



## Controle estrutural e morfológico em nanobastões de fosfovanadatos de terras raras para aplicações em nanotermometria óptica

Gustavo F. Derroso, Paulo C. de Sousa Filho

Departamento de Química Inorgânica – IQ/UNICAMP

### R E S U M O

Foram executados procedimentos experimentais focados na obtenção de  $\text{LaPO}_4$  em sua fase monoclínica para aplicação em nanotermometria óptica. Tais procedimentos como: a verificação da influência da fonte de fosfato utilizada, através da avaliação do pH final da suspensão obtida e utilização de misturas água/etilenoglicol como solventes na síntese, com o intuito de se controlar a razão de aspecto dos materiais. Desta maneira, observou-se a formação do composto em ambas as fases cristalinas, sendo que, em pH mais ácido ( $\sim 2$ ) ocorre a formação majoritária da fase monoclínica, tal como observado através de espectroscopia no infravermelho, difração de raios X e estudos de fotoluminescência. Além disso, através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, foi observado que nesse pH obtêm-se bastões altamente anisotrópicos. Por fim, discutiu-se as informações coletadas observando os resultados da literatura, avaliando parâmetros como: (i) contra-íons dos precursores de terras raras, (ii) tempo de homogeneização da suspensão, (iii) controle de pH, (iv) temperatura e tempo de autoclavagem e (v) utilização de outras composições de água/solvente. Através dessas comparações é possível o aperfeiçoamento da técnica de síntese do material para a obtenção de fosfovanadatos de terras raras com maior cristalinidade, razão de aspecto, anisotropia óptica e respostas termométricas, a qual será executada após a volta das atividades presenciais; suspensas desde fevereiro de 2020 devido aos procedimentos de prevenção de propagação do novo coronavírus (COVID-19).

### 1. Introdução

A nanotermometria óptica é um campo da ciência dos materiais que utiliza de propriedades luminescentes para averiguação da temperatura em um determinado ambiente, através de uma curva de calibração previamente elaborada, já que esses materiais podem possuir uma forte dependência da temperatura em escala nanométrica. Além disso, devido à possibilidade de ratiometria entre emissões da matriz ou dos ativadores, muitas vezes os sistemas são autocalibrantes e não-invasivos, sendo caracterizados como termômetros primários.<sup>1-4</sup> Trata-se da área em que ocorreu um aumento no número de pesquisas de materiais propícios a essa aplicação devido ao crescimento da necessidade de se conhecer a temperatura em ambientes sub-micrométricos, como em meios biológicos, nanomedicina e sistemas cuja descrição termodinâmica seja de interesse acadêmico ou tecnológico, por exemplo.<sup>5-10</sup>

Os compostos contendo íons terras raras ( $\text{TR}^{3+}$ ) são promissores para essa aplicação, devido as suas propriedades luminescentes ímpares, já que provém de transições 4f-4f, caracterizadas como emissões com bandas de pequena largura a meia altura, evidenciando alto grau de pureza espectral. Além disso, podem apresentar processo de luminescência através do mecanismo Stokes (*downconversion* ou *downshift*), no qual um fóton de maior energia é convertido em fótons de menores energias ou, no caso de alguns íons lantanídeos como  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  podem apresentar um processo de luminescência anti-Stokes (*upconversion*), no qual, dois ou mais fótons de menor

energia são convertidos em fótons mais energéticos. Para a nanotermometria é extremamente interessante que o material exiba luminescência através do mecanismo anti-Stokes, uma vez que isso possibilita a utilização de fontes de excitação com comprimentos de onda situados na região do infravermelho nas chamadas janelas biológicas, os quais, para aplicações em meios biológicos, por exemplo, apresentam poucos efeitos adversos sobre as células e geram pouca interferência por emissões paralelas.<sup>11-13</sup>

