Efeitos das distorções estruturais na luminescência de Eu^{3+} em nanopartículas de $TRVO_4$ de alta entropia (TR=Sc,Y,La,Gd,Yb,Lu)

Palavras-Chave: Terras raras, Luminescência, Sólidos de alta entropia

Autores:

Mário Henrique Germano, IQ – UNICAMP

Prof(º). Dr(º). Paulo Cesar de Sousa Filho, IQ - UNICAMP

1. INTRODUÇÃO

As terras raras compartilham propriedades químicas, como raios iônicos semelhantes e estado trivalente predominante (TR^{3+}),[1] facilitando sua substituição em estruturas cristalinas. Seus elétrons 4f, protegidos por orbitais 5s e 5p, promovem transições f-f estreitas e bem definidas, o que torna esses materiais atrativos para aplicações em termometria óptica.[2] Entre eles, os vanadatos de terras raras ($TRVO_4$) destacam-se pela luminescência característica dos lantanídeos e pela facilidade de formar nanocristais a baixas temperaturas (ex.: 25 °C). Essas partículas cristalizam-se em estrutura tetragonal ($I4_1/amd$), com o cátion em sítio de simetria D_{2d}. Estudos anteriores revelaram que as emissões do Eu^{3+} nesses sólidos indicam a presença de defeitos, distorções locais e o grau de ordem cristalina.[3,8,9] Além disso, materiais de alta entropia como $(Y,La,Gd,Lu,Yb)VO_4:Eu^{3+}$ mostraram maior distorção no ambiente do cátion, observada pelo desdobramento da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.[4] Assim, as emissões de Eu^{3+} são ferramentas úteis para estudar o impacto da complexidade estrutural nas distorções locais e nas propriedades ópticas, como rendimento quântico e sensibilidade térmica.

2. METODOLOGIA

<u>Síntese das nanopartículas de $TRVO4:Eu^{3+}$</u>

Todas as espécies de nanopartículas foram sintetizadas por co-precipitação. As sínteses foram iniciadas com a dissolução de 1 mmol de $NaVO_3$ em 25 mL de água Milli-Q, seguida, do preparo uma solução, cuja composição se encontra na **Tabela 1**, contendo 10 µmol de $Eu(NO_3)_3$ e 0,99 mmol divido igualmente para cada componente $TR(NO_3)_3$ em 25 mL de água Milli-Q. As soluções dos nitratos e do

Fórmula Química	$Y(NO_3)_3$	$Eu(NO_3)_3$	$Gd(NO_3)_3$ ($mol.L^{-1}$)	$Yb(NO_3)_3$	$La(NO_3)_3$
$(Y_{0,99}Eu_{0,01})VO_4$	0,0396	0,0004	0	0	0
$(Y_{0,495}Gd_{0,495}Eu_{0,01})VO_4$	0,0198	0,0004	0,0198	0	0
$(Y_{0,33}Gd_{0,33}Yb_{0,33}Eu_{0,01})VO_4$	0,0132	0,0004	0,0132	0,0132	0
$(Y_{0,2475}Gd_{0,2475}Yb_{0,2475}La_{0,2475}Eu_{0,01})VO_4$	0,0099	0,0004	0,0099	0,0099	0,0099

Tabela 1. *Fórmula química esperada dos produtos e concentração das terras raras TR^{3+} na solução dos precursores.*

vanadato de sódio foram então combinadas e mantidas sob agitação vigorosa por 48 h [5]. Posteriormente, a suspensão resultante foi transferida para um tubo Falcon e submetida a centrifugação a 8000 rpm por 30 min. O sobrenadante foi removido com o auxílio de uma micropipeta, e o precipitado foi redisperso em 50 mL de água Milli-Q, seguido de agitação em vortex na potência máxima e nova centrifugação. Esse procedimento foi repetido por mais quatro ciclos para a purificação do material. Por fim, uma última centrifugação foi realizada para remover o excesso de solvente, obtendo-se as nanopartículas dispersas em 10 mL de água Milli-Q. Metade da amostra foi mantida em suspensão para análises subsequentes, enquanto a outra metade foi submetida à secagem em dessecador para caracterizações em pó.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espalhamento Dinâmico de Luz

As amostras em suspensão de (Y, Eu)VO_4 e (Y, Gd, Eu)VO_4 foram diluídas em Milli-Q na proporção 0,01:1 (v/v) com adição de ácido poliacrílico como agente dispersante [6] e homogeneizadas num sonicador. As análises foram realizadas por DLS num Zetasizer Nano Malvern ZS-Zen 3600). Ambas as nanopartículas obtiveram polidispersividade (PdI) satisfatória (0,167 para (Y, Eu)VO4 e 0,148 para (Y, Gd, Eu)VO_4). O tamanho médio das nanopartículas de (Y, Eu)VO_4 foi de 67,14 nm, valor condizente com os dados previamente obtidos pelo grupo de pesquisa. [9] As nanopartículas de (Y, Gd, Eu)VO_4 apresentaram um tamanho médio de 112,4 nm, superior ao estimado, o que sugere uma outra síntese.

