micropartículas analisadas em cada temperatura. Em seguida, graficamos os pontos experimentais e efetuamos um ajuste linear dos pontos esperando um comportamento previsto pela equação (3.13). Este resultado acerca do comportamento médio da razão das intensidades fluorescentes em 512 e 544 nm pode ser observado na figura 3.21d.

---

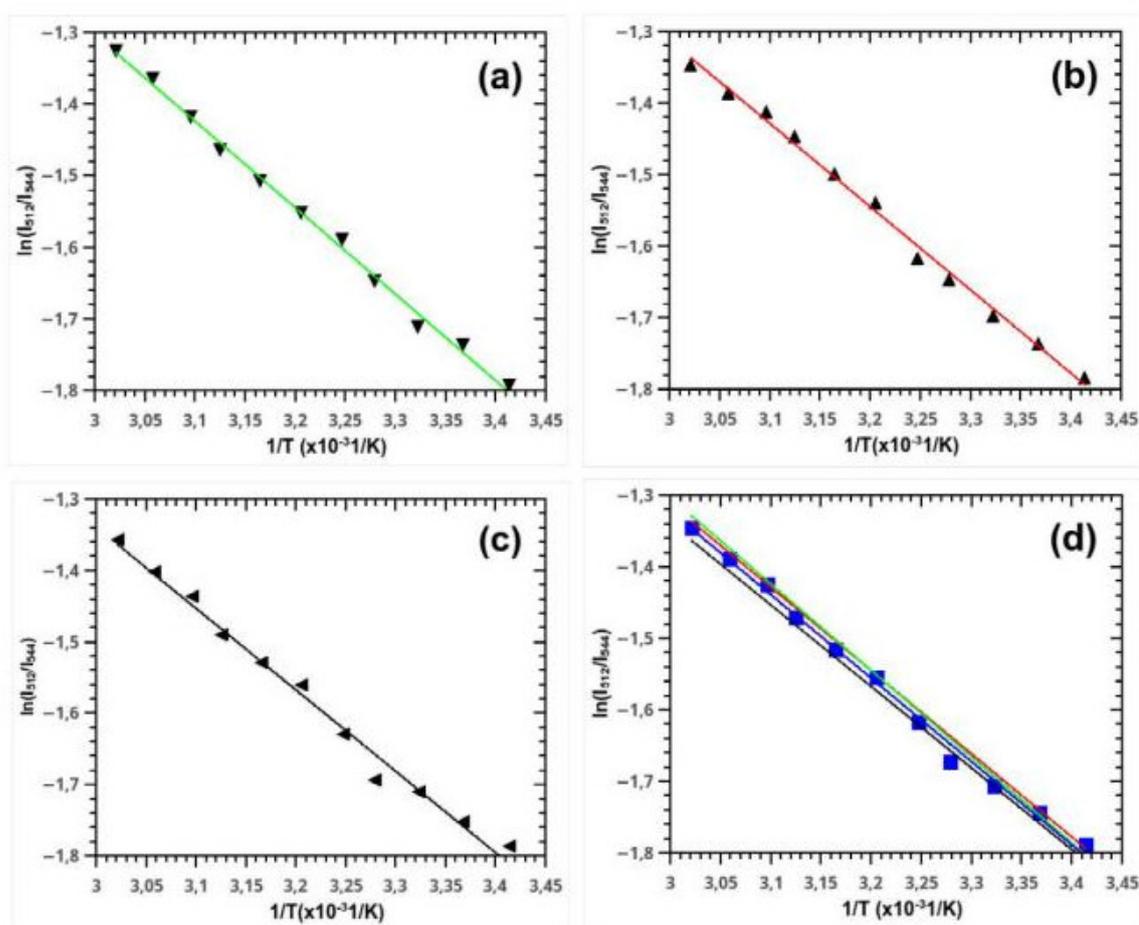


Figura 3.21 Gráficos do estudo da razão das intensidades fluorescentes de CAE das linhas verdes em 512 e 544 nm em microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4$  codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Em (a), (b) e (c), temos os gráficos de 3 micropartículas individuais distintas. Em (d) temos o estudo do comportamento médio dos microcristais individuais analisados em (a), (b) e (c) individualmente. Triângulos: pontos experimentais obtidos para as emissões de microcristais individuais; Quadrados: pontos experimentais médios; retas coloridas: ajustes lineares realizados.

