



Investigação do comportamento termométrico e da anisotropia de luminescência em nanobastões hexagonais de $\text{NaYF}_4:\text{TR}^{3+}$

Palavras-Chave: Nanobastões, Anisotropia de luminescência, Termometria

Autores(as):

Caio Marcelo Bernardo Ferreira, IQ – UNICAMP

Prof. Dr. Paulo Cesar de Souza Filho, IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO

Os elementos químicos conhecidos como Terras Raras (TR) são extensivamente estudados devido às suas propriedades ópticas, que os tornam altamente promissores para o desenvolvimento de materiais luminescentes para nanotermometria. Esta área de pesquisa busca medir a temperatura de objetos de forma remota e não invasiva, baseando-se em relações mensuráveis e conhecidas entre a luminescência e a temperatura. Os nanomateriais dopados com TR são especialmente interessantes para essa aplicação, pois permitem medições rápidas e abrangentes de temperatura, apresentando alta sensibilidade e excelente resolução espacial. Além disso, esse método de medição pode ser realizado de forma ratiométrica, em que a razão de intensidades entre diferentes emissões é correlacionada com a temperatura, reduzindo erros e eliminando a necessidade de calibração [1,2].

Dentre as matrizes estudadas para aplicações em nanotermometria, uma das mais relevantes é o tetrafluoreto de sódio e ítrio (NaYF_4). Quando essa matriz é dopada com íons TR, é possível obter luminescência por conversão ascendente (*upconversion*) altamente eficiente em virtude da baixa energia de fônon desta matriz. Este sólido pode se apresentar em duas estruturas cristalinas, a cúbica ($\alpha\text{-NaYF}_4$) e a hexagonal ($\beta\text{-NaYF}_4$). A fase hexagonal não só oferece maior eficiência de *upconversion*, como também possibilita a investigação de um fenômeno pouco explorado na literatura para esta classe de sólidos, a luminescência polarizada. Os cristais de $\beta\text{-NaYF}_4$ podem apresentar respostas luminescentes diferentes ao longo de seus eixos cristalográficos, o que possibilita medidas de luminescência que variam não só com temperatura, mas também com a orientação das partículas em relação a um eixo de referência.

Observar o efeito da luminescência polarizada é uma tarefa complexa, é necessário sintetizar partículas anisotrópicas não somente em termos da estrutura cristalina, mas também em sua morfologia. Além disso também é necessário que essas partículas anisotrópicas sejam alinhadas cuidadosamente e estudar os possíveis fenômenos de orientação. Desta forma, o projeto propõe sintetizar NaYF_4 com estrutura cristalina hexagonal na forma de nanobastões (NBs) altamente anisotrópicos (isto é, com elevadas razões de aspecto) por métodos similares aos já conhecidos na literatura [3,4] e a aplicação de diferentes métodos para alinhar estas estruturas em substratos sólidos [5]. O presente trabalho consistiu no preparo e no estudo da luminescência de NBs do tipo $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, de modo a se verificar futuramente sua dependência quanto à orientação relativa dos sistemas alinhados para, posteriormente, avaliarem-se características termométricas de NBs do tipo $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$.

METODOLOGIA

Foram sintetizadas os NBs de $\text{Na}(\text{Y}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{Eu}_{0,05})\text{F}_4$ por meio de um processo hidrotermal assistido por oleato de sódio, reagente que atua como ligante/agente estabilizador, a 200 °C com tempos de reação variando entre 12, 14, e 22 h. De acordo com a literatura, essa metodologia permite, em tese, a formação dos NBs com fase cristalina majoritariamente ou totalmente hexagonal (β - NaYF_4)^[1,2].

Para a preparação do oleato de sódio, foram utilizados 13 mL de etanol, 6,7 mL de ácido oleico 90% (~21 mmol), e 0,7 g de hidróxido de sódio (~17 mmol). Esses componentes foram adicionados em um balão de fundo redondo e permaneceram sob agitação por 4 h.

Após a formação do oleato, são adicionados um total de 2,91 mmol de sais de terras raras, todos com pureza de 99,9% obtidos da Sigma Aldrich. Dessa quantidade total, 2,59 mmol são de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,14 mmol de $\text{EuCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,291 mmol de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A mistura é então agitada vigorosamente por 30 min. Por fim foram adicionados, gota a gota, em torno de 60 mmol de NaF dissolvidos em 10 mL de água desionizada sob agitação.

O sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 30 min e então a mistura foi transferida para um frasco de autoclave de 50 mL que foi aquecido por 12, 14 ou 22 h a 200 °C em uma mufla com uma rampa de aquecimento de 20 °C min^{-1} . Ao fim do período, quando o sistema retornou naturalmente à temperatura ambiente, a mistura resultante foi lavada 3 vezes com uma mistura 1:1 de água e etanol.

Posteriormente, metade da massa dos NBs formadas em cada síntese foi calcinada por 2 h a 400 °C em ar. Por fim, foram obtidos espectros de emissão e excitação dos NBs utilizando o espectrofluorímetro Fluorolog 3 (Horiba FL3-22-iHR320), também sendo obtidos difratogramas de raios X e imagens de microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando as partículas limpas e secas foram obtidos espectros de luminescência dos NBs calcinadas e não calcinadas. A amostra representada na figura 1a) apresenta picos de emissão condizentes com a literatura [4,6], porém o aumento na intensidade relativa da banda em 625 em relação ao sinal em 590 nm pode indicar uma conversão de fase cristalina da amostra de α - NaYF_4 para β - NaYF_4 ocasionada pelo tratamento térmico. Por outro lado, os espectros nas figuras 1b) e 1c) não apresentam diferenças significativas antes e após a calcinação, o que indica que maiores tempos de reação resultam em amostras com fase cristalina hexagonal, reduzindo a necessidade de tratamento térmico posterior.

Ademais, quantidade de amostra, preparo de amostra e parâmetros operacionais da análise foram mantidos para todos os espectros apresentados, tornando notável o aumento da intensidade e resolução das bandas de luminescência com o aumento de tempo de reação.

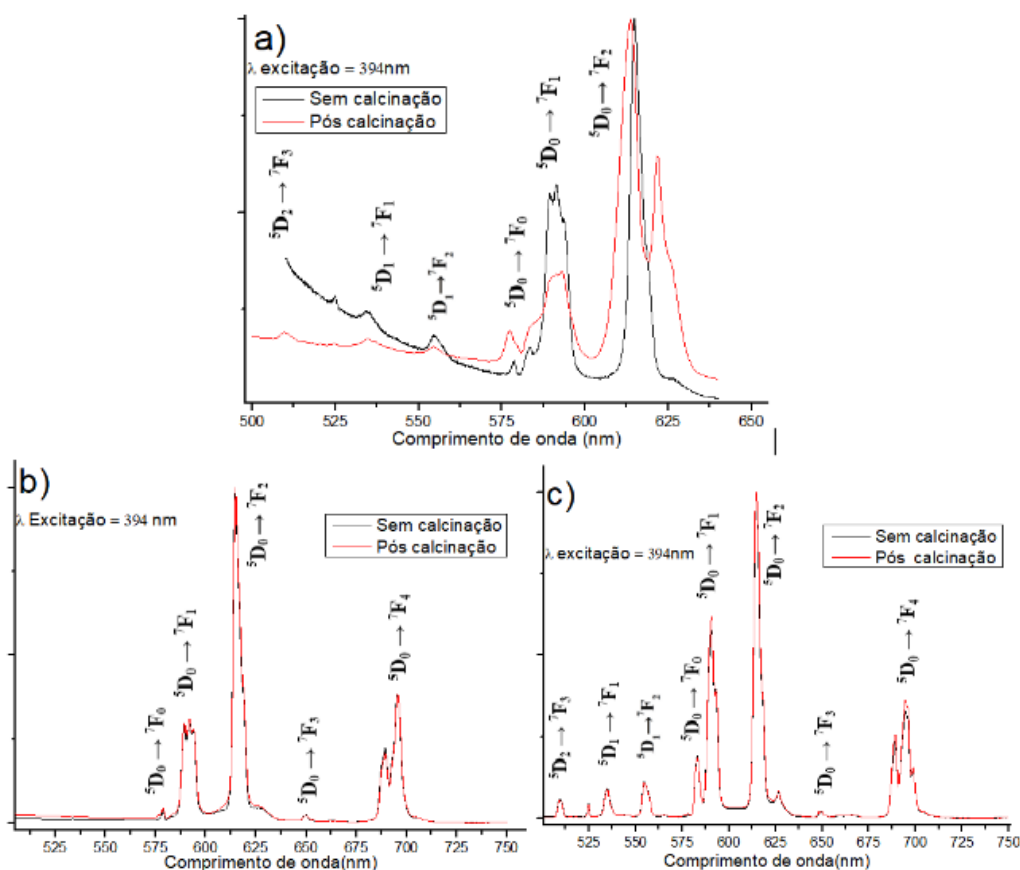


Figura 1: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$) dos NBs sintetizadas em 12 h (a), 14 h (b) e 22 h (c).

