

**Título em Português:** Nanopartículas luminescentes dopadas com íons lantanídeos para aplicação em sensores químicos e biológicos

**Título em Inglês:** Luminescent nanoparticles doped with lanthanide ions for application in chemical and biological sensors

**Autor:** Letícia Cerqueira Vasconcelos

**Instituição:** Universidade de São Paulo

**Unidade:** Instituto de Física de São Carlos

**Orientador:** Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez

**Área de Pesquisa / SubÁrea:** Física da Matéria Condensada

**Agência Financiadora:** CNPq - PIBIC

## Nanopartículas luminescentes dopadas com íons lantanídeos para aplicação em sensores químicos e biológicos

**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

leticiacvasconcelos@usp.br

### Objetivos

Este trabalho teve como foco verificar alterações nas propriedades luminescentes das nanopartículas por conversão ascendente de energia (UCNPs) a partir da modificação dos componentes da matriz dessas nanopartículas (NPs). As UCNPs, que são capazes de emitir luz com comprimento de onda menor do que o de excitação, têm sido utilizadas em um grande número de aplicações, mas é provavelmente no campo de sensoriamento que elas melhor evidenciam seu potencial.<sup>1</sup> Dessa maneira, os materiais obtidos serão aplicados em outros projetos do grupo para o desenvolvimento e construção de sensores de analitos biológicos e de temperatura.

### Métodos e Procedimentos

Todas as nanopartículas foram preparadas com base em métodos previamente reportados, como o método de coprecipitação em temperatura elevada proposto por Gnanasamandhan *et al.*<sup>2</sup> e por Wang *et al.*<sup>3</sup>. Diversas sínteses foram realizadas com diferentes matrizes e íons dopantes. Inicialmente, foram sintetizadas UCNPs compostas por uma matriz inorgânica de NaYF<sub>4</sub> de fase hexagonal dopadas com os pares 20%Yb<sup>3+</sup>/2%Er<sup>3+</sup> e 25%Yb<sup>3+</sup>/0,3% Tm<sup>3+</sup>. Em seguida, realizou-se a síntese com a matriz de NaGdF<sub>4</sub> e os mesmos pares de íons dopantes. Essa substituição foi feita já que o Gd<sup>3+</sup> é um íon menor, o que dificulta a difusão do flúor e produz NPs menores em comparação com de

Y<sup>3+</sup>. Por último, foram sintetizadas NPs com matrizes de NaYF<sub>4</sub> e NaGdF<sub>4</sub>, desta vez, dopadas apenas com 5% Nd<sup>3+</sup>. Ao redor desse núcleo luminescente, foi sintetizado um *shell* também de matriz sem dopante para prover uma blindagem dos íons emissores com relação a defeitos de superfície que podem aumentar a probabilidade de perdas de energia de maneira não radiativa. Para caracterização, foram utilizadas técnicas de espectroscopia de fotoluminescência, difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

### Resultados

Foi possível verificar a diminuição do diâmetro das UCNPs constituídas com matriz NaGdF<sub>4</sub> em aproximadamente 2 - 2,5x em comparação à UCNPs de NaYF<sub>4</sub>. As UCNPs com Y<sup>3+</sup> tinham cerca de 20 nm de diâmetro e as com Gd<sup>3+</sup> tem 8-11 nm como é possível observar nas figuras 1D) e 2D). Também se verificou a manutenção das propriedades de conversão ascendente de energia (UP) de maneira que os picos de emissão não foram deslocados e permaneceram com o mesmo comportamento com uma razão próxima entre os picos verificadas nas figuras 1A), 1B), 2A) e 2B). Além disso, a rede cristalina analisada a partir do DRX apresentaram o padrão esperado (figura 3). Os testes de termometria com as NPs dopadas com Nd<sup>3+</sup> não foram finalizados, porém tivemos resultados promissores nas caracterizações estruturais e de fotoluminescência dessas amostras (figura 4).