Os dados experimentais mostraram boa concordância com o comportamento previsto pela equação (3.13). Além do mais, os gráficos das micropartículas individuais e o gráfico médio apresentam comportamentos semelhantes. Para investigar com mais precisão a compatibilidade entre as FIRs dos microcristais individuais e o seu comportamento médio, vamos analisar os parâmetros  $\beta$  e  $\alpha$  que definem as retas dos ajustes lineares mostrados nos gráficos da figura 3.21. A tabela 3.2 exhibe os parâmetros  $\beta$  e  $\alpha$  relacionados às FIRs de cada microcristal individual (gráficos (a), (b) e (c) da figura 3.21). Para tanto, vamos rotular os microcristais por A, B e C na tabela 3.2.

Tabela 3.2 parâmetros  $\beta$  e  $\alpha$  relativos aos ajustes lineares das FIRs dos 3 microcristais individuais e seus valores médios.

Microcristal	$\beta$	$\alpha$ ( $\times 10^3$ K)
A	$2,31 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,01$
B	$2,17 \pm 0,01$	$1,16 \pm 0,01$
C	$2,10 \pm 0,01$	$1,14 \pm 0,01$
Valores médios	$2,18 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,01$

De acordo com o ajuste linear dos pontos experimentais do gráfico médio mostrado na figura 3.21d, temos:  $\beta = (2,18 \pm 0,01)$  e  $\alpha = (1,17 \pm 0,01) \times 10^3 \text{K}$ , e concluímos que a razão das intensidades fluorescentes das linhas no verde em 512 e 544 nm em microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4$  codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  estão relacionadas com a temperatura através da expressão:

$$\ln\left(\frac{I_{512}}{I_{544}}\right) = (2,18 \pm 0,01) - (1,17 \pm 0,01) \times 10^3 \text{K} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.14)$$

É importante compreendermos o significado físico dos parâmetros  $\beta$  e  $\alpha$ . O parâmetro  $\beta$ , apesar de ser adimensional, é dado por  $\ln(A)$  e  $A$  é uma constante que está relacionada às degenerescências e às taxas de emissão espontâneas dos estados termicamente acoplados  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$ . Já o parâmetro  $\alpha$  está associado à sensibilidade ( $S$ ) do termômetro óptico e, conseqüentemente, está relacionado com a taxa que a FIR muda com a temperatura.

Outro aspecto importante relacionado ao parâmetro  $\alpha$  é que podemos medir o valor do intervalo de energia entre os níveis termicamente acoplados para nossa matriz e, portanto, mensurar o valor energético dos fônons efetivos que

possibilitam o aumento de população no nível  ${}^2H_{11/2}$ . Usando o valor médio obtido para  $\alpha$ , o gap de energia  $\Delta E$  estimado entre os níveis termicamente acoplados em  $NaYF_4$  será:

$$\Delta E = k_B \alpha \approx 0,69 \left( \frac{cm^{-1}}{K} \right) \times 1,17 \times 10^3 K \approx 810 cm^{-1} \quad (3.15)$$

Comparando o  $\Delta E$  dado pela equação (3.15) com o intervalo energético entre os estados  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4S_{3/2}$  extraído da reflectância difusa dos nanocristais baseados na matriz de  $NaGdF_4$ , que foi de  $1.049 cm^{-1}$ , chegamos a uma correspondência de 72% entre estas duas medidas. Esperaríamos uma compatibilidade melhor entre estas medidas por estarmos trabalhando com matrizes codopadas com íons de lantanídeos.

