

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA DE OXISSULFETOS DE LANTANÍDEOS VIA MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Palavras-Chave: ÍONS LANTANÍDEOS, NANOPARTÍCULAS, UPCONVERSION

Autores(as):

AMANDA A. ORTEGA, IQ – UNICAMP

SERGIO F. N. COELHO, IQ – UNICAMP

Prof. Dr. ITALO ODONE MAZALI, IQ - UNICAMP

Prof. Dr. FERNANDO A. SIGOLI (orientador), IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Os oxissulfetos de gadolínio se destacam por suas excelentes características como matriz hospedeira de íons lantanídeos e são promissores para aplicações em dispositivos optoeletrônicos devido à sua capacidade de emitir luz sob excitação¹. Quando dopados com íons como Yb^{3+} , Er^{3+} apresentam luminescência por conversão ascendente (upconversion) quando excitados por uma fonte de energia na região do infravermelho². Esse fenômeno ocorre por meio da absorção sequencial de dois ou mais fótons de baixa energia, possibilitando a emissão de um fóton de maior energia, geralmente na região do visível³.

A síntese dessas nanopartículas por decomposição térmica tem se mostrado eficaz, permitindo um bom controle sobre o tamanho, morfologia e dispersão das partículas, além de favorecer a formação de fases cristalinas puras sob condições mais brandas. Diferentemente dos métodos convencionais, como a sinterização em altas temperaturas, que geralmente requerem temperaturas acima de 600 °C e atmosferas redutoras⁴.

O presente estudo visa explorar a síntese e caracterização de nanopartículas de oxissulfetos de lantanídeos, destacando a importância da decomposição térmica na obtenção de materiais com propriedades otimizadas. Para isso, foram sintetizadas nanopartículas de oxissulfetos de gadolínio dopado com íons érbio e itérbio com composição geral $(\text{Gd}_2(1-x-y)\text{Yb}_2x\text{Er}_2y\text{O}_2\text{S})$. A concentração de itérbio será mantida constante em 20% e será explorada a influência da concentração do íon érbio de 1, 2 e 4% em relação ao íon gadolínio, visando o aprimoramento desse sistema luminescente baseado no processo de conversão ascendente de

energia e buscando obter materiais com controle de tamanho, morfologia e propriedades ópticas adequadas a aplicações com este processo.

METODOLOGIA:

As nanopartículas de oxissulfetos de lantanídeos foram sintetizadas via decomposição térmica, utilizando precursores metálicos $[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ obtidos a partir da conversão dos óxidos de lantanídeos em hidroxicarbonatos, seguida de reação com ácido acético. A síntese foi conduzida em meio orgânico contendo ácido oleico, oleilamina e 1-octadeceno, sob atmosfera de argônio e aquecimento em sistema de refluxo, Figura 1. Após a reação, as nanopartículas foram precipitadas, purificadas com misturas etanol/ciclohexano e etanol/água, e secas em estufa. As amostras foram caracterizadas por FTIR, difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoluminescência.

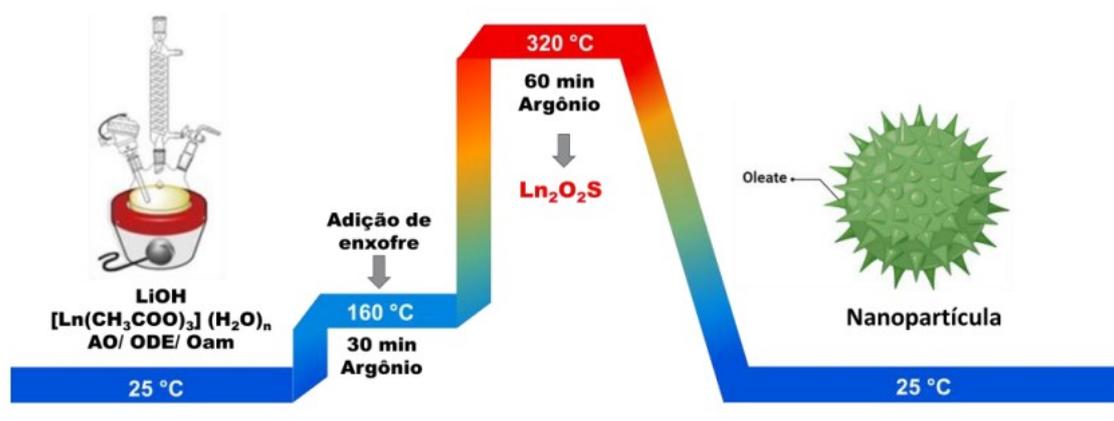


Figura 1. Perfil de programação da temperatura utilizada na síntese do sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O material luminescente foi obtido com sucesso pelo método de decomposição térmica apresentando a estrutura cristalina hexagonal desejada sem presença de impurezas como pode ser visto no difratograma de raios X, Figura 2A.

A presença de oleato nas nanopartículas é confirmada pela espectroscopia de FTIR. As bandas em 2918 e 2849 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos vibracionais de $-\text{CH}_2-$ e as bandas em 1546 e 1427 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo COO^- .

A Figura 2B mostra o espectro de emissão upconversion da nanopartícula de $\text{Gd}_{1.6}\text{Yb}_{0.36}\text{Er}_{0.04}\text{O}_2\text{S}$ obtida sob excitação de 980 nm . A amostra apresenta intensa emissão na região do verde e vermelho atribuída às transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ em 520 , 545 e 668 nm , respectivamente, relacionadas ao íon Er^{III} .