Uma matriz interessante para esse tipo de aplicação é o composto de  $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+}$ . A sua rede cristalina se apresenta tanto em sua forma hidratada (hexagonal, isoestrutural ao mineral rabdofano) quanto em sua fase monoclínica (isoestrutural à monazita), sendo essa última a fase cristalina termodinamicamente mais estável e anidra. Em questões espectroscópicas, isso se traduz em espectros de emissões diferenciados, já que a microsimetria na qual os íons  $\text{La}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  estão inseridos na fase hexagonal é  $D_2$ , enquanto que na fase mais estável é  $C_1$ . Dessa forma, é esperado da segunda uma maior quantidade de componentes Stark, o que, para a termometria pode ser extremamente promissor, já que diferentes componentes de uma mesma emissão podem possuir respostas distintas frente a variação da temperatura. Além disso, esse material pode exibir uma morfologia do tipo bastão, a qual faz com que a sua propriedade óptica varie nos diferentes eixos cristalográficos, tornando-o um material anisotrópico, de forma que ele apresente luminescência com alto grau de polarização.<sup>6,14</sup>

É possível encontrar na literatura uma forma predominante de se obter essas nanopartículas anisotrópicas, o que consiste apenas em um controle de pH da síntese a qual também permite a obtenção da fase monoclinica em condições mais brandas do que a usual, que seria através de um tratamento térmico a 1300 °C.<sup>15-19</sup> Além disso, é conhecido do projeto de iniciação científica anterior (PIBIC quota 2018-2019) que, a adição de grupos ortovanadato ( $\text{VO}_4^{3-}$ ), permite a cristalização desses materiais em condições menos energéticas. Ainda, quando esses íons são diluídos em uma matriz contendo  $\text{PO}_4^{3-}$ , a sua emissão pode ocorrer com maior probabilidade, já que os íons  $\text{PO}_4^{3-}$  dificultam a transferência de energia dos grupos  $\text{VO}_4^{3-}$  para o íons lantanídeos inserido na matriz.<sup>20</sup> Assim, além das combinações raciométricas das emissões dos íons lantanídeos e suas componentes, ainda é possível a utilização dessa banda, a qual possui dependência com a temperatura de forma distinta das  $\text{TR}^{3+}$ , para a averiguação da temperatura do ambiente analisado.

## 2. Objetivos

O principal objetivo deste estudo é a obtenção de nanocristais anisotrópicos de  $\text{La}(\text{P,V})\text{O}_4$  dopados com diferentes íons  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) em sua fase monoclinica para aplicação em termometria óptica. Para que isso seja possível, é necessário investigar o efeito do pH na cristalinidade, morfologia e estrutura cristalina; investigação da concentração relativa de íons  $\text{VO}_4^{3-}$  quanto a cristalinidade, estrutura cristalina e fotoluminescência; investigação da variação da razão de aspecto utilizando diferentes solventes; investigação dos perfis de luminescência sob excitação UV e NIR e grau de polarização; determinação de parâmetros termométricos.