Como visto anteriormente, para os íons de  $Er^{3+}$  atingirem os estados excitados  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4S_{3/2}$ , precisam sofrer relaxações não radiativas a partir do estado de maior energia  ${}^4F_{7/2}$  (ver subseção 3.5.1). Também pode ocorrer o decaimento não radiativo do estado  ${}^2H_{11/2}$  para o estado  ${}^4S_{3/2}$ . De acordo com o trabalho de Alencar *et al.* [48], que estuda nanocristais de  $BaTiO_3$  dopados com  $Er^{3+}$  para efetuar termometria pela técnica de FIR, a taxa de relaxação não radiativa relativa ao decaimento  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  muda com a temperatura, conseqüentemente, o tempo de vida destes estados excitados também dependerá da temperatura. Como resultado, a intensidade de emissão fluorescente a partir destes níveis estará relacionada com esta taxa de relaxação não radiativa dependente da temperatura. Portanto, a FIR dos estados termicamente acoplados  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4S_{3/2}$  dependerá deste parâmetro e o valor do gap de energia  $\Delta E$  entre estes níveis poderá ser afetado mesmo se tratando de matrizes dopadas com íons de lantanídeos.

Definindo a sensibilidade (S) e a sensibilidade absoluta ( $S_R$ ) para um determinado valor de temperatura, a partir das equações (2.23) e (2.24) e

utilizando o parâmetro  $\alpha = \Delta E/k_B$  medido no ajuste linear dos pontos experimentais dos gráficos exibidos na figura 3.21, podemos escrever  $S$  e  $S_R$  para nosso sistema de sensoriamento térmico como

$$S = R_{(I_{512}/I_{544})} \left( \frac{\alpha}{T^2} \right) , \quad (3.16a)$$

$$S_R = \left( \frac{\alpha}{T^2} \right) . \quad (3.16b)$$

Portanto, com base nas equações (3.16) medimos uma sensibilidade  $S$  de 0,2% K<sup>-1</sup> e uma sensibilidade relativa  $S_R$  de 1,28% K<sup>-1</sup> para nosso sistema de sensoriamento por sinal de CAE dos microcristais de NaYF<sub>4</sub>. Estas medidas foram realizadas à 301 K.

Geralmente, em sistemas de sensoriamento térmico através da técnica de FIR o parâmetro mais medido na literatura é a sensibilidade relativa  $S_R$ . Dessa forma, é interessante compararmos a performance do nosso sensor baseado no sinal de CAE dos microcristais individuais com outros trabalhos. K. Nigoghossian *et al.* [31] analisaram a performance de sensoriamento térmico utilizando um ensemble coloidal de nanocristais de ~ 27 nm de tamanho baseados em NaGdF<sub>4</sub> codopados com Yb<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> e chegaram a um valor para  $S_R$  de 1,48% K<sup>-1</sup> em 303 K. Já no trabalho de S. Zhou *et al.* [38] acerca de sensoriamento térmico pela técnica de FIR em microprismas de NaYF<sub>4</sub> codopados com Yb<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> foi medida um  $S_R$  de 1,20% K<sup>-1</sup> em 300 K.

Uma sensibilidade relativa  $S_R$  de 1,28% K<sup>-1</sup> em 301 K é bastante promissora pois nossas medidas foram realizadas a partir do sinal de CAE de microcristais *individuais*. Além do mais, a razão entre o número de íons por unidade de área superficial de partículas individuais tende a diminuir com o aumento do tamanho da estrutura. Isto resulta na perda de sensibilidade do sensoriamento térmico pois

---

a maioria dos íons estarão localizados no centro da estrutura. Desse modo, utilizar tais estruturas para medir a temperatura de um meio não será tão efetivo. Porém, mesmo levando este fator em consideração, a sensibilidade relativa de  $1,28\% \text{ K}^{-1}$  indica uma boa resposta da razão da intensidade fluorescente com o aumento da temperatura. Isto mostra que estas estruturas têm grande potencial para efetuar o sensoriamento térmico de um ambiente externo com os microcristais de  $\text{NaYF}_4$  imersos.