Na figura 2 estão as imagens de MEV obtidas para as partículas não calcinadas, em que é possível observar o aumento do tamanho das partículas com o aumento do tempo de reação. Na Figura 2a observam-se partículas parecidas com prismas hexagonais com tamanho de até 300 nm. Já na Figura 2b é possível observar o começo da formação de nanobastões, consideravelmente mais alongados. E por fim a Figura 2c mostra a formação de nanobastões de até 2 μm de comprimento com uma razão de aspecto de até 4.8.

Imagens de MEV feitas nas amostras após calcinação, e para as partículas menos alongadas não é possível observar diferenças significativas, porém para partículas com tempo de reação de 22 h foi possível observar a formação de estruturas mais irregulares e mais agregadas, o que pode afetar a luminescência e anisotropia. Contudo, uma separação das partículas mais agregadas pode ser feita com centrifugação diferencial (i.e., em baixas velocidades) de uma suspensão das mesmas partículas.

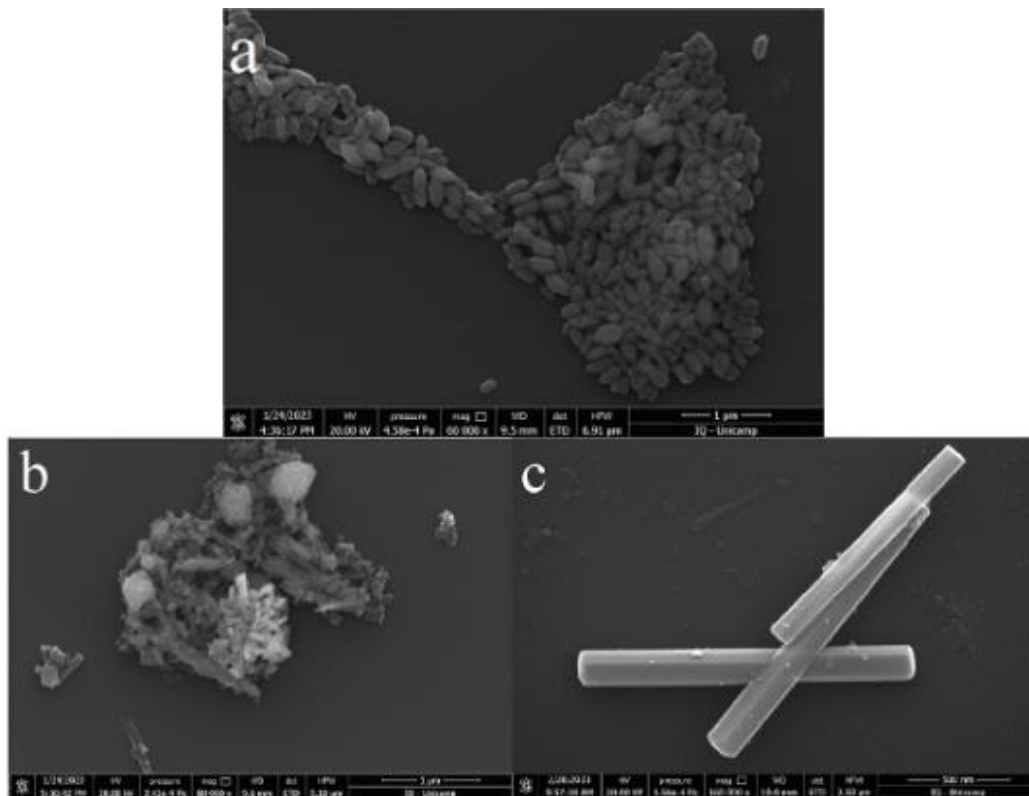


Figura 2: Imagens de MEV dos NBs não calcinadas e sintetizadas em 12 h (a), 14 h (b) e 22 h (c).

Foram também obtidos difratogramas de raios X das amostras sintetizadas em 22 h, como mostra a Figura 3, em comparação com padrões teóricos das diferentes fases de NaYF_4 e fica claro que as partículas obtidas são da fase cristalina hexagonal, a maior parte dos picos observados correspondem aos picos do $\beta\text{-NaYF}_4$, com exceção dos picos em 39 e 52 que muito provavelmente são picos provenientes do NaF impureza facilmente removível a partir de lavagens com água.