A lei de potência foi usada na tentativa de prever os possíveis mecanismos de transferências de energia existentes nas emissões upconversion. Os gráficos das intensidades integradas das emissões em relação à densidade de potência, mostram que as transições do Er^{III} $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ocorrem via absorção de dois fótons, concordando com o processo de transferência de energia upconversion (ETU). O comportamento dos decaimentos luminescentes do íon Er^{III} foram subsequentemente estudados. Todas as curvas medidas foram ajustadas por meio de uma função biexponencial com excitação de 980 nm e emissão em 520, 545 e 668 nm. Os tempos de vida para o material luminescente ficam em torno de 3 à 10 ns para as emissões em 520, 545 e 668 nm típicos para esse tipo de sistema.

Até o período atual, apenas a síntese da nanopartícula de $\text{Gd}_{1.6}\text{Yb}_{0.36}\text{Er}_{0.04}\text{O}_2\text{S}$ foi realizada e caracterizada. Futuramente, os resultados já obtidos serão comparados com outras nanopartículas de diferentes composições. Investigaremos a influência da concentração do íon érbio (1, 2 e 4%) em relação ao íon gadolínio, mantendo-se a concentração de itérbio constante em 20%.

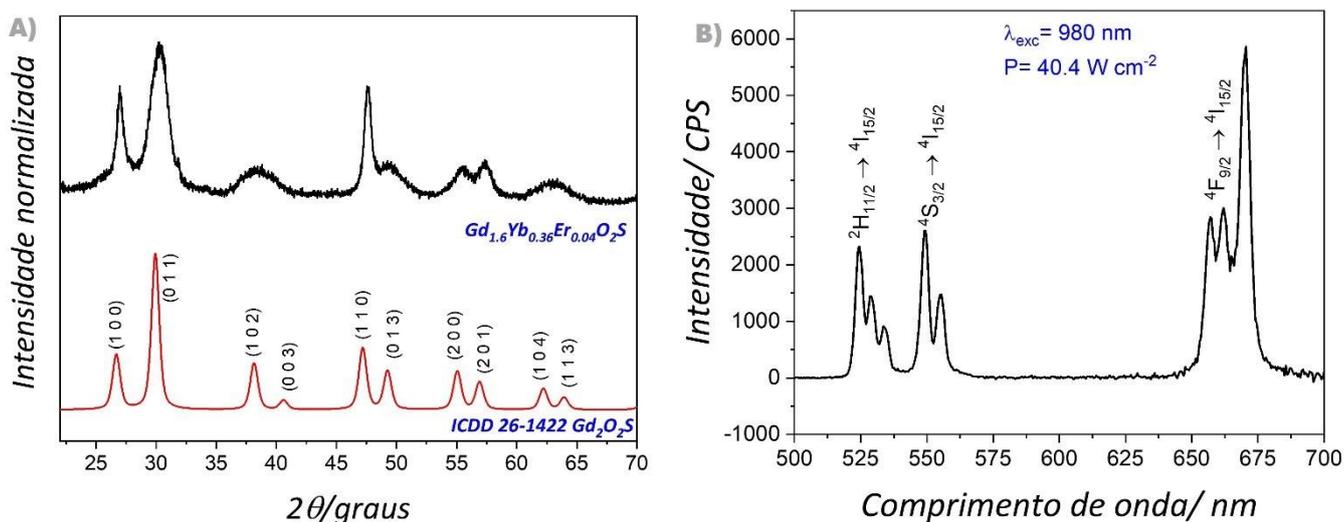


Figura 2. A) Padrões de difração de raios X (DRX) das nanopartículas comparados ao padrão de referência ICDD 26-1422, confirmando a formação da fase hexagonal desejada. B) Espectros de emissão das nanopartículas sob excitação com laser de 980 nm, revelando emissões na região do visível atribuídas ao processo de upconversion.

CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos até o momento demonstram o sucesso na síntese do material luminescente via método de decomposição térmica, apresentando estrutura cristalina desejada, hexagonal, livre de impurezas. Além disso, o material luminescente exibiu excelente emissão na região do visível atribuída ao íon Er^{3+} , com tempos de vida na ordem de milissegundos típicos para nanopartículas upconversion de oxissulfetos. Esses resultados demonstram que o método

de decomposição térmica foi eficaz na síntese de nanopartículas com estrutura caroço-casca, permitindo o controle da transferência de energia e otimização das propriedades ópticas.

BIBLIOGRAFIA:

- (1) Abdullah, H.; Gultom, N. S.; Kuo, D.-H. Indium Oxysulfide Nanosheet Photocatalyst for the Hexavalent Chromium Detoxification and Hydrogen Evolution Reaction. *J Mater Sci* **2017**, *52* (11), 6249–6264.
- (2) Angel-Olarte, C. del; Hernández-Adame, L.; Mendez-Blas, A.; Palestino, G. Eu³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Gadolinium Oxysulfide Upconverting Nanorods: Morphological, Physicochemical and Optical Evaluation. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *787*, 1032–1043.
- (3) Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 139–174.
- (4) Santelli, J.; Lepoix, C.; Lechevallier, S.; Martinez, C.; Calise, D.; Zou, Q.; Moyano, S.; Cussac, D.; Verelst, M.; Mauricot, R. Custom NIR Imaging of New Up-Conversion Multimodal Gadolinium Oxysulfide Nanoparticles. *Particle & Particle Systems Characterization* **2021**, *38* (4), 2000216.