

ESTUDO DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTERFACIAL E MIGRAÇÃO DE ENERGIA EM NANOPARTÍCULAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS DE ÍONS LANTANÍDEOS

Palavras-Chave: LANTANÍDEOS, NANOPARTÍCULAS, LUMINESCÊNCIA, UPCONVERSION

Autores/as:

BRUNA FÁBIO FERREIRA DA SILVA [UNICAMP]

Prof./a Dr./a FERNANDO APARECIDO SIGOLI [UNICAMP]

INTRODUÇÃO:

A luminescência, fenômeno no qual a energia absorvida por um material é convertida em emissão de luz, é explorada em diversas áreas, da optoeletrônica à bioimagem. Materiais luminescentes eficientes e versáteis são altamente desejáveis para o desenvolvimento de novas tecnologias, e os sistemas dopados com íons lantanídeos (TR^{3+}) têm se destacado nesse cenário.¹ Esses sistemas exibem propriedades ópticas únicas, como bandas de emissão estreitas, longos tempos de vida do estado excitado e a capacidade de converter radiação de baixa energia em radiação de alta energia, um processo conhecido como conversão ascendente de energia (*upconversion*).^{2,3}

A *upconversion* desafia a tradicional lei de Stokes, que dita que a energia da luz emitida é sempre menor ou igual à energia da luz absorvida. Nesse processo, a emissão de luz ocorre em um comprimento de onda menor (mais energético) do que o da excitação, devido à absorção sequencial de dois ou mais fótons de menor energia.⁴ Diferentes mecanismos podem levar à *upconversion*, como o por transferência de energia (do inglês: *energy transfer upconversion* – ETU), que envolve a transferência de energia ressonante entre dois íons próximos, onde um íon (sensibilizador) absorve um fóton e transfere a energia para um íon vizinho (ativador), promovendo-o a um estado excitado de maior energia, do qual ocorre a emissão *upconversion*.⁵

A eficiência da luminescência é altamente dependente da interação dos íons luminescentes com a matriz hospedeira. Matrizes com alta energia de fônons de rede, como óxidos e sulfetos, podem levar à supressão da luminescência (*quenching*), diminuindo significativamente a eficiência do processo.⁶

Para evitar o *quenching* e aumentar a eficiência da luminescência, estruturas do tipo caroço-casca têm sido amplamente utilizadas.⁷ Nessa arquitetura, os íons luminescentes são incorporados em um caroço (*core*) e encapsulados por uma casca (*shell*) composta por um material com baixa energia de fônons. A casca atua como uma barreira física, protegendo os íons luminescentes de interações indesejadas com o ambiente e minimizando os processos de decaimento não radiativo.

A interface entre o caroço e a casca desempenha um papel fundamental na transferência de energia. A transferência de energia interfacial (IET) ocorre quando a energia de excitação migra do caroço para a casca, ou vice-versa, influenciando a eficiência da luminescência.⁸

A temperatura é outro fator crucial que afeta diretamente as propriedades luminescentes dos materiais. A energia térmica pode promover a ocupação de estados vibracionais, aumentando a probabilidade de decaimentos não radiativos, o que leva à diminuição da intensidade de luminescência com o aumento da temperatura.⁹ A dependência da luminescência com a temperatura pode ser explorada para o desenvolvimento de sensores térmicos. Materiais luminescentes com alta sensibilidade térmica permitem determinar a temperatura com precisão, abrindo caminho para aplicações em diversas áreas, como bioimagem e nanotecnologia.¹⁰

OBJETIVOS:

Estudar os fenômenos de transferência interfacial de energia e *upconversion* a partir da síntese de nanopartículas hierarquicamente estruturadas na fase cristalina hexagonal (β), tais como $\text{NaGd}_{0,50}\text{Yb}_{0,49}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4 @ \text{NaGd}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{F}_4$ e $\text{NaGd}_{0,50}\text{Yb}_{0,49}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4 @ \text{NaY}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{F}_4$.

