

Título em Português:

Síntese, caracterização e otimização de nanopartículas luminescentes dopadas com íons lantanídeos para uso em plataformas multifuncionais

Título em Inglês:

synthesis, characterization and optimization of lanthanide ion doped luminescent nanoparticles for use in multifunctional platforms

Autor:

Letícia Cerqueira Vasconcelos

Instituição:

Universidade de São Paulo

Unidade:

Instituto de Física de São Carlos

Orientador:

Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez

Área de Pesquisa / SubÁrea: Física Atômica e Molecular

Agência Financiadora:

CNPq - PIBIC

Síntese, caracterização e otimização de nanopartículas luminescentes dopadas com íons lantanídeos para uso em plataformas multifuncionais

Letícia Cerqueira Vasconcelos

Marylyn Setsuko Arai, Gabriel Vinícius Brambilla

Profa. Dra. Andréa Simone Stucchi de Camargo

Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo

leticiaivasconcelos@usp.br

Objetivos

Esse projeto se trata da continuação do projeto intitulado “*Nanopartículas luminescentes dopadas com íons lantanídeos para aplicação em sensores químicos e biológicos*” realizado anteriormente pela autora e teve como foco verificar alterações fotofísicas nas nanopartículas por conversão ascendente de energia (UCNPs) a partir da modificação dos componentes da matriz dessas nanopartículas (NPs). Além disso, também foram realizadas síntese, otimização e caracterização dos materiais baseados no teste de resposta termométrica óptica em NPs dopadas com Nd^{3+} . Em ambas NPs, se evidencia um grande potencial no campo de sensoriamento podendo ser aplicado em desde sensores biológicos até sensores de temperatura.¹ Essas aplicações estão sendo exploradas por outros trabalhos do grupo para o desenvolvimento e construção desses sensores.

Métodos e Procedimentos

As NPs foram preparadas com base em métodos de co-precipitação em temperatura elevada previamente reportados por Gnanasamandhan *et al.*² e por Wang *et al.*³ Diversas sínteses foram utilizadas para obter diferentes matrizes dopadas com diferentes íons. Anteriormente, foram sintetizadas UCNPs

de NaYF_4 e dando seguimento, UCNPs baseadas na matriz NaGdF_4 de fase hexagonal dopadas com os pares $20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ (GdEr-UCNP) e $25\%\text{Yb}^{3+}/0,3\%\text{Tm}^{3+}$ (GdTm-UCNP). Por último, foram sintetizadas NPs com matriz de NaYF_4 e desta vez, dopadas apenas com $5\%\text{Nd}^{3+}$ (YNd). Ao redor desse núcleo luminescente, foi sintetizada uma casca de matriz sem dopante para diminuir a probabilidade de perdas de energia de maneira não radiativa através da blindagem dos íons emissores com relação a defeitos de superfície. Para caracterização, foi utilizada a técnica de espectroscopia de fotoluminescência e um acessório controlador de temperatura para o teste de termometria óptica.

Resultados

As propriedades fotoluminescentes foram mantidas, como esperado. Para GdEr-UCNP, as emissões relativas as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ foram observadas com intensidade apreciável (figura 1). Da mesma maneira, para GdTm-UCNP, as transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ também foram observadas nas posições espectrais esperadas de acordo com a literatura (figura 2). Para as amostras YNd as transições $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ foram verificadas (figura 3) e o teste de termometria deixa evidente que houve uma pequena

alteração das intensidades com a mudança gradual de temperatura, porém, não de maneira significativa (figura 4). Para uma análise mais aprofundada, um estudo qualitativo detalhado ainda deve ser realizado.

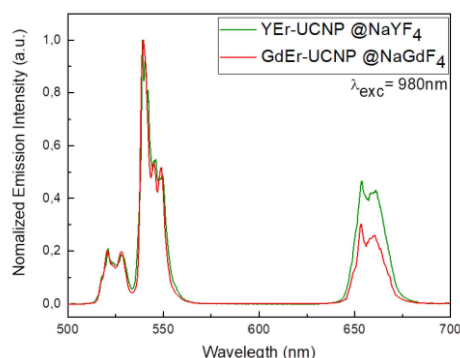


Figura 1: Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$) comparativo entre de YEr-UCNP @NaYF₄ e GdEr @NaGdF₄.

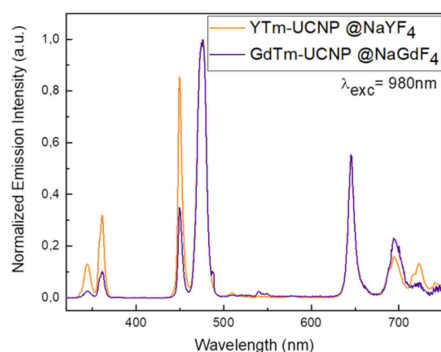


Figura 2: Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$) comparativo entre de YTm @NaYF₄ e GdTm @NaGdF₄.