Outro parâmetro que caracteriza um sensor térmico é a sua resolução térmica. Para nosso sistema este parâmetro está relacionado com o intervalo de temperatura mínimo que pode ser medido através da FIR relacionada a emissão fluorescente de um dos 3 microcristais individuais estudados. De acordo com a equação (2.25), podemos medir o  $(\Delta T)_{\min}$  do nosso sistema de sensoriamento térmico, calculando a razão entre o desvio-padrão de medições distintas de FIR para um dado valor de temperatura (301 K) e a sensibilidade  $S$  medida para esta mesma temperatura ( $0,2\% \text{ K}^{-1}$ ). Portanto, para o nosso sistema, obtemos uma resolução térmica de 0,7 K. Isto significa que nosso sistema de sensoriamento térmico é capaz de medir variações de temperatura da ordem de 0,7 unidades.

---

---

## 4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo principal do nosso trabalho foi estudar o sinal de conversão ascendente de energia no visível gerado em microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4$  codopados com o par de íons de lantanídeos  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação no infravermelho próximo. Estávamos interessados principalmente nas linhas de emissão no verde, conhecidas para este tipo de sistema em torno de 520 e 550 nm, devido à possibilidade de acoplamento térmico destas linhas. Assim, apresentando a possibilidade de efetuar termometria a partir das emissões fluorescentes em torno destas linhas utilizando a técnica de FIR. Contudo, além do estudo de nosso interesse, contribuímos com outras atividades (técnicas) relevantes para a espectroscopia óptica de objetos micro ou nano estruturados.

No que diz respeito à preparação de amostras, desenvolvemos um protocolo para obter amostras com microcristais majoritariamente individuais distribuídos sobre um *coverslip*. Isto contribui no que diz respeito à minimização de tempo para preparar amostras com o objetivo de estudar fluorescência de estruturas individuais nano ou micrométricas.

Com relação ao aparato experimental utilizado, obtivemos medidas compatíveis com as estimativas teóricas para a resolução transversal espacial do aparato e a intensidade de emissão fluorescente dos microcristais. Mesmo assim, ainda precisamos identificar fontes de possíveis perdas ou interferências na capacidade de aquisição de sinal do nosso aparato experimental. Vale salientar, que a investigação experimental realizada neste trabalho contribuiu para à instrumentação e procedimentos que devem ser aplicados a aparatos de microscopia óptica por varredura de amostra.

Com relação às atividades experimentais realizadas, foi possível com nosso microscópio óptico invertido de varredura de amostra localizarmos microcristais

---

---

individuais para estudo do sinal fluorescente no visível de CAE. Conseguimos também estimar experimentalmente no nosso aparato o tamanho destas estruturas e confrontar com as expectativas da microscopia eletrônica dos microcristais. Detectamos, com nosso aparato, o sinal de CAE para as emissões no visível e realizamos boas análises espectrais das linhas de emissão por CAE dos microcristais no visível. Ainda, identificamos com precisão os comprimentos de onda relativos as emissões típicas de matrizes codopadas com os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Nos nossos microcristais individuais podemos afirmar com segurança que as emissões no verde ocorrem em 512 e 544 nm, enquanto que a emissão vermelha ocorre em 652 nm. Foi possível identificar estes comprimentos de onda mesmo sem termos uma medida precisa da reflectância difusa da nossa matriz, por exemplo.

