

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

**Palavras-Chave:** Luminescência, Nanopartículas anisotrópicas, 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 ( $\text{NaYF}_4$ ). 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. Em sua vigência anterior, foi possível sintetizar  $\text{NaYF}_4$  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] bem como caracterizar de forma satisfatória tais NBs e orientar as partículas por evaporação lenta de solvente. Já na vigência atual do projeto, foi possível sintetizar partículas com um tempo de reação mais elevado, avaliar diversas iterações do processo de orientação de partículas por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), bem como, aprofundar as caracterizações da luminescência das NBs obtendo espectros a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

## METODOLOGIA

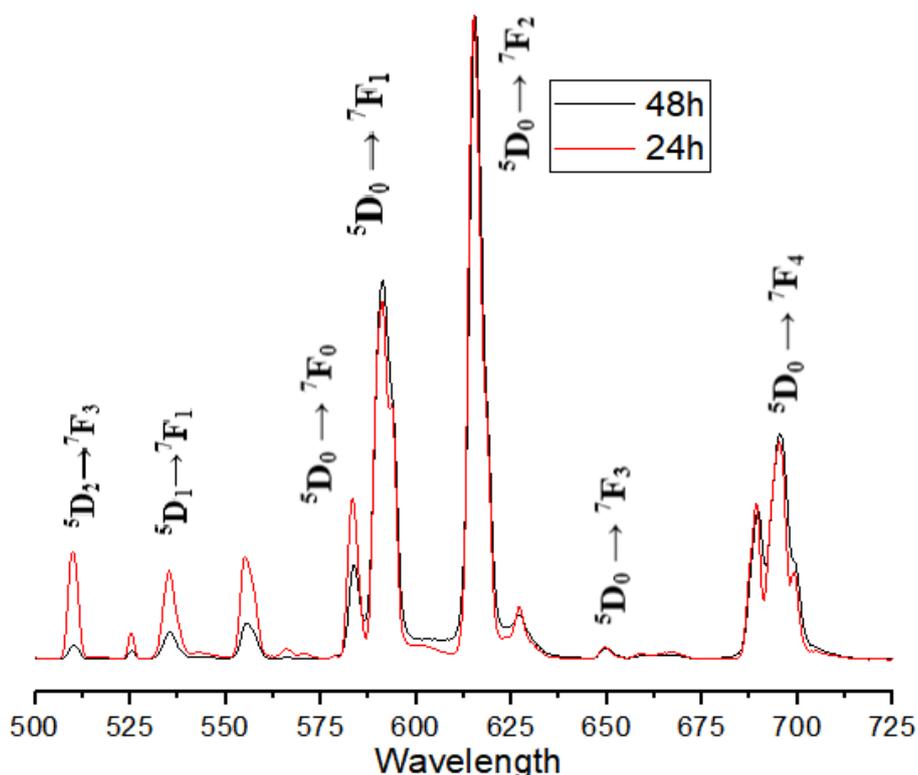
Foram sintetizados os NBs de  $\text{Na}(\text{Y}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{Eu}_{0,05})\text{F}_4$  por meio de um processo hidrotermal assistido por oleato de sódio, reagente que atua como ligante/agente estabilizador, a 200 °C com tempo de reação de 48 h. De acordo com a literatura, essa metodologia permite a formação dos NBs com fase cristalina majoritariamente ou totalmente hexagonal ( $\beta\text{-NaYF}_4$ )<sup>[1,2]</sup>. 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 48 h a 200 °C em uma mufla com uma rampa de aquecimento de 20 °C  $\text{min}^{-1}$ . Ao fim do período, quando o sistema retornou naturalmente à temperatura ambiente, a mistura resultante foi lavada diversas vezes com uma mistura 1:1 de água e etanol. Em seguida foram obtidos espectros de emissão e excitação dos NBs utilizando o espectrofluorímetro Fluorolog 3 (Horiba FL3-22-iHR320).