METODOLOGIA:

Os nanossistemas $\text{NaGd}_{0,50}\text{Yb}_{0,49}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4 @ \text{NaGd}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{F}_4$ e $\text{NaGd}_{0,50}\text{Yb}_{0,49}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4 @ \text{NaY}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{F}_4$ foram sintetizados pelo método da decomposição térmica de precursores metálicos em solventes orgânicos de alto ponto de ebulição. A síntese em alta temperatura e a adição controlada dos reagentes permitiram obter nanopartículas com estrutura cristalina hexagonal (β), conhecida por favorecer a luminescência. Após a síntese, as nanopartículas foram submetidas a um processo de lavagem com controle rigoroso do pH para garantir a manutenção da estrutura cristalina hexagonal.

CARACTERIZAÇÃO:

As propriedades ópticas dos nanossistemas foram investigadas por espectroscopia de fotoluminescência, utilizando um espectrofluorímetro Horiba FL3-22-iHR-320. Os espectros de excitação e emissão foram obtidos em diferentes comprimentos de onda, monitorando as transições eletrônicas características dos íons lantanídeos presentes.

Para investigar o processo de *upconversion*, as amostras foram excitadas com um laser de 980 nm e os espectros de emissão foram coletados em função da potência do laser. A dependência da intensidade de emissão com a potência de excitação forneceu informações sobre o número de fótons envolvidos no processo de *upconversion*.

O efeito da temperatura na luminescência foi estudado utilizando um criostato acoplado ao espectrofluorímetro. Os espectros de emissão foram coletados em diferentes temperaturas, variando de 20 K a 320 K, permitindo avaliar o potencial dos nanossistemas como sensores térmicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Primeiramente, para as análises das amostras de nanopartículas no espectrofluorímetro, foi necessário realizar os espectros de excitação para observar os picos de maiores intensidades, tais quais foram utilizados para excitação nos espectros de emissão das amostras. Tais espectros foram obtidos monitorando a banda de emissão do Eu(III) em 615 nm, onde ocorre a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Tendo em vista a composição desses nanossistemas, o íon Gd(III) atua como íon sensibilizador, enquanto o Eu(III) atua como íon ativador, emitindo a radiação.

Para a amostra $\text{NaGd}_{0,50}\text{Yb}_{0,49}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4 @ \text{NaGd}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{F}_4$ *capped* e *uncapped*, os picos de excitação mais intensos foram 393 nm e 271 nm e 394 nm e 272 nm, respectivamente. Para a amostra $\text{NaGd}_{0,50}\text{Yb}_{0,49}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4 @ \text{NaY}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{F}_4$, tanto *capped* quanto *uncapped*, os picos foram 394 nm e 272 nm. A **Figura A** mostra os espectros de emissão da amostra $\text{NaGd}_{0,50}\text{Yb}_{0,49}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4 @ \text{NaGd}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{F}_4$.