A investigação da ocorrência dos processos de CAE típicos para as linhas verdes (512 e 544 nm) em sistemas codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  foi verificada através dos estudos com a variação da potência de excitação no infravermelho. Conseguimos obter uma inclinação média para ambas as linhas verdes de  $(1,9 \pm 0,1)$ , indicando que os processos de CAE, responsáveis pelas emissões em 512 e 544 nm nos microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  estudados, ocorrem provavelmente seguindo o modelo para tais processos. Ou seja, transferência de energia dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  conduzindo os íons de  $\text{Er}^{3+}$  para o estado excitado  $^4\text{I}_{11/2}$  e depois nova transferência de energia para o estado  $^4\text{F}_{7/2}$  seguido de relaxações não radiativas para os estados emissores  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ . Este processo é o mais provável de ocorrer devido, principalmente, a alta probabilidade de transição dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  para seu único estado excitado  $^2\text{F}_{5/2}$ .

Com relação à capacidade de realização de termometria por CAE utilizando a técnica de FIR, obtivemos resultados bastante promissores. Os 3 microcristais individuais apresentaram um comportamento experimental bastante similar com respeito à dependência da razão das intensidades fluorescentes termicamente

---

---

acopladas com o aumento da temperatura. Inclusive correspondendo ao comportamento médio do sistema, o que significa que o desvio padrão do comportamento médio é pequeno: isto é um indicativo de microcristais de boa qualidade, apresentando níveis de dopagem bem controlados e homogêneos. O valor de  $1,28\% \text{ K}^{-1}$  para a sensibilidade relativa  $S_R$  de um sistema de sensoriamento térmico baseado em uma estrutura micrométrica individual é promissor. Se compararmos o valor do  $S_R$  medido em nosso sistema com o medido no trabalho de K. Nigoghossian *et al.* [31], por exemplo, que foi de  $1,48\% \text{ K}^{-1}$  a nossa medida de sensibilidade pode parecer ruim.

Contudo, é válido frisar, que nosso sensor térmico é baseado numa micropartícula *individual*. Este tipo de sistema possibilita uma aplicação promissora no sensoriamento térmico de estruturas biológicas. Isto pode ser feito através da imersão dos microcristais individuais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  em uma determinada estrutura biológica e medindo a variação da FIR com a o aumento da temperatura do meio. Esta perspectiva de aplicação não pode ser pensada para uma estrutura de ensemble de partículas, por exemplo. Além do mais, nosso sistema de sensoriamento térmico é capaz de medir variações de temperatura de até  $0,7 \text{ K}$ .

Ao realizarmos o estudo com potência das linhas verdes em torno de  $512$  e  $544 \text{ nm}$ , aproveitamos para fazer a aquisição de dados com relação a linha da emissão vermelha em torno de  $652 \text{ nm}$ . Verificamos que as inclinações dos ajustes lineares relativos aos gráficos da logaritmo do sinal integrado versus o logaritmo da potência normalizada para os 4 microcristais individuais estavam em torno de  $(2,3 \pm 0,1)$ . Como visto (subseção 3.5.1), o mecanismo de CAE que converte a radiação infravermelha em fluorescência em torno de  $650 \text{ nm}$  para sistemas baseados no par de íons de lantanídeos  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , provavelmente, requer 2 fótons de excitação. Assim, como perspectiva, pretendemos investigar o mecanismo de CAE desta emissão em  $650 \text{ nm}$  através do estudo com variação de

---

potência de excitação. Nosso objetivo é estudar mais detalhadamente o mecanismo de CAE que está ocorrendo no processo de geração de luz neste comprimento de onda. A figura 4.1 mostra o gráfico do logaritmo do sinal integrado *versus* o logaritmo da potência de excitação normalizada do sinal de CAE de um microcristal individual. O ajuste linear dos pontos experimentais resultou numa reta com inclinação de  $(2,3 \pm 0,1)$ .