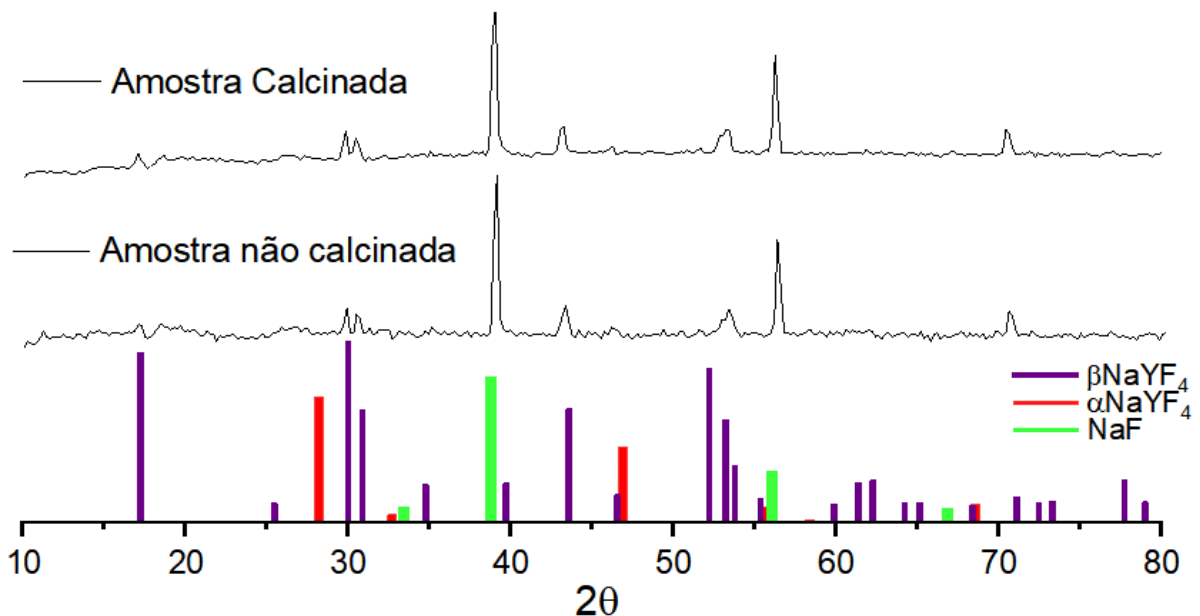


Figura 3. Difratogramas das amostras obtidas em comparação com difratogramas de referência.

CONCLUSÕES

Por fim, a síntese de nanobastões altamente anisotrópicos de β -NaYF₄ foi bem sucedida, os espectros obtidos indicam uma melhoria das propriedades luminescentes dos NBs mais longas e anisotrópicas, e as imagens de MEV bem como a comparação dos espectros de luminescência com a literatura, indicam que as partículas são de fato β -NaYF₄.

Os difratogramas obtidos, apesar de possuírem baixa resolução, permitem inferir que as partículas obtidas são de fato da fase hexagonal, e o NaF, que muito provavelmente é a principal impureza presente pode ser removido por meio de lavagens sucessivas com água.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - Dramićanin, M. (Ed.); Luminescence Thermometry: Methods Materials and Applications; Woodhead Publishing: Kidlington, 2018.
- (2) Carlos, L. D.; Palacio, F. *Thermometry at the Nanoscale*; Nanoscience & Nanotechnology Series; The Royal Society of Chemistry, 2016.
- (3) Yu, X.; Li, M.; Xie, M.; Chen, L.; Li, Y.; Wang, Q. Dopant-Controlled Synthesis of Water-Soluble Hexagonal NaYF₄ Nanorods with Efficient Upconversion Fluorescence for Multicolor Bioimaging. *Nano Res.* 2010, 3 (1), 51–60.
- (4) Huang, J.; Wang, X.; Shao, A.; Du, G.; Chen, N. Growth of β -NaYF₄:Eu³⁺ Crystals by the Solvothermal Method with the Aid of Oleic Acid and Their Photoluminescence Properties. *Materials* (Basel). 2019, 12 (22), 1–9.
- (5) Ramasamy, K.; Gupta, A. Routes to self-assembly of nanorods. *J. Mater. Res.* **2013**, 13, 1761-
- (6) Binnemans, K. Interpretation of Europium(III) Spectra. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 295, 1–45.