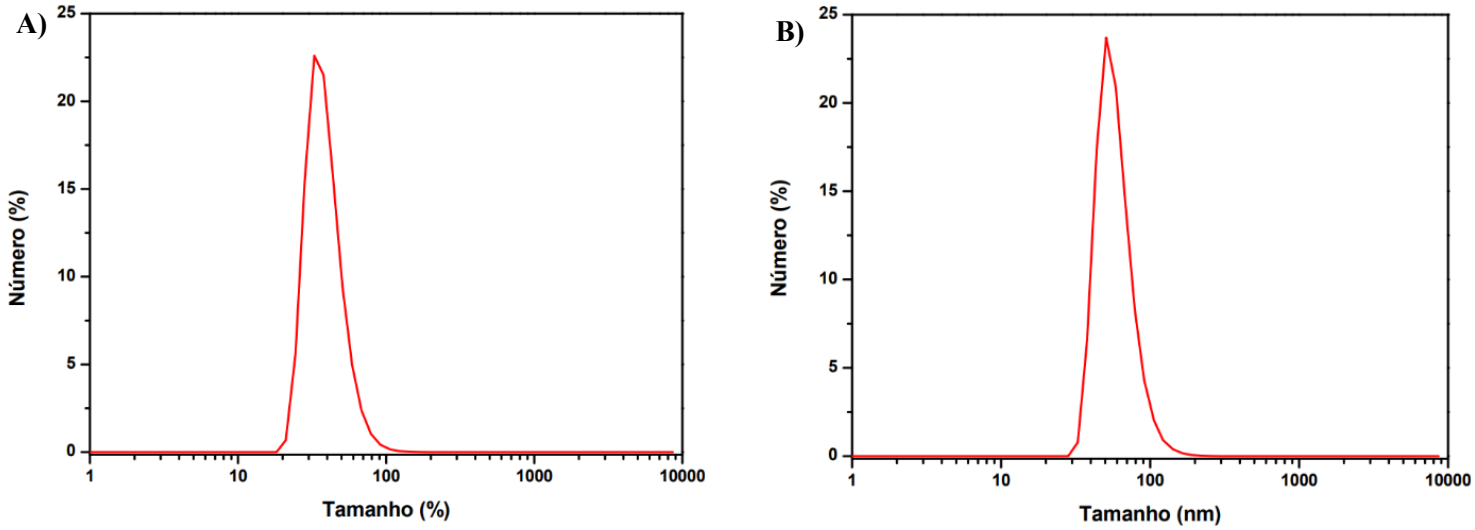

Figura 1. *Distribuições dos diâmetros hidrodinâmicos das nano partículas (Y, Eu)VO_4 (A) e (Y, Eu, Gd)VO_4 (B), ambas obtidas por DLS.*

3.2 Difratometria de Raios X

As estruturas cristalinas das nanopartículas (Y, Eu)VO_4 e (Y, Gd, Eu)VO_4 foram caracterizadas por DRX no equipamento D2-Phaser (Bruker) (IFGW – Unicamp). Os dados foram coletados na faixa de 10 a 80° sob radiação de Cu (λ = 0.15418 nm), com incrementos de 0,05° em intervalos de 0,4 s. Os picos do difratograma (**Figura 2**) são caracterísiticos da estrutura tetragonal de corpo centrado (D_{4h}^7, $I4_1/amd$), e estão em concordância com o ICSD. Isso sugere que todos os cátions foram incorporados numa única fase cristalina nos vanadatos.