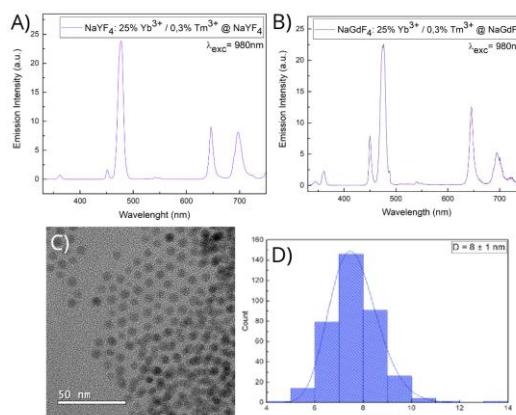


Figura 1: A) Espectro de emissão de  $\text{NaYF}_4$ : 25% $\text{Yb}^{3+}$  / 0,3% $\text{Tm}^{3+}$ . B) Espectro de emissão de  $\text{NaGdF}_4$ : 25% $\text{Yb}^{3+}$  / 0,3% $\text{Tm}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ . C) Imagem de MET da amostra de  $\text{NaGdF}_4$ : 25% $\text{Yb}^{3+}$  / 0,3% $\text{Tm}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ . D) Distribuição de diâmetro da amostra de  $\text{NaGdF}_4$ : 25% $\text{Yb}^{3+}$  / 0,3% $\text{Tm}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ .

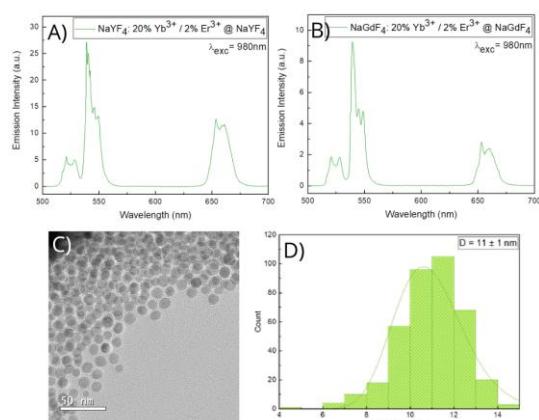


Figura 2: A) Espectro de emissão de  $\text{NaYF}_4$ : 20% $\text{Yb}^{3+}$  / 2%  
 $\text{Er}^{3+}$  @ $\text{NaYF}_4$ . B) Espectro de emissão de  $\text{NaGdF}_4$ :  
20% $\text{Yb}^{3+}$  / 2% $\text{Er}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ . C) Imagem de MET da  
amostra de  $\text{NaGdF}_4$ : 20% $\text{Yb}^{3+}$  / 2% $\text{Er}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ . D)  
Distribuição de diâmetro da amostra de  $\text{NaGdF}_4$ : 20% $\text{Yb}^{3+}$  /  
2% $\text{Er}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ .

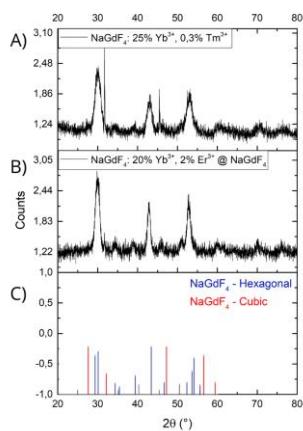


Figura 3: DRX comparativo entre amostras de A)  $\text{NaGdF}_4$ :  
25% $\text{Yb}^{3+}$ /0,3%  $\text{Tm}^{3+}$  B)  $\text{NaGdF}_4$ :20% $\text{Yb}^{3+}$ /2%  $\text{Er}^{3+}$ @ $\text{NaGdF}_4$   
C) padrão conhecido para as matrizes hexagonal e cúbica.

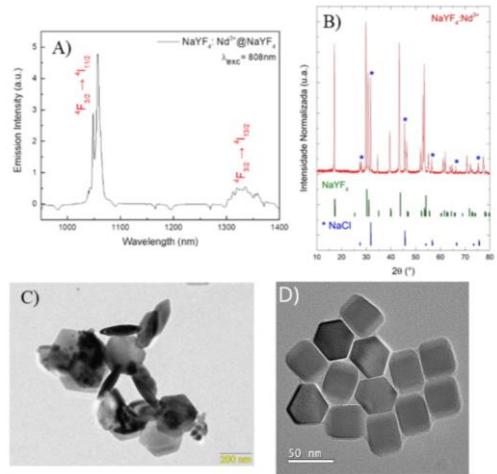


Figura 4: A) Espectro de emissão de  $\text{NaYF}_4$ : 5%Nd<sup>3+</sup> @ $\text{NaYF}_4$ . B) DRX comparativo de  $\text{NaYF}_4$ : 5%Nd<sup>3+</sup> @ $\text{NaYF}_4$  com a matriz hexagonal e NaCl. C) e D) Imagens de MET de diferentes amostras de  $\text{NaYF}_4$ : 5%Nd<sup>3+</sup> @ $\text{NaYF}_4$ .