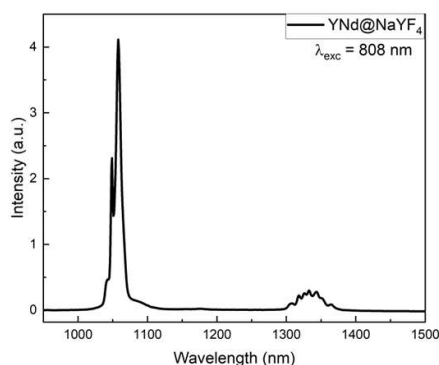


Figura 3: Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 808 \text{ nm}$) YNd @NaYF₄.

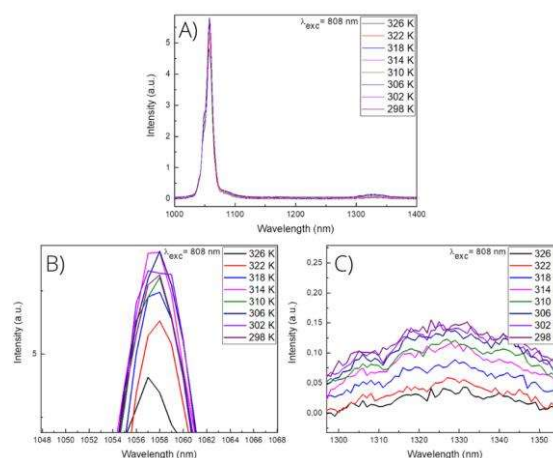


Figura 4: A) Teste de termometria óptica ($\lambda_{exc} = 808 \text{ nm}$) em amostra de YNd@NaYF₄; Destaque no pico de emissão próximo a B) 1059 nm e C) 1330 nm.

Conclusões

Pôde-se verificar a manutenção das propriedades fotoluminescentes com a substituição do Y^{3+} pelo Gd^{3+} nas UCNP's com ambas composições de íons dopantes. Esse resultado indica que as UCNP's com matriz NaGdF₄ podem ser utilizadas para substituir as UCNP's com matriz NaYF₄ nas aplicações propostas e também nas já realizadas no grupo. Para as NPs formadas com matriz de NaYF₄ e dopadas com 5%Nd³⁺ também foram obtidos resultados de fotoluminescência coerentes com a literatura. Por sua vez, os testes de termometria óptica, são promissores, mas ainda não conclusivos. A análise quantitativa das intensidades de emissão para cada temperatura está sendo realizada no projeto de mestrado da autora.

Referências Bibliográficas

- [1] Arai, M. S. & de Camargo, A. S. S.. *Nanoscale Adv.* **3**, 5135–5165 (2021).
- [2] Gnanasammandhan, M. K., Idris, N. M., Bansal, A., Huang, K. & Zhang, Y. *Nat. Protoc.* **11**, 688–713 (2016).
- [3] Wang, F., Deng, R. & Liu, X.. *Nat. Protoc.* **9**, 1634–1644 (2014).

Synthesis, characterization and optimization of lanthanide ion doped luminescent nanoparticles for use in multifunctional platforms

Letícia Cerqueira Vasconcelos

Marylyn Setsuko Arai, Gabriel Vinícius Brambilla

Profa. Dra. Andréa Simone Stucchi de Camargo

São Carlos Institute of Physics – University of São Paulo

leticiaivasconcelos@usp.br

Objectives

This work proposed the continuation of the project "Lanthanide doped luminescent nanoparticles for application in chemical and biological sensors," previously carried out by the author. The focus was to investigate photophysical changes in the upconversion nanoparticles (UCNPs) by modifying these nanoparticles (NPs) matrices components. Additionally, synthesis, optimization, and characterization were also performed using optical thermometry testing in NPs doped with Nd^{3+} . In both types of NPs, there is evident great potential in the field of sensing, with applications ranging from biological sensors to temperature sensors.¹ These applications are being explored by other research projects within the group for the development and construction of such sensors.

Materials and Methods

The NPs were prepared based on high-temperature co-precipitation methods previously reported by Gnanasammandhan et al.² and Wang et al.³ Several syntheses were carried out using different matrices and dopant ions. Previously, UCNPs were synthesized with a NaYF_4 matrix, and following that, they were synthesized using an inorganic NaGdF_4 hexagonal phase matrix doped with the pairs

$20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ (GdEr-UCNP) and $25\%\text{Yb}^{3+}/0.3\%\text{Tm}^{3+}$ (GdTm-UCNP). Lastly, NPs with a NaYF_4 matrix were synthesized, this time doped only with $5\%\text{Nd}^{3+}$ (YNd). Around this luminescent core, a matrix shell without a dopant was synthesized to reduce the probability of non-radiative energy losses by shielding the emitting ions from surface defects. For characterization, photoluminescence spectroscopy was used, along with a temperature control accessory for optical thermometry testing.