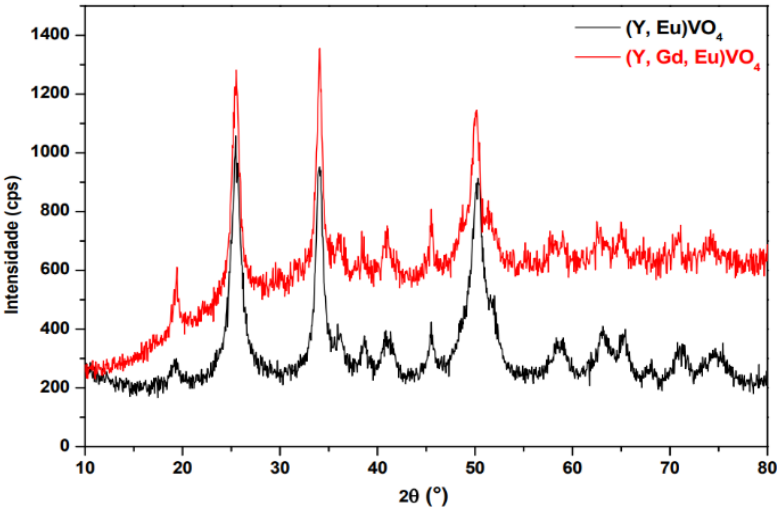

Figura 2. *Difratogramas das nanopartículas (Y, Eu)VO_4 (preto) e (Y, Gd, Eu)VO_4 (vermelho)*

3.3 Espectroscopia no Infravermelho

As amostras em pó foram analisadas em um espectrômetro FTIR Agilent Cary 630 por reflectância total atenuada (ATR) com resolução de 2 cm^{-1} (**Figura 3**).

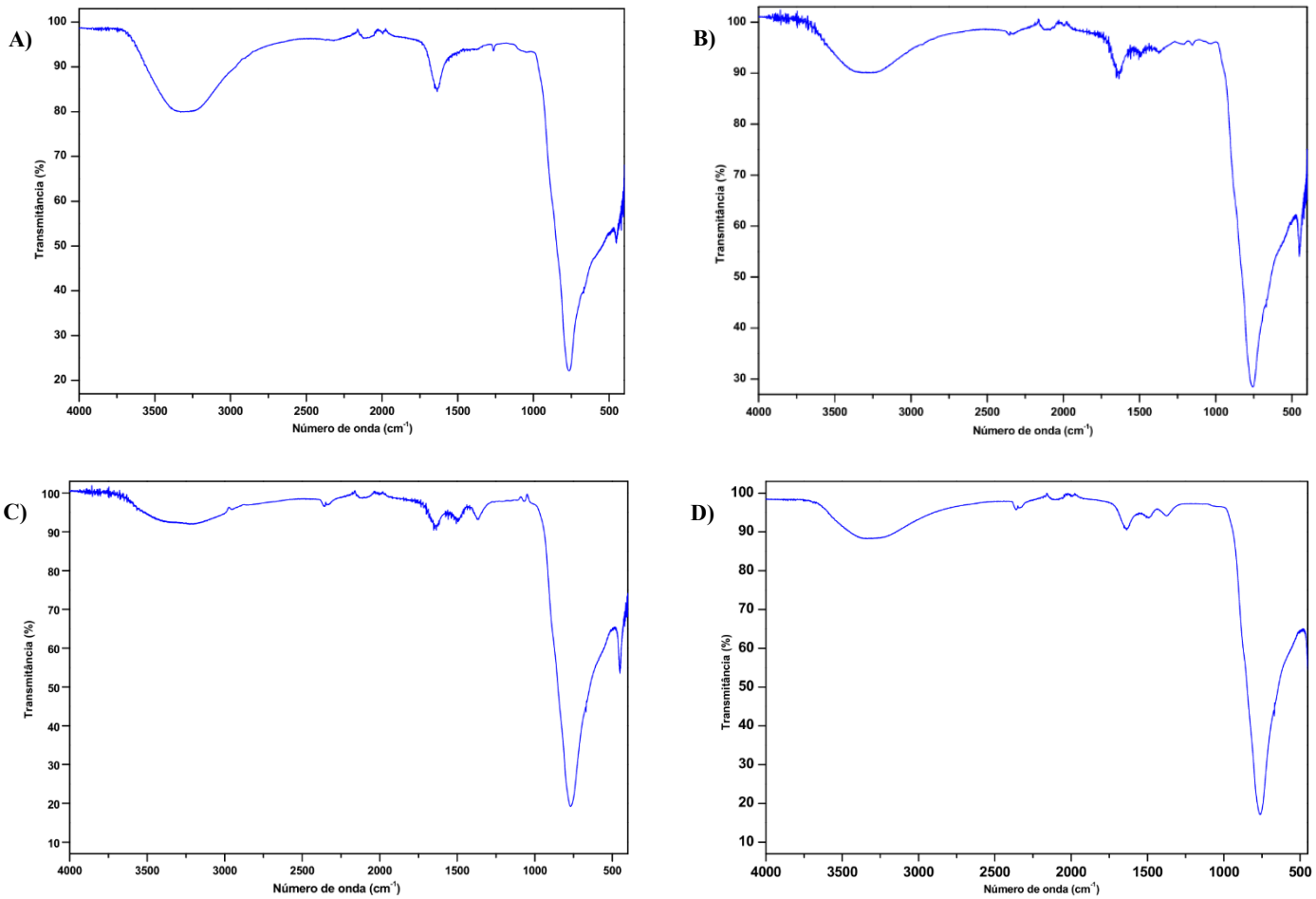

Figura 3. *Espectros no IR das nanopartículas (Y, Eu)VO_4* ***(A)****, (Y, Gd, Eu)VO_4* ***(B)****, (Y, Gd, Yb, Eu)VO_4* ***(C)*** *e (Y, Gd, Yb, La, Eu)VO_4* ***(D)****, todas obtidas por FTIR-ATR.*