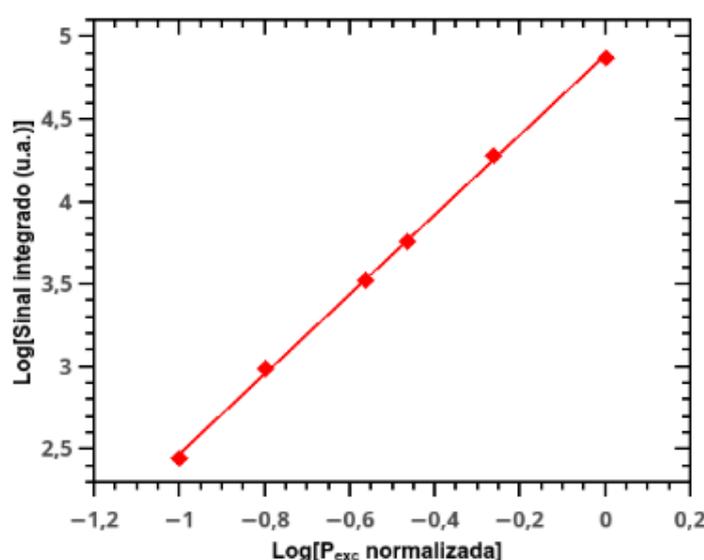


Figura 4.1 Estudo com potência da linha de CAE de emissão no vermelho para um microcristal individual. Os quadrados representam os pontos experimentais relativos a emissão em 650 nm. A reta é o ajuste linear efetuados a partir dos dados experimentais. As incertezas experimentais são menores do que os símbolos.

Como já discutido anteriormente, a diminuição do tamanho de uma estrutura dopada com íons de lantanídeos aumenta a concentração de íons por unidade de área superficial. Isto resulta numa melhora da sensibilidade do sensoriamento térmico através de técnica de FIR. Principalmente, levando em consideração a aplicação a medida de temperatura de estruturas biológicas, pois, partículas menores possibilitam maior interação entre os íons superficiais e o meio externo. Assim, nossa perspectiva, é estudar os efeitos do sensoriamento térmico através da técnica de FIR em *nanocristais individuais* codopados com o par de íons de lantanídeos Yb<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> ou apenas com íons de Er<sup>3+</sup>.

---

## REFERÊNCIAS

- [1] WENG, Fangyi et al. Energy transfer and up-conversion luminescence in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped transparent glass ceramic containing  $\text{YF}_3$  nanocrystals. **Ceramics International**, v. 35, n. 7, p. 2619-2623, 2009.
- [2] RENERO-LECUNA, C. et al. Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in  $\beta\text{-NaYF}_4$ : 2%  $\text{Er}^{3+}$ , 20%  $\text{Yb}^{3+}$ . **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 15, p. 3442-3448, 2011.
- [3] BOYER, John-Christopher et al. Synthesis of colloidal upconverting  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 23, p. 7444-7445, 2006.
- [4] BOYER, John-Christopher; CUCCIA, Louis A.; CAPOBIANCO, John A. Synthesis of colloidal upconverting  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  monodisperse nanocrystals. **Nano Letters**, v. 7, n. 3, p. 847-852, 2007.
- [5] SEMWOGERERE, Denis; WEEKS, Eric R. Confocal microscopy. **Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering**, v. 23, p. 1-10, 2005.
- [6] KINO, Gordon S.; CORLE, Timothy R. The Confocal and Interferometric Microscopy. Em: **Confocal scanning optical microscopy and related imaging systems**. Academic Press, p. 1-7, 1996.
- [7] MINSKY, Marvin. Memoir on inventing the confocal scanning microscope. **Scanning**, v. 10, n. 4, p. 128-138, 1988.
- [8] KINO, Gordon S.; CORLE, Timothy R. The Confocal Microscopy. Em: **Confocal scanning optical microscopy and related imaging systems**. Academic Press, p. 31-41, 1996.
- [9] NOVOTNY, L.; HECHT, B. Spatial resolution and position accuracy. Em: **Principles of Nano-Optics**. Cambridge University Press, p. 89, 2006.
- [10] KINO, Gordon S.; CORLE, Timothy R. The standard optical microscope. Em: **Confocal scanning optical microscopy and related imaging systems**. Academic Press, p. 7-26, 1996.
- [11] GOODMAN, Joseph W. The Rayleigh-Sommerfeld formulation of diffraction. Em: **Introduction to Fourier optics**. Roberts and Company Publishers, p.63-66, 2005.
-

