

PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS DOPADOS COM Er^{3+} E Yb^{3+} PARA APLICAÇÃO COMO NANO MARCADORES LUMINESCENTES.

Fabiana Moreira da Veiga¹, Ana Maria Pires¹, Osvaldo Antonio Serra². - Área: Exatas – Química. ¹Depto. Química, Física e Biologia, FCT-UNESP – Presidente Prudente; ² Lab. Terras Raras – Depto. Química – FFCLRP- USP.

Materiais luminescentes, também chamados de luminóforos, são constituídos por uma rede cristalina (hospedeira) e um centro luminescente, que é o ativador. O $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ é um exemplo clássico de material luminescente, onde o Y_2O_3 é a rede cristalina e o íon Eu^{3+} o ativador, e os metais envolvidos estão dentro do grupo das terras raras, que incluem os elementos lantanídeos mais o escândio e o ítrio. A radiação eletromagnética emitida por esses materiais luminescentes ocorre geralmente na região do visível.^{1,2} A matriz Y_2O_3 dopada com íons terras raras trivalentes na forma de nanocristais tem tido um interesse considerável em termos de sua durabilidade e estabilidade químicas, estimulando estudos muito recentes, principalmente aqueles que envolvem espectroscopia³. A presença de Er^{3+} e Yb^{3+} em matrizes, tais como a já mencionada Y_2O_3 , confere ao sistema a possibilidade de apresentar conversão ascendente, ou o termo mais comumente utilizado originário da língua inglesa, upconversion, ou seja, converter radiação de excitação com energia menor (ou comprimento de onda maior, por exemplo, infravermelho próximo) e emitir radiação de aproximadamente a metade ou um terço do comprimento de onda de excitação. Na Figura 1 tem-se um diagrama de energia representativo do mecanismo de conversão ascendente do par Er^{3+} e Yb^{3+} .

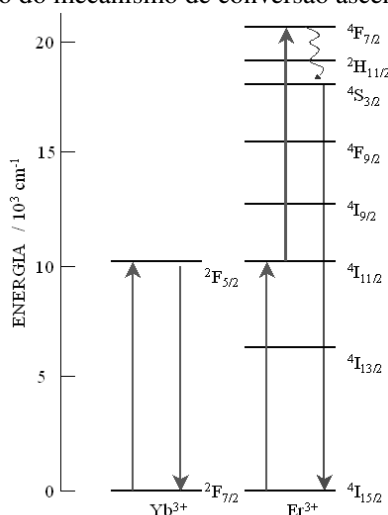


Figura 1 – Conversão ascendente no par Yb^{3+} , Er^{3+} . A excitação é feita no nível $2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} , e a emissão ocorre a partir do nível $4\text{S}_{3/2}$ do Er^{3+} .²

Compostos a base de terras raras, em geral, são utilizados como catalisadores, na fabricação de lasers, em dispositivos geradores de imagens, lâmpadas fluorescentes.⁴ No entanto, o interesse em aplicá-los na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas tem aumentado. A função das terras raras é principalmente atuar como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas, como por exemplo em traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos em seres vivos; como marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios) e também, como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de RMN (ressonância magnética nuclear)¹. Neste caso, a presença de íons do tipo Er^{3+} e Yb^{3+} que apresentam o fenômeno de conversão ascendente (absorção no IV e emissão no visível) representa uma grande vantagem no caso de marcadores fluorescentes, pois evita-se a autofluorescência da amostra biológica que normalmente ocorre quando o sistema é iluminado com fontes de radiação ultravioleta.

Desta forma, o objetivo deste trabalho então é a investigação de diferentes matrizes de óxidos a base de terras raras para o estudo de sua viabilidade como conversores ascendentes eficientes para aplicação em marcação biológica.

