

Influência da Composição e Tratamento Térmico na Síntese de Nanocristais de NaYF₄ por Co-Precipitação

Tayná de Fatima Amorim da Silva e Sonia Licia Baldochi
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

INTRODUÇÃO

Recentemente, nanocristais (NCs) dopados com íons lantanídeos receberam uma grande atenção devido a sua aplicação em painéis de alta resolução, sistemas ópticos integrados, lasers de estado sólido e marcadores biológicos. Para aplicação eficiente destes materiais, é importante que os mesmos tenham alta eficiência quântica luminescente, a qual pode ser otimizada através da manipulação do tamanho do NCs, da concentração de íons de terras raras, da co-dopagem e da escolha do material hospedeiro [1].

O composto NaYF₄ é uma matriz hospedeira bastante eficiente para íons terras raras trivalentes como Yb/Er e Yb/Tm para sistemas de conversão ascendente, sendo amplamente investigado nos últimos anos na forma de nanocristais. Este fluoreto pode ser cristalizado em várias dimensões e formas tanto em sua fase cúbica como hexagonal, entretanto, a fase hexagonal mostra-se três vezes mais eficiente do que a fase cubica. Visamos na primeira etapa deste projeto investigar parâmetros de síntese de nanocristais (NCs) de NaYF₄ para obtenção da fase hexagonal.

OBJETIVO

Nossa proposta consiste em estudar o processo de preparação de nanocristais (NCs) de NaYF₄, pelo método de co-precipitação procurando caracterizar a influência da composição inicial (Na/Y) e do uso de bifluoreto de amônio (NH₄F.HF) no processo de síntese de nanopartículas de NaYF₄.

METODOLOGIA

O NaYF₄ foi preparado pelo método de co-precipitação. Os compostos utilizados foram: solução de YCl₃ preparada a partir da dissolução de Y₂O₃ em HCl; solução de NaF dissolvido em água destilada e como agente fluorinante a solução de NH₄F.HF em água destilada. As soluções aquecidas de NaF e NH₄F.HF foram adicionadas lentamente à solução de YCl₃ também sob aquecimento (~100°C) e agitação. Após a homogeneização o precipitado formado foi centrifugado e lavado por 5 vezes com água destilada. Em seguida o material foi submetido à secagem por aquecimento à ~40°C por mais de 24 horas. As síntese foram preparadas nas concentrações Na:Y de 3:1, 6:1, 9:1, 12:1. Amostras dos materiais obtidos foram submetidas à tratamento térmico a temperatura de 500°C, em reator fechado, sob fluxo de Argônio, com taxa de aquecimento de 1,5°C/mim e resfriamento inercial.

Medidas de difração de raios-X (DRX) para determinação das fases obtidas foram realizadas em um equipamento da Rigaku DMAXB. Os dados foram coletados a temperatura ambiente no intervalo 2θ de 10° a 100° com varredura em passos de 0.02°/10s.

Medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG) foram realizadas em equipamento Netzch, modelo STA 409 PC Luxx, sendo utilizadas taxas de aquecimento de 10°C/mim, fluxo de Argônio e cadinhos de Pt/Au5%.

RESULTADOS

Cristais de NaYF_4 cristalizam em duas diferentes fases cristalográficas: a fase α (cúbica) e a fase β (hexagonal) que é considerada termodinamicamente estável em relação aos ânions [2]. Tendo em vista ainda que relaxações não radioativas entre estados excitados são mais eficientes na fase α do que na fase β , para estudos de conversão ascendente nestes NCs dopados com íons terras raras a fase β é mais eficiente e, neste estudo, nosso objetivo.

A monitoração das fases obtidas por DRX mostrou a presença da fase α NaYF_4 (padrão ICSD 60257), em todas as amostras, exceto na amostra 3:1, onde não foi observada a formação de nenhuma fase cristalina (Fig.1). Na Amostra 12:1 observou-se também a formação de uma fase secundária, identificada como Y_2O_3 , provavelmente devido a não conversão total óxido-fluoreto no processo de síntese.