Results

The photoluminescent properties observed were maintained as expected. For GdEr-UCNP, the transitions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ occurred at the desired positions (figure 1). Similarly, for GdTm-UCNP, the transitions $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ and $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ are also present at the expected positions according to the literature (figure 2). For YNd, the transitions $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ and $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ were observed (figure 3), and the optical thermometry test shows that there was a slight change in intensities with the gradual change in temperature, but not significantly (figure 4). For a more detailed qualitative analysis, further detailed studies should still be conducted.

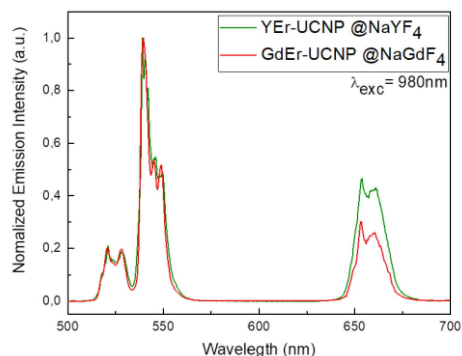


Figure 1: Comparative emission spectrum ($\lambda_{exc} = 980$ nm) between YEr-UCNP @NaYF₄ and GdEr @NaGdF₄.

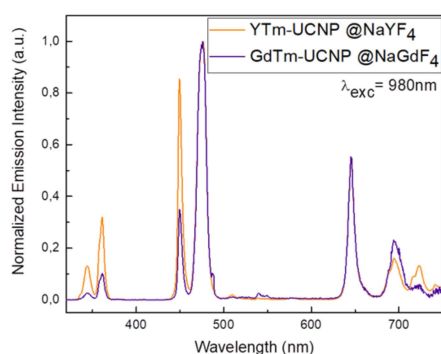


Figure 2: Comparative emission spectrum ($\lambda_{exc} = 980$ nm) between YTm @NaYF₄ and GdTm @NaGdF₄.

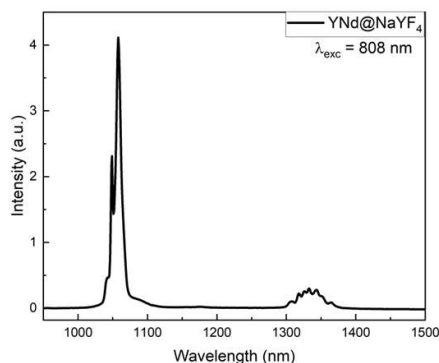


Figure 3: Emission spectrum ($\lambda_{exc} = 808$ nm) of YNd @NaYF₄.

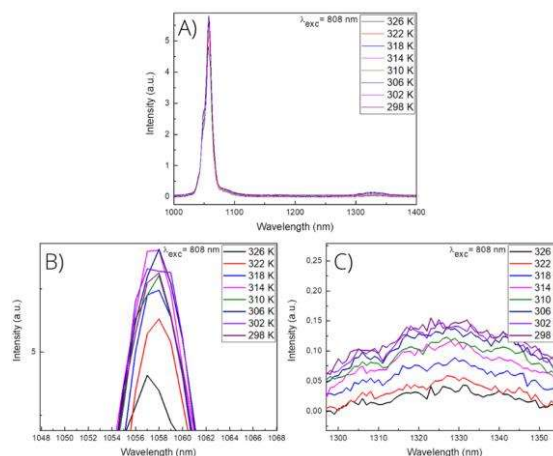


Figure 4: A) Optical thermometry test ($\lambda_{exc} = 808$ nm) of YNd@NaYF₄; Highlighted in the emission peak close to B) 1059 nm and C) 1330 nm.

Conclusions

The maintenance of photoluminescent properties was observed with the substitution of Y³⁺ by Gd³⁺ in UCNP with both dopant ion compositions. This result suggests that UCNP with a NaGdF₄ matrix can be used to replace UCNP with a NaYF₄ matrix in both the proposed and previously conducted applications within the group. The NPs formed with a NaYF₄ matrix and doped with 5% Nd³⁺ also achieved photoluminescence results consistent with the literature. As for the optical thermometry tests, they are promising but not definitively conclusive yet. The quantitative analysis of emission intensities for each temperature is being conducted in the author's master's project.

References

- [1] Arai, M. S. & de Camargo, A. S. S. *Nanoscale Adv.* **3**, 5135–5165 (2021).
- [2] Gnanasammandhan, M. K., Idris, N. M., Bansal, A., Huang, K. & Zhang, Y. *Nat. Protoc.* **11**, 688–713 (2016).
- [3] Wang, F., Deng, R. & Liu, X. *Nat. Protoc.* **9**, 1634–1644 (2014).