Por fim, para as tentativas de orientação das nanopartículas, foram preparadas suspensões das NPs em etilenglicol (EG) nas concentrações de 0,5mg/mL, 1mg/mL, 5mg/mL e 10mg/mL. Em seguida, 20  $\mu\text{L}$  dessas suspensões foram depositados em chips de silício, e posicionados em ângulos de aproximadamente 70° com a superfície. Essas suspensões foram deixadas para secar por 12 dias cobertos com um vidro de relógio dentro de uma capela com exaustor. Foram feitas também várias permutações deste experimento, alterando o dispersante para água desionizada, aumentando a concentração de partículas e mudando a quantidade de solvente para tentar reduzir o tempo de evaporação do dispersante e melhorar a orientação das NPs.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

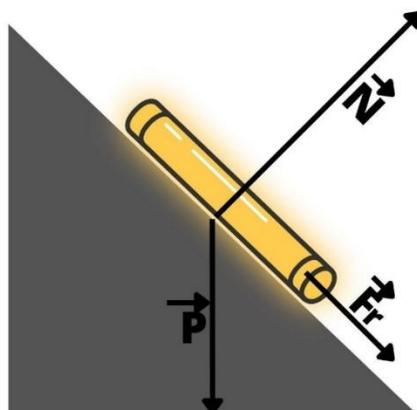
Utilizando as partículas limpas e secas foram obtidos espectros de luminescência dos NBs tanto das partículas sintetizadas em 48 h, quanto de partículas sintetizadas previamente com um tempo de síntese menor, de 24 h. A sobreposição dos espectros resultantes se encontra na figura 1, que apresenta picos de emissão condizentes com a literatura para o  $\beta\text{-NaYF}_4$  [4,6].

É digno de nota que a resolução dos picos e a intensidade da emissão não aumentaram significativamente com o maior tempo de reação como foi previamente observado. Tempos maiores de reação normalmente levam a um aumento na cristalinidade das partículas, e conseqüentemente, na intensidade e resolução das bandas de emissão, mas apenas até um certo limite, delimitado por todas as condições reacionais e experimentais.



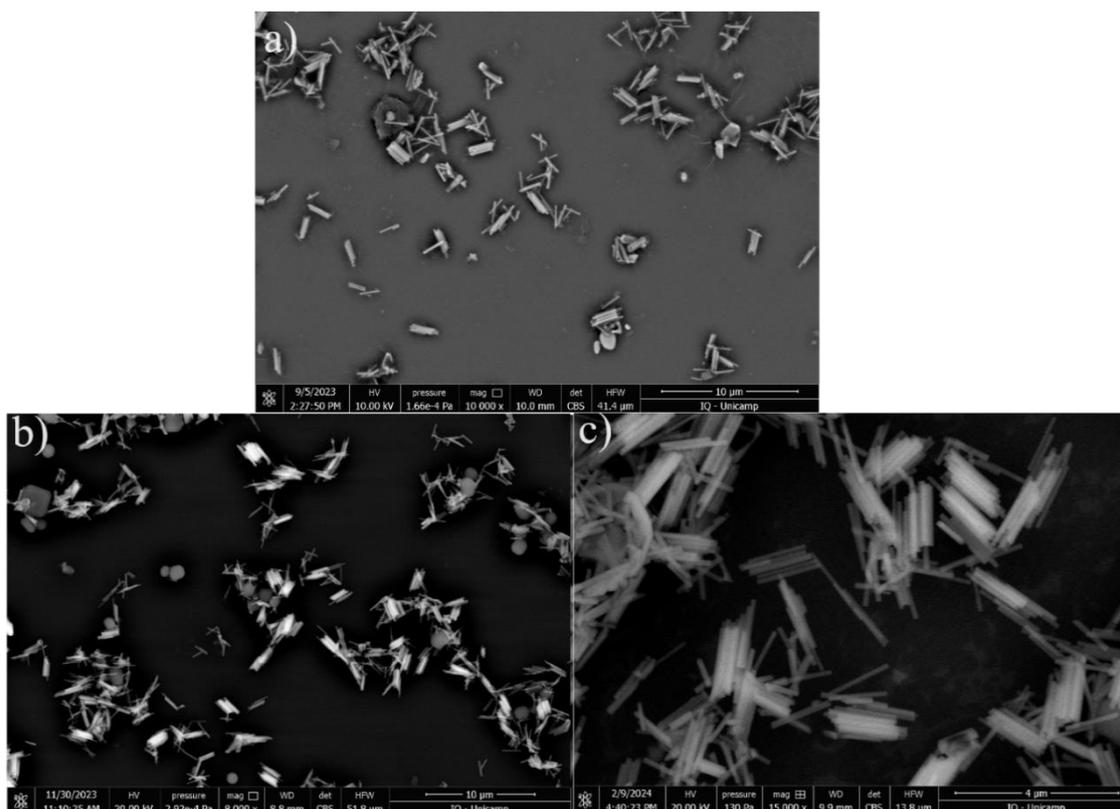
**Figura 1:** Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$ ) dos NBs sintetizados.