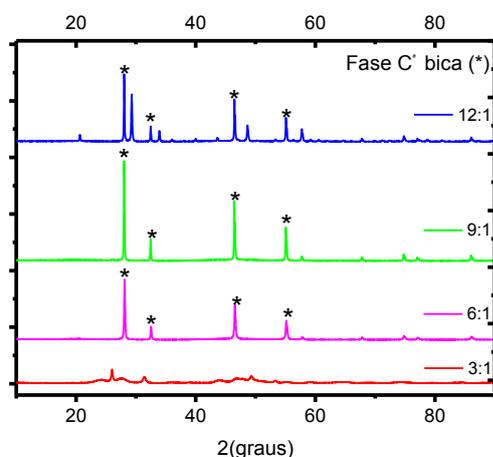


Figura 22. Curvas de DRX de NaYF_4 em função da composição de Na:Y

A análise térmica (Fig.2) destas amostras evidenciou perda de massa em temperaturas próximas a 300-400°C (~2%) em todas as amostras. Para as amostras 6:1 e 9:1 foram observados eventos térmicos entre 400-450°C, faixa de temperatura próxima à transição de fase esperada. Entretanto, o tratamento térmico das amostras à 500°C não resultou na transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ segundo a análise de DRX (Fig.3)

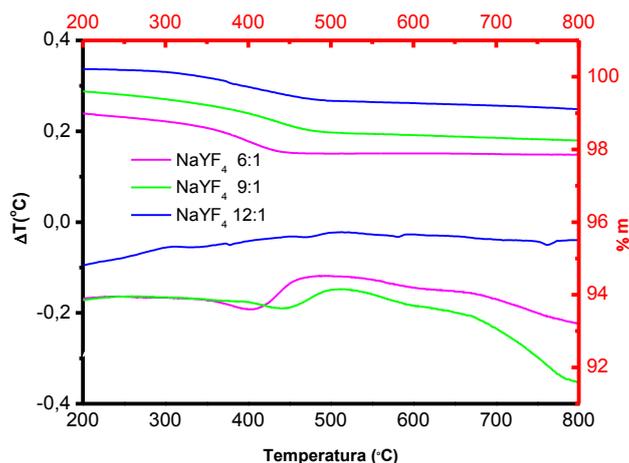


Figura 23. Curvas DSC de NCs de NaYF_4 em função da composição de Na:Y

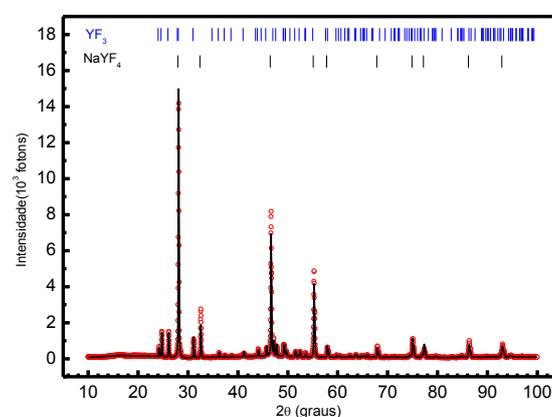


Figura 3. Curvas de DRX (6:1) após tratamento térmico e análise de Rietveld, com fase cúbica.

CONCLUSÕES

No presente ainda não foi possível obter a formação da fase hexagonal nos NCs de NaYF_4 . Estão em andamento experiências adicionais em diferentes condições de síntese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P.N. Prasad, Nanophotonics, Wiley, Hoboken, NJ, 2004.
- [2] M. Banski, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, M. Afzaal, A. L. Abdelhady, P. O'Brien. J. Mater. Chem. C, 1 (2013) 801-807.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/ PIBITI e FAPESP