- 
- [12] HECHT, E. Fourier optics. Em: **Optics**. Adelph University Press, p. 519-529, 2002.
- [13] BORN, Max; WOLF, Emil. **Principles of Optics**, 7th (expanded) edition. United Kingdom: Press Syndicate of the University of Cambridge, v. 461, p. 401-424, 1999.
- [14] HEINTZMANN, Rainer; FICZ, Gabriella. Breaking the resolution limit in light microscopy. **Methods in cell biology**, v. 81, p. 561-580, 2007.
- [15] BARAKAT, Richard. Application of apodization to increase two-point resolution by the Sparrow criterion. I. Coherent illumination. **JOSA**, v. 52, n. 3, p. 276-283, 1962.
- [16] CARRASCO-CASADO, Alberto. Design of an optical-communication link with Mars. **arXiv preprint arXiv:1605.07290**, 2016.
- [17] MENEZES, L. S. Conversão Ascendente de Energia em Vidros Fluoroindatos Dopados com Neodímio. **Tese de Mestrado**, UFPE, 1996.
- [18] WYBOURNE, B. G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. **Interscience**, New York, 1965.
- [19] DE SOUSA FILHO, Paulo C. *et al.* Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- [20] QUINTANILLA, Marta *et al.* Luminescent nanothermometry with lanthanide-doped nanoparticles. Em: **Thermometry at the nanoscale: techniques and selected applications**, v. 38, p. 124, 2015.
- [21] MENEZES, Leonardo de S.; ARAÚJO, Cid B. de. Optically detected thermal effects in rare-earth doped materials for host characterization, thermometric devices, nanothermometry and biothermometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 12, p. 2405-2417, 2015.
- [22] ATKINS, Peter W.; DE PAULA, Julio. Physical chemistry. Em: **The electronic spectra of diatomic molecules**. UK: Oxford University Press, Oxford, p. 491, 2010.
- [23] EISBERG, Robert Martin. **Fundamentals of modern physics**. John Wiley & Sons, 1961.
- [24] WEGH, R. T. RT Wegh, A. Meijerink, RJ Lamminmäki, and J. Hölsä, J. Lumin. 87–89, 1002 (2000). **J. Lumin.**, v. 87, p. 1002, 2000.
-

---

[25] WATTS, R. K.; RICHTER, H. J. Diffusion and Transfer of Optical Excitation in YF<sub>3</sub>: Yb, Ho. **Physical Review B**, v. 6, n. 4, p. 1584, 1972.

[26] LIU, Guokui; JACQUIER, Bernard (Ed.). Up-conversion in RE-doped Solids. Em: **Spectroscopic properties of rare earths in optical materials**. Springer Science & Business Media, p. 266-315, 2006.

[27] MIYAKAWA, Toru; DEXTER, D. L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. **Physical Review B**, v. 1, n. 7, p. 2961, 1970.

[28] MACIEL, Glauco S. et al. Upconversion emission of BaTiO<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup> nanocrystals: Influence of temperature and surrounding medium. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 10, n. 3, p. 2143-2148, 2010.

[29] SVELTO, Orazio; HANNA, David C. **Principles of lasers**. New York: Plenum press, 1998.

[30] JIANG, Sha et al. Optical thermometry based on upconverted luminescence in transparent glass ceramics containing NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 617, p. 538-541, 2014.