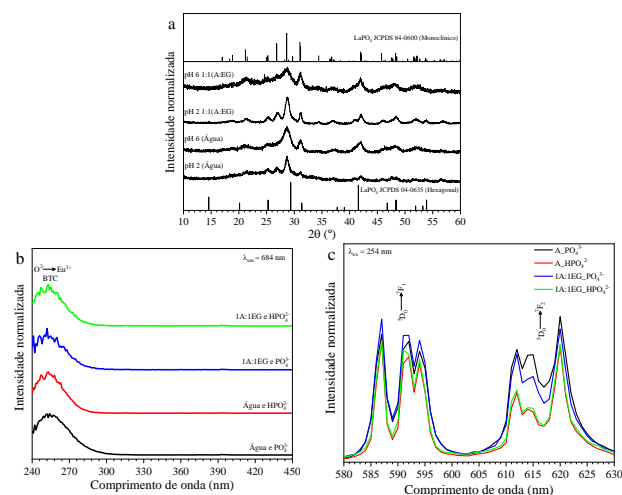
## 3. Procedimento Experimental

Inicialmente, foram preparadas soluções de  $\text{LaCl}_3$  e  $\text{EuCl}_3$ , em água, com concentrações esperadas de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, através da abertura dos  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, pureza 99,99%), previamente calcinados a 900 °C em ar por aproximadamente 30 min, utilizando  $\text{HCl}$  (Synth, ~12 mol  $\text{L}^{-1}$ ). O pH das soluções foi ajustado para 5 através de evaporação. Após, foi verificado a real concentração de cada solução através de titulação complexométrica, demonstrando que a solução de  $\text{LaCl}_3$  tinha a concentração de  $0,094 \pm 0,001 \text{ mol L}^{-1}$  e a solução de  $\text{EuCl}_3$   $0,174 \pm 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ . Nesse sentido, 5,27 mL da solução de  $\text{LaCl}_3$  ( $0,094 \text{ mol L}^{-1}$ ) com 28,7  $\mu\text{L}$  da solução de  $\text{EuCl}_3$  ( $0,174 \text{ mol L}^{-1}$ ), totalizando 0,5 mmol de terras raras ( $\text{TR}^{3+}$ ) foram adicionadas a um balão de fundo redondo e agitado por cerca de 5 min, para homogeneização, a ~25 °C. Após isso, foram adicionados 9,7 mL de uma solução, em água, com concentração  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  do precursor de fosfato utilizado  $[\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , preparado em laboratório por reação de neutralização completa entre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , ou  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Sigma-Aldrich 98%, sendo agitado vigorosamente por 45 min. Assim, os 15 mL totais foram transferidos para uma autoclave de aço inoxidável com recipiente interno de Teflon de 25 mL e deixado em estufa a 200 °C por 20 h. Os sólidos obtidos foram lavados com  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada (~10 mL) e centrifugados a 10500 rpm (3x de 15 min). Assim, foram secos em estufa a 50 °C por um dia, baseando-se em tratamentos hidro/solvotérmicos

encontrados na literatura<sup>17,21</sup>. Para o sólido sintetizado em 1:1 de  $\text{H}_2\text{O}$ /Etilenoglicol (EG), as soluções preparadas foram ajustadas de forma a se ter um volume final contendo 50% de EG, seguindo todos os mesmos procedimentos.

## 4. Resultados e Discussão

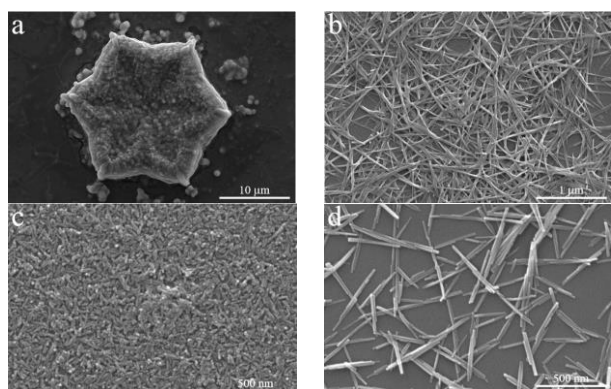
Os sólidos sintetizados apresentarem os padrões cristalográficos de acordo os grupos espaciais  $P6_222$  (hexagonal, rãbdofano, microssimetrias  $D_2$  para  $\text{La}^{3+}$  e  $C_2$  para íons  $\text{PO}_4^{3-}$ ) e  $P2_1/c$  (monoclinico, monazita, microssimetria  $C_1$  para grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  e íons  $\text{La}^{3+}$ )<sup>14,22</sup>, sugerindo mistura de ambas as fases, sendo que, aparentemente, a fase monazita se encontra em maior quantidade quando o sólido é obtido em pH mais ácido, já que o difratograma se assemelha mais com o padrão monoclinico. Entretanto, em nenhuma das condições foi possível obter uma única fase (Fig. 1a). Além dessa caracterização mais comum, também é possível averiguar a mudança cristalina da estrutura do  $\text{LaPO}_4$  utilizando um íon emissor como sonda, nesse caso, o  $\text{Eu}^{3+}$ . Quanto aos espectros de excitação obtidos dos compostos sintetizados (Fig. 1b), nenhuma mudança é perceptível, já que em todos os casos há a banda de transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Entretanto, seria possível observar mudanças de fase cristalina através dos espectros de excitação quando se observa mais a fundo os comprimentos de onda de excitação do próprio íon (cerca de 350 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ), já que, pela fase monoclinica possuir menor simetria do que a fase hexagonal, haveria o aparecimento de mais componentes Stark. No entanto, esses espectros não exibem isso, devido à alta intensidade da BTC quando comparada com essas excitações. Agora, quando se observam os espectros de emissão nas transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (Fig. 1c), nota-se diferenças de relação de intensidade de seus desdobramentos quando o composto  $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{PO}_4$  é sintetizado em pH mais ácido (linhas de cor verde e vermelha), além de uma maior resolução dos picos, algo característico do  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  monoclinico<sup>14</sup>.