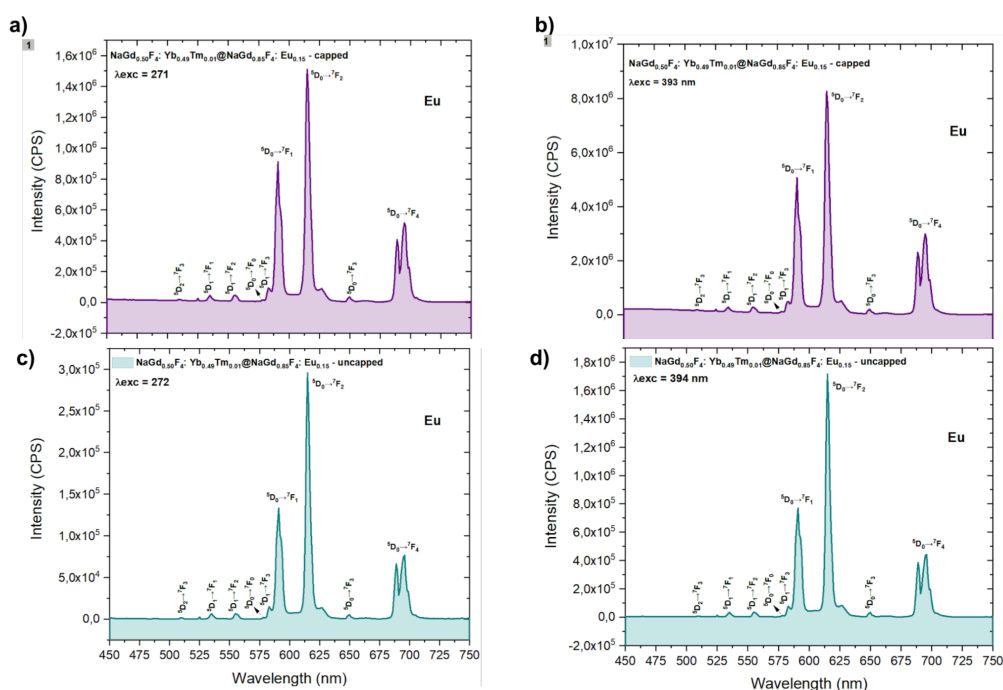


Figura A: Espectro de emissão da nanopartícula $\text{NaGd}_{0,50}\text{Yb}_{0,49}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4 @ \text{NaGd}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{F}_4$ a) *capped* com excitação em 271 nm, b) *capped* com excitação em 393 nm, c) *uncapped* com excitação em 272 nm e d) *uncapped* com excitação em 394 nm, monitorando as transições ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ do Eu(III) e ${}^6I_{J \leftarrow 8}S_{7/2}$ do Gd(III).

Nos espectros de emissão apresentados, são observadas as bandas atribuídas as transições do íon Eu(III) a partir do nível emissor 5D_J , onde $J = 0, 1$ ou 2 , para os níveis 7F_J , onde $J = 0, 1, 2, 3$ ou 4 . As emissões dos estados ${}^5D_{J1}$ e 5D_2 (possuem maior energia) são relatadas devido à matriz NaTRF_4 , que possui baixa energia de fônon.^{11,12} A banda atribuída a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ também pode ser observada nos espectros, indicando ambientes de simetria C_n , C_{nv} e C_s .¹³

Espectros de upconversion à temperatura ambiente

A Lei de Potência foi realizada a fim de analisar a luminescência das amostras em decorrência da densidade de potência proveniente do laser de excitação (980 nm). Para interpretar a

luminescência das amostras usando tal lei, é necessário analisar o número n (número de fótons absorvidos), obtido a partir da inclinação (*slope*) da reta no gráfico de intensidade integrada por densidade de potência. A **Figura B** mostra o espectro de emissão e os números de fótons para as transições do Európio, de 500 a 635 nm.