[31] NIGOGHOSSIAN, Karina et al. UV and temperature-sensing based on NaGdF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>: Er<sup>3+</sup>@ SiO<sub>2</sub>-Eu (tta)<sub>3</sub>. **ACS Omega**, v. 2, n. 5, p. 2065-2071, 2017.

[32] QUINTANILLA, Marta et al. Temperature sensing with up-converting submicron-sized LiNbO<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> particles. **Applied Physics Express**, v. 4, n. 2, p. 022601, 2011.

[33] RAI, Vineet Kumar. Temperature sensors and optical sensors. **Applied Physics B**, v. 88, n. 2, p. 297-303, 2007.

[34] WADE, Scott A.; COLLINS, Stephen F.; BAXTER, Gregory W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 8, p. 4743-4756, 2003.

[35] DIEKE, Gerhard Heinrich et al. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. 1968.

[36] KWON, Soon Gu; HYEON, Taeghwan. Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot injection and heat up methods. **Small**, v. 7, n. 19, p. 2685-2702, 2011.

---

- 
- [37] SUYVER, J. F. et al. Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion. **Optical Materials**, v. 27, n. 6, p. 1111-1130, 2005.
- [38] ZHOU, Shaoshuai et al. Upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> for temperature sensing. **Optics Communications**, v. 291, p. 138-142, 2013.
- [39] SCHÄFFER, Erik. **Instabilities in thin polymer films: structure formation and pattern transfer**. 2001. Tese de Doutorado.
- [40] O que é ultrassom?. **Blog rbsvision**, 2011. Disponível em: <<http://rbsvision.blogspot.com/2011/08/o-que-e-ultrasombodytabletd.html>> Acesso em: 08 de abril de 2019.
- [41] Desruptor de células. **Eco-sonics**. Disponível em: <<https://www.ecosonics.com.br/produto/20/desruptor-de-celulas>>. Acesso em: 24 de abril de 2019.
- [42] REZENDE, Sergio Machado. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. Editora Livraria da Física, p.474, 2004.
- [43] Gilder TEM Grids. **TED PELLA, INC. Microscopy Products for Science and Industry**. Disponível em: <[https://www.tedpella.com/grids\\_html/gilder.htm#g2000hs](https://www.tedpella.com/grids_html/gilder.htm#g2000hs)>. Acesso em: 22 de abril de 2019.
- [44] BERRY, Mary T.; MAY, P. Stanley. Disputed mechanism for NIR-to-red upconversion luminescence in NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 38, p. 9805-9811, 2015.
- [45] FISCHER, Lorenz H.; HARMS, Gregory S.; WOLFBEIS, Otto S. Upconverting nanoparticles for nanoscale thermometry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 20, p. 4546-4551, 2011.
- [46] HEER, Stephan *et al.* Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals. **Advanced Materials**, v. 16, n. 23-24, p. 2102-2105, 2004.
- [47] SCHIETINGER, Stefan *et al.* Observation of size dependence in multicolor upconversion in single Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> codoped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals. **Nano letters**, v. 9, n. 6, p. 2477-2481, 2009.
- [48] ALENCAR, Márcio A. R. C. *et al.* Er<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals for thermometry: influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 23, p. 4753-4755, 2004.
-

---

**APÊNDICE A – Código fonte em Matlab para a medida do número de contagens relativo a emissão de um microcristal individual**

```
%abrir arquivo excel
v=xlsread('E:\varreduras_amostra_LCYS-1\scans-9-3-19\programa-matlab\dados-
scan2');
spanx=24;
spany=24;
Np=60;%número de passos

%plot em 2-D
figure(1)
x=linspace(0,spanx,Np);
y=linspace(0,spany,Np);
[X,Y]=meshgrid(x,y);
tri=delaunay(X,Y);
contourf(Y,X,v,5);

%plot em 3-D
figure(2)
x=linspace(0,spanx,Np);
y=linspace(0,spany,Np);
[X,Y]=meshgrid(x,y);
tri=delaunay(X,Y);
surf(Y,X,v);
```

---