**Fig. 1:** Caracterização do composto  $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{PO}_4$ . a) difrações de raios X das amostras utilizando  $\text{Cu}$  como fonte de radiação ( $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ); b) espectros de excitação das amostras com  $\lambda_{em} = 684 \text{ nm}$ , obtidos com o coloide; c) ampliação dos espectros de emissão obtidos nas regiões das transições eletrônicas  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Morfologicamente, o material se mostrou altamente anisotrópico quando sintetizado em pH ~2, ou seja, com morfologia de bastão, sendo que em pH ~6 essa morfologia se perde, as partículas tendem a ser mais próximas de uma

esfera (Figs. 2a e 2b). Além disso, com a utilização da proporção 1:1 de H<sub>2</sub>O:EG, observa-se que o mesmo controla a razão de aspecto das partículas sintetizadas em meio ácido, tornando o seu comprimento menor. Entretanto, utilizando fosfato trissódico (pH ~6), e a mesma proporção de H<sub>2</sub>O:EG, observa-se que as partículas continuam mais próximas de uma esfera (Figs. 2c e 2b).



**Fig. 2:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas de La<sub>0,99</sub>Eu<sub>0,01</sub>PO<sub>4</sub> em: a) água com Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O sintetizado; b) água com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; água:etilenoglicol (1:1) com Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O sintetizado; d) água:etilenoglicol (1:1) com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Com esses estudos, foi possível notar que apenas a alteração do pH do meio de síntese, pode acarretar em uma drástica mudança de fase cristalina e morfologia e, conseqüentemente, na resposta luminescente do material. Ray *et al.*<sup>16</sup> fizeram um estudo sobre a influência do pH e temperatura de autoclavagem na obtenção da morfologia mais anisotrópica. Através de uma síntese hidrotérmica mais branda, apenas controlando o pH com HNO<sub>3</sub> concentrado ou NH<sub>4</sub>OH, utilizando soluções de nitratos das terras raras e hidrogenofosfato de amônio como precursor de ortofosfato, eles demonstraram que na faixa de 0,5 – 1,5 ocorre a predominância de formação de nanobastões com razão de aspecto igual a 11 a uma temperatura de 140 °C, com um tratamento de apenas 3 h. Os perfis de difração de raios X evidenciaram um alto grau de cristalinidade, assim como as imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Entretanto, quando esse pH era alterado para 9, ocorria a formação de nanoesferas. Os autores relatam que essa dependência da morfologia quanto ao pH do meio está associada com o potencial químico da espécie La<sup>3+</sup>. Isso significa dizer que, com uma diminuição drástica do pH, praticamente toda a concentração de La<sup>3+</sup> está disponível para reagir com o fosfato, de forma que a cinética de crescimento da partícula em um de seus eixos é maior do que nos outros, favorecendo a formação dessa morfologia. Quando o pH é aumentado para 9, como a espécie La<sup>3+</sup> pode formar, nesse pH, hidróxido de lantânio, há uma diminuição da concentração disponível desse cátion para reagir com o fosfato e, portanto, diminui-se a cinética de crescimento preferencial em apenas um eixo. Além disso, possivelmente há uma alteração considerável na natureza e na magnitude das cargas residuais sobre a superfície das partículas, o que certamente afeta o crescimento da partícula nas diferentes direções cristalográficas. Entretanto, mesmo em pH menos alcalino, pode-se formar essas esferas, como mostrado na Fig. 2a, na qual a morfologia formada não é a usual, indicando algum tipo de contaminação. Além disso, foi demonstrado<sup>16</sup> que, a diminuição da temperatura de autoclavagem (de 140 °C para 120 °C) ocasionava em uma