## **Conclusões**

Foi possível obter NPs menores e otimizadas a partir da substituição do  $Y^{3+}$  pelo  $Gd^{3+}$  na matriz utilizada assegurada pela redução de aproximadamente 2 - 2,5x no diâmetro das amostras, além das outras propriedades que foram mantidas, como desejado. Os resultados indicam então, que as partículas são altamente luminescentes e estão prontas para utilização em outros projetos do grupo.

## **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)

## Lanthanide doped luminescent nanoparticles for application in chemical and biological sensors

Letícia Cerqueira Vasconcelos

Marylyn Setsuko Arai, Gabriel Vinícius Brambilla

Andréa Simone Stucchi de Camargo

São Carlos Institute of Physics – University of São Paulo

leticiacvasconcelos@usp.br

### Objectives

This work is focused on analyzing the luminescent properties of upconverting nanoparticles (UCNPs) when changing their composition. UCNPs, which are capable of emitting light with wavelength shorter than that of the excitation wavelength, have been used in a large number of applications, but it is probably in the sensing field that they best demonstrate their potential.<sup>1</sup> The optimized UCNPs support other projects in the groups as they are applied for the development and construction of biological sensors and temperature monitoring.

### Materials and Methods

All the nanoparticles were produced following the previously reported high temperature coprecipitation method proposed by Gnanasammandhan *et al.*<sup>2</sup> and Wang *et al.*<sup>3</sup> Several syntheses were carried out with different matrices and dopant ions. UCNPs composed of an inorganic matrix of hexagonal phase  $\text{NaYF}_4$  doped with the pairs 20% $\text{Yb}^{3+}$ /2% $\text{Er}^{3+}$  and 25% $\text{Yb}^{3+}$ /0,3% $\text{Tm}^{3+}$  were initially synthesized. Then, the synthesis was performed with the  $\text{NaGdF}_4$  matrix and the same pairs of dopant ions. This substitution was made since  $\text{Gd}^{3+}$  is a smaller ion which facilitates the fluorine diffusion and produces smaller NPs compared to those containing  $\text{Y}^{3+}$ . Both  $\text{NaYF}_4$  and  $\text{NaGdF}_4$  particles were also doped only 5%  $\text{Nd}^{3+}$ . Around this matrix core an inert matrix shell was synthesized to shield the emitting ions from surface defects that induce

non-radiative losses to the dopant ion. The produced nanocrystals were characterized using photoluminescence spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD) and transmission electronic microscopy (TEM).

### Results

It was possible to verify a decrease in the diameter of UCNPs constituted with  $\text{NaGdF}_4$  in approximately 2 - 2,5x compared to the UCNPs of  $\text{NaYF}_4$ . The  $\text{Y}^{3+}$  UCNPs had a diameter of about 20 nm and the  $\text{Gd}^{3+}$  UCNPs have 8-11 nm as can be seen in the Figures 1D) and 2D) It was also verified the maintenance of the energy upconversion (UC) properties so the emission peaks were not shifted verified in the Figures 1A), 1B), 2A) and 2B). Additionally, the crystal lattice was analyzed by XRD and showed the expected diffraction pattern (Figure 3). The thermometry tests with the NPs doped with  $\text{Nd}^{3+}$  were not finalized. However, we have promising results in the structural and photoluminescence characterization of these samples (Figure 4).

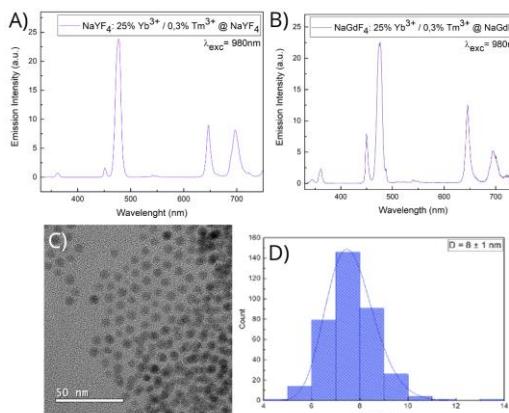


Figure 1: A) Emission spectrum of  $\text{NaYF}_4$ : 25%  $\text{Yb}^{3+}$  / 0,3%  $\text{Tm}^{3+}$ . B) Emission spectrum of  $\text{NaGdF}_4$ : 25%  $\text{Yb}^{3+}$  / 0,3%  $\text{Tm}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ . C) TEM image of the sample of  $\text{NaGdF}_4$ : 25%  $\text{Yb}^{3+}$  / 0,3%  $\text{Tm}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ . D) Diameter distribution of the sample of  $\text{NaGdF}_4$ : 25%  $\text{Yb}^{3+}$  / 0,3%  $\text{Tm}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ .