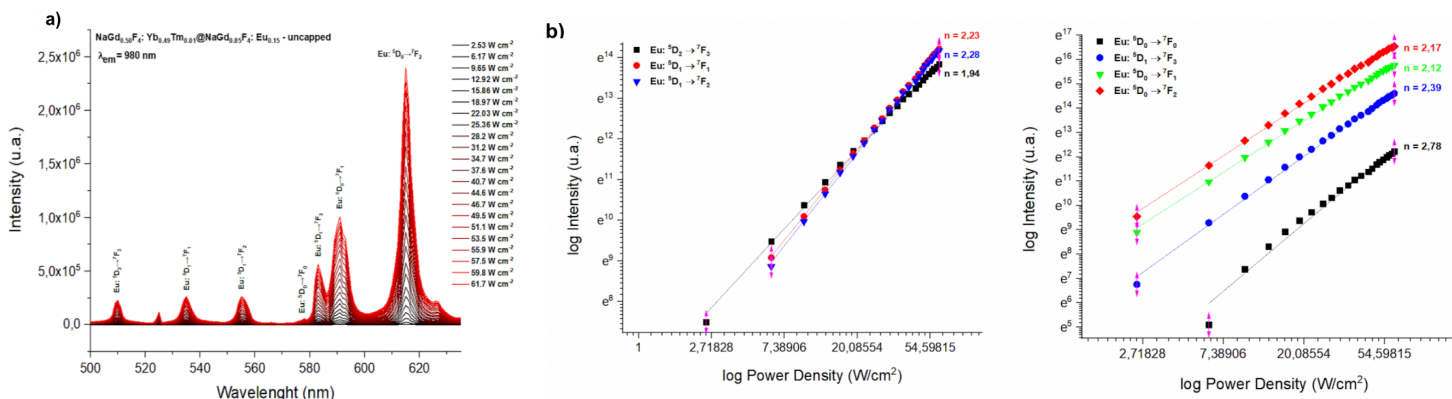


Figura B: a) Espectro de emissão das nanopartículas $\text{NaGd}_{0,50}\text{Yb}_{0,49}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4@\text{NaGd}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{F}_4$ b) Gráficos log (intensidade de emissão) vs. log (densidade de potência), com identificação do número de fótons absorvidos nas transições.

As intensidades de todas as bandas de emissão aumentam conforme a densidade de potência do laser aumenta. Essas figuras indicam que a quantidade de fótons absorvidos pela amostra depende da densidade de potência do laser de excitação. Maiores densidades de potência podem aumentar a absorção de fótons, mas também podem levar a um ponto de saturação.¹⁴ Quando $n=2$ ou mais, isso indica que ocorre o fenômeno de *upconversion*, onde dois ou mais fótons de excitação são absorvidos para produzir um fóton de emissão de maior energia.

Espectros de emissão e excitação em função da temperatura

Os nanossistemas foram analisados para o estudo do efeito da temperatura na luminescência, a fim de avaliar seus potenciais como sondas ópticas de temperatura. As amostras foram submetidas a uma variação de temperatura de 20 K a 320 K, como mostrado na **Figura C**.

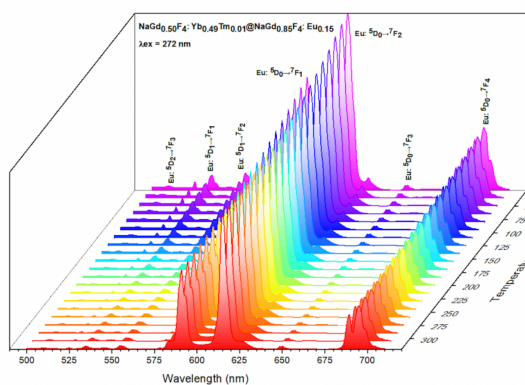


Figura C: Espectro de emissão da amostra $\text{NaGd}_{0,50}\text{Yb}_{0,49}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4@\text{NaGd}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{F}_4$ uncapped em função da temperatura.

Os efeitos da temperatura na luminescência das amostras podem ser observados pelos espectros, quando comparados com os dados obtidos à temperatura ambiente, uma vez que temperaturas mais baixas ocasionam menores perdas de energia por decaimentos não radiativos, enquanto que temperaturas mais altas essas perdas de energia são maiores. Além disso, a temperatura pode influenciar nos sítios em que o íon Európio se encontra na nanopartícula, podendo migrar da casca para o caroço ou vice-versa.¹⁵

As intensidades são bem maiores em temperaturas mais baixas, justamente por conta da menor perda de energia por decaimentos não-radiativos, e também pela redistribuição dos elétrons entre os níveis de energia.¹⁶

CONCLUSÕES:

Com base nos dados obtidos ao longo do projeto de iniciação científica, foi possível analisar detalhadamente as características e propriedades espectroscópicas das amostras, além de investigar o efeito da composição iônica na migração interfacial de energia. Cada análise realizada, incluindo DRX, FTIR e espectrofluorímetro, proporcionou insights distintos sobre os nanossistemas sintetizados.