razão de aspecto em 19 unidades superior a temperatura mais elevada. Não é apresentado pelo autor, mas é provável que em uma temperatura menor de autoclavagem, as partículas podem apresentar diminuição na cristalinidade cristalinidade das partículas na fase monoclinica.

Comparando a metodologia de síntese aplicada nesse trabalho e a discutida por Ray *et al.*<sup>16</sup> observa-se que as principais diferenças são: (i) utilização de nitrato ao invés de cloreto de terras raras; (ii) formação de um precursor inicial a temperatura ambiente seguido de tratamento hidrotérmico a 200 °C por 20 h em estufa; (iii) pH ajustado utilizando ácido nítrico concentrado; (iv) menor temperatura e tempo de autoclavagem e (v) temperatura como artimanha para controle de razão de aspecto. Certamente, todas essas diferenças contribuíram para a obtenção de um resultado distinto.

Quando se utiliza nitrato ao invés de cloreto de terras raras, é bem provável que a cinética de formação da partícula utilizando um sal de cloreto ao invés de nitrato possua uma velocidade maior, já que os lantanídeos podem ser considerados ácidos duros de Pearson, devido à sua alta carga e raio razoavelmente pequeno, acarretando em uma alta razão carga/raio. Por esse motivo, esses íons possuem uma interação mais efetiva com bases duras de Pearson que é o caso da sua interação com os grupos NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, já que ela se dá pelos oxigênios presentes. Além disso, efeitos entrópicos favorecem a complexação de lantanídeos com NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o que não ocorre com Cl<sup>-</sup>. Assim, pode-se dizer que o potencial químico da espécie La<sup>3+</sup> em solução é maior no caso da utilização do cloreto de lantânio ao invés do nitrato, desencadeando em uma maior velocidade de crescimento em um único eixo da partícula, o que faz com que elas sejam mais anisotrópicas, assim como sugerido por Ray *et al.*<sup>16</sup>

Além dessas características, pode-se dizer que a condução do experimento foi diferente em questão de uma inicial homogeneização das soluções de TR<sup>3+</sup> e HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de forma que, é bem provável que nesses 45 min de agitação dessa solução possa ter ocorrido a formação da fase hexagonal. Assim, para que o tratamento hidrotérmico venha converter toda essa fase em outra é necessário que uma temperatura ainda mais elevada seja aplicada. Na literatura<sup>16</sup>, aparentemente, a síntese foi conduzida 100% dentro do autoclave, havendo apenas uma pequena homogeneização das soluções, não havendo um tempo necessário para que os íons formassem um ordenamento propício para a formação da fase hexagonal, sendo necessário uma energia menor para que isso fosse convertido para a fase monoclinica.

Ajustando-se o pH utilizando um ácido que possui um contra-íon da síntese, possibilita, além de um controle mais preciso da concentração de H<sup>+</sup>, a não interferência de novas espécies que poderiam prejudicar a cinética da reação. No trabalho apresentado, o controle de pH se deu pela liberação do H<sup>+</sup> presente nos grupos hidrogenofosfato.