Observa-se, nos 4 espectros, um pico pronunciado por volta de 750 cm^{-1}, frequência referente ao estiramento assimétrico característico da ligação V-O no grupo VO_4^{3-}.[8] Infere-se, então, que a conversão dos precursores em $TRVO_4$ de fato aconteceu. Os picos presentes em torno de 1650 cm^{-1} nos 4 espectros e na faixa de 3000 a 3500 cm^{-1} são relativos, respectivamente, à deformação e ao estiramento das moléculas de água nas nanopartículas que foram sintetizadas em meio aquoso.[9]

4. CONCLUSÕES

Com base nas caracterizações estruturais realizadas até o momento, foi possível confirmar a síntese bem-sucedida dos vanadatos, uma vez que os resultados obtidos foram consistentes com as características esperadas para esse tipo de composto. Até a data da apresentação no congresso, ainda está prevista a síntese de (Y, Gd, Yb, La, Eu)VO_4 e suas caracterizações subsequentes, bem como análises adicionais das demais partículas, incluindo DLS e DRX para as nanopartículas (Y, Gd, Yb, Eu)VO_4 e (Y, Gd, Yb, La, Eu)VO_4, espectroscopia Raman e termogravimetria (TGA). A microscopia eletrônica de transmissão (TEM), aliada à espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), será utilizada para avaliar a homogeneidade na distribuição dos elementos constituintes e como essa distribuição evolui após tratamentos térmicos. Além disso, serão investigados os perfis de emissão e excitação, bem como a resposta luminosa das nanopartículas em função da temperatura, por meio de espectroscopia de luminescência com excitação na região do ultravioleta (280 nm).

5. BIBLIOGRAFIA

[1] P.C. de Sousa Filho et al.; Quim. Nova, 2019, 42, 1208-1224. Terras Raras: Tabela Periódica, Descobrimento e Exploração no Brasil.

[2] F.A. Sigoli, A.G. Bispo Jr., P.C. de Sousa Filho, Lantanídeos: Química, Luminescência e Aplicações; Editora Átomo: Campinas, 2022.

[3] G. Guida et al.; Nanoscale 2021, 13, 4931-4945. Tuning morphology, surface, and nanocrystallinity of rare earth vanadates by one-pot colloidal conversion of hydroxycarbonates.

[4] Yang, L.; Li, G.; Hu, W.; Zhao, M.; Sun, L.; Zheng, J.; Yan, T.; Li, L. Control Over the Crystallinity and Defect Chemistry of YVO 4 Nanocrystals for Optimum Photocatalytic Property. Eur J Inorg Chem 2011, 2011 (14), 2211–2220.

[5] Neouze, M.-A.; Freitas, A. P.; Ramamoorthy, R.-K.; Mohammedi, R.; Larquet, E.; Tusseau-Nenez, S.; Carrière, D.; Gacoin, T. Toward a Chemical Control of Colloidal YVO 4 Nanoparticles Microstructure. Langmuir 2020, 36 (31), 9124–9131.

[6] De Sousa Filho, P. C.; Alain, J.; Leménager, G.; Larquet, E.; Fick, J.; Osvaldo, A. S.; Gacoin, T. Colloidal Rare Earth Vanadate Single Crystalline Particles as Ratiometric Luminescent Thermometers. Journal of Physical Chemistry C 2019, 123 (4), 2441–2450.

[7] Wang, F.; Yu, L.; Zhu, Y.; Zhu, Z.; Meng, X.; Lv, Y.; Peng, S.; Yang, L. Defect Control and Optical Performance of Yttrium Orthovanadate Nanocrystals via a Facile pH Sensitive Synthesis. Journal of Alloys and Compounds 2023, 968, 172259.

[8] – D.V.N. dos Santos. Structural and Luminescent Properties of Rare Earth-Based High-Entropy Vanadates. Dissertação de Mestrado. IQ/Unicamp, 2024.

[9] – R. V. Perrella et al.; Cryst. Growth Des. 2023, 23, 5389–5396. Simple Postsynthesis Thermal Treatment toward High Luminescence Performance of Rare Earth Vanadate Nanoparticles.