Adicionalmente, ao utilizar o criostato acoplado ao espectrofluorímetro, foi possível evidenciar e estudar os efeitos da temperatura, comparando-os com os dados obtidos em temperatura ambiente. É importante destacar que medidas de luminescência são amplamente empregadas tanto em pesquisas acadêmicas quanto no desenvolvimento de projetos industriais, sendo, portanto, de extrema relevância para áreas como química, bioquímica, bioinorgânica, física, entre outras.

BIBLIOGRAFIA

1. Blasse, G.; Grabmaier, B. C. **Luminescent Materials**. (Springer-Verlag:Berlin, 1994).
2. Wang, F. & Liu, X. **Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals**. Chem. Soc. Rev. 38, 976 (2009).
3. Mai, H. et al. **High-Quality Sodium Rare-Earth Fluoride Nanocrystals: Controlled Synthesis and Optical Properties**. J. Am. Chem. Soc. 128, 6426–6436 (2006).
4. BALDA, R.; FERNÁNDEZ, J.; FERRARI, M. **Preface: Photoluminescence in rare earths: Photonic materials and devices**. Optical Materials, v. 41, 2015.
5. W.G.J.H.M. van Sark, A. Meijerink, R.E.I. Schropp, “**Solar spectrum conversion for photovoltaics using nanoparticles**”.
6. Wang, F.; Banerjee, D.; Liu, Y.; Chen, X.; Liu, X. Analyst 2010, 135, 1839.
7. Renero-Lecuna, C.; Martín-Rodríguez, R.; Valiente, R.; González, J.; Rodríguez, F.; Krämer, K. W.; Güdel, H. U. **Chemistry of Materials** 2011, 23, 3442.
8. DeLuca, J. A. **An Introduction to Luminescence in Inorganic Solids**. Journal of Chemical Education. 57 (1980).
9. D. L. Dexter, J. Chem. Phys. 1953, 21, 836.
10. ZHOU, Bo; TAO, Lili; CHAI, Yang; LAU, Shu Ping; ZHANG, Qinyuan; TSANG, Yuen Hong. **Constructing Interfacial Energy Transfer for Photon Up- and DownConversion from Lanthanides in a Core–Shell Nanostructure**. Wiley Online Library, p. 1–4. 2016.
11. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, 1994. ; M.K. Hossain, M.I. Khan, A. El- Denglawey, **A review on biomedical applications, prospects, and challenges of rare earth oxides**, Appl. Mater. Today. 24 (2021) 101104. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101104>;
12. D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, L. Liu, X. Chen, **Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped NaYF₄ crystals**, Angew. Chemie - Int. Ed. 52 (2013) 1128–1133. <https://doi.org/10.1002/anie.201208218>.
13. Binnemans, K. **Interpretation of europium (III) spectra**. Coord. Chem. Rev. 295, 1–45 (2015).
14. Pollnau, M.; Gamelin, D. R.; Lüthi, S. R.; Güdel, H. U.; Hählen, M. P. **Power Dependence of Upconversion Luminescence in Lanthanide and TransitionMetal-Ion Systems**. Physical Review B 2000, 61 (5), 3337–3346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.3337>.
15. SHI, Rui; MARTINEZ, Eduardo D.; BRITES, Carlos D. S.; CARLOS, Luis D. **Therma enhancement of upconversion emission in nanocrystals: a comprehensive summary**. Physical Chemistry Chemical Physics, [S. I.], p. 6-20, 16 nov. 2020.
16. X.D. Wang, O.S. Wolfbeis, R.J. Meier, **Luminescent probes and sensors for temperature**, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 7834–7869. <https://doi.org/10.1039/c3cs60102a>.