Comparando-se tanto a temperatura de síntese quanto o seu tempo de tratamento, observa-se que, apesar de ter sido utilizado uma temperatura de autoclavagem superior à da literatura<sup>16</sup>, não foi possível obter uma pureza cristalina elevada como demonstrado. No entanto, pode-se dizer que as partículas sintetizadas no presente trabalho apresentaram

uma razão de aspecto aparentemente maior devido ao tempo de síntese superior, considerando o que foi explicado por Ray *et al.*<sup>16</sup> Quando a síntese é executada em um maior período de tempo, os grãos que são formados possuem mais tempo para crescer através da sua coalescência, havendo então a formação de partículas maiores quanto maior o tempo.

Como um último parâmetro, tem-se a utilização da temperatura como um fator para alteração da razão de aspecto<sup>16</sup> ao invés do uso de algum agente estabilizante/solvente não-aquoso. No sentido de química verde, certamente a utilização da temperatura para tal processo é algo muito mais favorável do que uso de outros solventes, já que o consumo energético passa a ser menor, devido a diminuição da temperatura. Entretanto, com o uso de uma temperatura mais baixa (de 140 °C para 120 °C), a cristalinidade das partículas podem ser altamente comprometidas, favorecendo, por tanto, o uso de algum solvente não-aquoso que não seja prejudicial ao meio ambiente e as pessoas que o utilizam. Assim, a temperatura seria responsável apenas pela cristalização efetiva do material e o solvente não-aquoso, favorecer a razão de aspecto do material.

No caso do uso do EG como um outro solvente para a reação, ele se mostrou eficaz para o controle da razão de aspecto. Entretanto, por ser uma cadeia pequena e estar submetida a um tratamento de pressão elevada, em meio extremamente ácido e contendo LaPO<sub>4</sub> que pode agir como catalisador, para esse composto é propício o aparecimento de espécies não requeridas no processo. Algo que foi observado pela aparição de espécies parecidas com *carbon dots* de EG, desfavorecendo o seu uso (Fig. 3).



Fig. 3: Coloração das suspensões sintetizadas com Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (esquerda) e com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (direita).

## 5. Conclusão

A utilização de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> como fonte de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> leva à maior formação de partículas de LaPO<sub>4</sub> cristalizadas na fase monoclinica do que a utilização de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, além de bastões mais anisotrópicos, características vistas através dos espectros no infravermelho, difração de raios X, estudos de fotoluminescência e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, a utilização de etilenoglicol na síntese hidrotérmica leva à formação de *carbon dots* além da produção de bastões com menor razão de aspecto, ou seja, menos anisotrópicos. Desta forma, faz-se necessária a utilização de outro agente estabilizante, o qual se sabe que não ocorre a formação de CDs nessa temperatura de síntese (como citrato trissódico), ou a adaptação da metodologia para evitar a decomposição do EG. Assim, após a volta das atividades presenciais quanto à pesquisa na UNICAMP para alunos de graduação, as etapas faltantes para a total conclusão do projeto serão executadas. Essas etapas compreenderão a avaliação da cristalinidade das partículas,

uma vez que o intuito do projeto é a obtenção de nanobastões monocristalinos. Para isso, serão verificados os fatores como presença ou não de estabilizantes, temperatura e tempo de síntese e eventuais pós-tratamentos. Os resultados serão avaliados pelas técnicas já descritas, bem como pelo refinamento dos dados de difração de raios X e por microscopia eletrônica de transmissão.

## Agradecimentos

O bolsista agradece às entidades de fomento (CNPq, FAEPEX, FAPESP e Capes) pelo apoio financeiro fornecido até o momento.