Em paralelo, foram realizados diversos experimentos para orientar os NBs, esses experimentos buscam orientar os NBs utilizando a gravidade e a alta razão de aspectos das mesmas e um fluxo lento de uma gota ao longo de uma superfície inclinada. Essa propriedade leva as partículas a naturalmente se orientarem ao longo de seu eixo maior quando sob ação da gravidade como mostra o esquema na figura 2. A outra força motriz desse processo é a capilaridade, à medida que o EG entre partículas evapora, é formada uma pressão no sentido de unir segmentos paralelos entre as partículas. Também é digno de nota que o EG foi escolhido como dispersante por ser um composto relativamente inerte e de alta viscosidade, o que impede as gotas da suspensão de escorrerem rapidamente, permitindo a orientação gradual das partículas.



**Figura 2.** Efeito da força peso em partículas anisotrópicas

Na vigência anterior do projeto, esse tipo de experimento demonstrou eficácia limitada, orientando grupos individuais e aglomerados de partículas, mas não a suspensão como todo, no mais, o tempo de evaporação do dispersante (~ 2 semanas) ser demasiadamente longo. Portanto, algumas modificações ao procedimento inicial foram feitas na tentativa de reduzir o tempo de evaporação sem reduzir o grau de orientação, e aumentar o grau de orientação de forma independente. A primeira tentativa foi utilizar a água desionizada como dispersante, a concentração baixa da dispersão (0,5 mg/mL), permite que as NPs se mantenham suspensas mesmo em água e isso reduz o tempo de evaporação do solvente para em torno de 24 h. Porém não foi possível observar uma orientação preferencial nas amostras suspensas em água, mesmo com um grande grupo de partículas muito próximas, enquanto a amostra em EG apresenta o resultado esperado. Outro aspecto explorado, foi o efeito da concentração da suspensão na qualidade da orientação, então foram preparadas suspensões das NPs nas concentrações de 1, 5 e 10 mg/mL. O esperado, é que o aumento da concentração reduza a distância entre partículas e aumente o efeito de ambas as forças atrativas na suspensão. E como podemos observar na figura 3, o aumento da concentração de fato aumenta o tamanho dos aglomerados orientados, mas não o suficiente para orientar todas as partículas.



**Figura 3.** Imagens de MEV das NPs após orientação nas concentrações de: a) 1 mg/mL, b) 5 mg/mL e, c) 10 mg/mL.

## CONCLUSÕES

O processo permitiu a produção de partículas de elevada anisotropia, com estrutura hexagonal e com emissões intensas de  $\text{Eu}^{3+}$  sob excitação no UV. Obteve-se, contudo, orientação apenas parcial dos

bastões em suspensão através da metodologia proposta (evaporação lenta em substrato inclinado). Porém é possível realizar metodologias diferentes para este fim, já que existem vários procedimentos listados na literatura com níveis variáveis de complexidade que podem ser realizados. A partir disso será possível observar a anisotropia de luminescência de grupos de NPs e monitoramento concomitante de propriedades termométricas e de anisotropia de luminescência.

## 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 NaYF<sub>4</sub> 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  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 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.