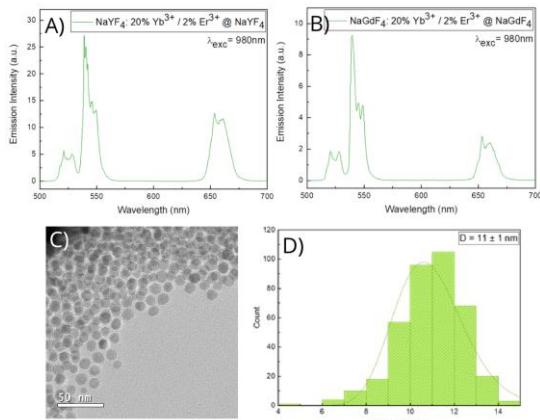


Figure 2: A) Emission spectrum of  $\text{NaYF}_4$ : 20%  $\text{Yb}^{3+}$  / 2%  $\text{Er}^{3+}$  @  $\text{NaYF}_4$ . B) Emission spectrum of  $\text{NaGdF}_4$ : 20%  $\text{Yb}^{3+}$  / 2%  $\text{Er}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ . C) TEM image of the sample of  $\text{NaGdF}_4$ : 20%  $\text{Yb}^{3+}$  / 2%  $\text{Er}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ . D) Diameter distribution of the sample of  $\text{NaGdF}_4$ : 20%  $\text{Yb}^{3+}$  / 2%  $\text{Er}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$ .

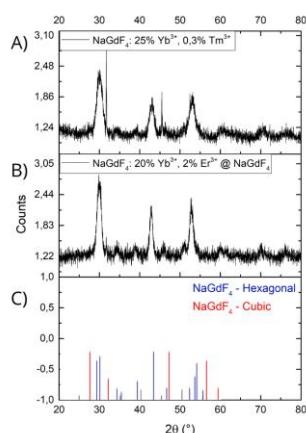


Figure 3: Comparative XRD between samples of A)  $\text{NaGdF}_4$ : 25%  $\text{Yb}^{3+}$  / 0,3%  $\text{Tm}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$  B)  $\text{NaGdF}_4$ : 20%  $\text{Yb}^{3+}$  / 2%  $\text{Er}^{3+}$  @  $\text{NaGdF}_4$  C) know pattern for hexagonal and cubic matrices.

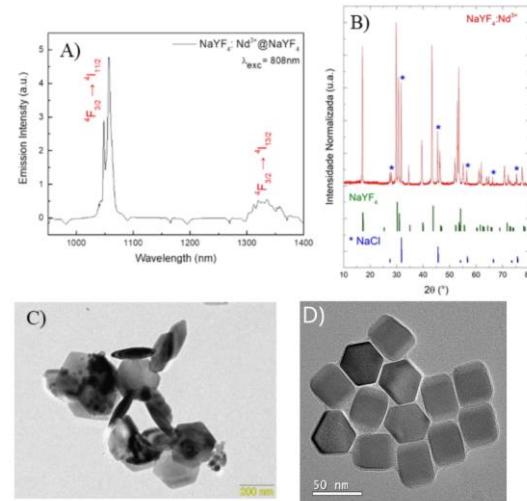


Figure 4: A) Emission spectrum of  $\text{NaYF}_4$ : 5%  $\text{Nd}^{3+}$  @  $\text{NaYF}_4$ . B) comparative XRD between  $\text{NaYF}_4$ : 5%  $\text{Nd}^{3+}$  @  $\text{NaYF}_4$ , hexagonal matrix and  $\text{NaCl}$ . C) e D) TEM images of different samples of de  $\text{NaYF}_4$ : 5%  $\text{Nd}^{3+}$  @  $\text{NaYF}_4$ .

## Conclusions

It is possible to obtain optimized, smaller NPs from the replacement of  $\text{Y}^{3+}$  by  $\text{Gd}^{3+}$  in the used matrix. That was proven by the diameter reduction of approximately 2 - 2,5x of the samples and also by other properties that were improved. The results indicate that the particles are highly luminescent and are ready to be used in other projects of the group.

## 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).