## Referências Bibliográficas

1. Brites, C. D. S. *et al.* Thermometry at the nanoscale. *Nanoscale* **4**, 4799 (2012).
2. Brites, C. D. S., Millán, A. & Carlos, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 49 339–427 (Elsevier, 2016).
3. Jaque, D. & Vetrone, F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale* **4**, 4301 (2012).
4. Qiu, X. *et al.* Ratiometric upconversion nanothermometry with dual emission at the same wavelength decoded via a time-resolved technique. *Nat. Commun.* **11**, 4 (2020).
5. Bednarkiewicz, A., Marciniak, L., Carlos, L. D. & Jaque, D. Standardizing luminescence nanothermometry for biomedical applications. *Nanoscale* **12**, 14405–14421 (2020).
6. Kim, J. *et al.* Monitoring the orientation of rare-earth-doped nanorods for flow shear tomography. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 914–919 (2017).
7. Hsiao, W. W.-W., Hui, Y. Y., Tsai, P.-C. & Chang, H.-C. Fluorescent Nanodiamond: A Versatile Tool for Long-Term Cell Tracking, Super-Resolution Imaging, and Nanoscale Temperature Sensing. *Acc. Chem. Res.* **49**, 400–407 (2016).
8. Brites, C. D. S. *et al.* Instantaneous ballistic velocity of suspended Brownian nanocrystals measured by upconversion nanothermometry. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 851–856 (2016).
9. Menges, F. *et al.* Temperature mapping of operating nanoscale devices by scanning probe thermometry. *Nat. Commun.* **7**, 10874 (2016).
10. Savchuk, O. A. *et al.* Upconversion thermometry: a new tool to measure the thermal resistance of nanoparticles. *Nanoscale* **10**, 6602–6610 (2018).
11. Li, N. *et al.* Energy transfer and photoluminescence properties of lanthanide-containing polyoxotitanate cages coordinated by salicylate ligands. *Dalton Trans.* **47**, 5679–5686 (2018).
12. Liu, J. *et al.* Simultaneously Excited Downshifting/Upconversion Luminescence from

Lanthanide-Doped Core/Shell Fluoride Nanoparticles for Multimode Anticounterfeiting. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1707365 (2018).

13. Mayrinck, C. de *et al.* Downconversion and upconversion observed from Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> tri-doped-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for application in energy conversion. *J. Alloys Compd.* **816**, 152591 (2020).

14. Chaudan, E. *et al.* Polarized Luminescence of Anisotropic LaPO<sub>4</sub>:Eu Nanocrystal Polymorphs. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 9512–9517 (2018).

15. Meysamy, H., Riwozki, K., Kornowski, A., Naused, S. & Haase, M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanomaterials: Particles and Fibers of LaPO<sub>4</sub>:Eu, LaPO<sub>4</sub>:Ce, and LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb. *Adv. Mater.* **11**, 840–844 (1999).

16. Ray, S. *et al.* Size and shape-tailored hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline LaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor. *J. Lumin.* **194**, 64–71 (2018).

17. Lai, H., Bao, A., Yang, Y., Tao, Y. & Yang, H. Selective synthesis and luminescence property of monazite- and hexagonal-type LaPO<sub>4</sub>:Eu nanocrystals. *CrystEngComm* **11**, 1109 (2009).

18. Burrows, N. D. *et al.* Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 632–641 (2016).

19. Thorkelsson, K., Bai, P. & Xu, T. Self-assembly and applications of anisotropic nanomaterials: A review. *Nano Today* **10**, 48–66 (2015).

20. Batista, J. C., de Sousa Filho, P. C. & Serra, O. A. Effect of the vanadium(v) concentration on the spectroscopic properties of nanosized europium-doped yttrium phosphates. *Dalton Trans.* **41**, 6310 (2012).

21. Zhu, J. S., Wang, X., Zhang, F. F., Kang, R. & Liu, Q. Study on Hydrothermal Synthesis of LaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Materials. *Adv. Mater. Res.* **306–307**, 211–214 (2011).

22. Diaz-Guillén, J. A., Fuentes, A. F., Gallini, S. & Colomer, M. T. A rapid method to obtain nanometric particles of rhabdophane LaPO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O by mechanical milling. *J. Alloys Compd.* **427**, 87–93 (2007).