Amostras dos luminóforos $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+5}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ foram anteriormente preparadas a partir do método do precursor polimérico, onde parte-se dos nitratos dos metais envolvidos os quais são reagidos na presença de ácido cítrico e etilenoglicol sob aquecimento para formação da resina polimérica. No caso da matriz de óxido a resina é tratada termicamente em atmosfera de ar e no caso da amostra de oxissulfeto esta é queimada na presença de vapor de enxofre. Por difratometria de raios X comprovou-se a obtenção com sucesso das fases desejadas, e para complementação, foi feita a análise por espectroscopia de luminescência para comparação da eficiência de conversão ascendente de cada luminóforo. Através de microscopia eletrônica de transmissão verificou-se que o método da resina polimérica resulta no luminóforo a base de óxido com aglomerados de partículas de 5 a 20 nm e no caso de oxissulfeto com uma faixa um pouco mais larga, de 20 a 30 nm.

Na Figura 2 estão representados os espectros de emissão de amostras de oxissulfeto e de óxido de ítrio dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} com diferentes porcentagens de ativador, as quais estão indicadas na própria Figura. Nos espectros medidos pode-se observar a emissão na região do verde, atribuída à transição $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, e no vermelho, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, ambas características do íon Er^{3+} .

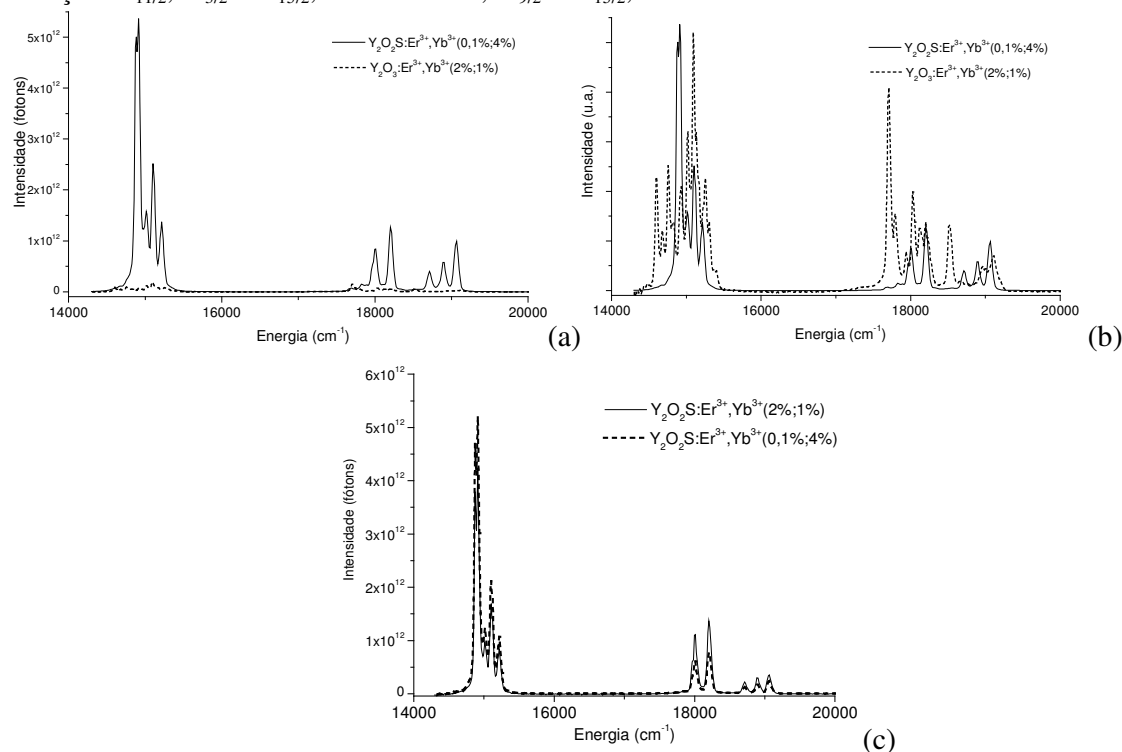


Figura 2 – Espectros de emissão a temperatura ambiente obtidos sob excitação laser de Ti:Safira contínuo bombeado por um laser de Argônio onde (a) e (b) com feixe de incidência de 50 mm de foco posicionados em 10.212 e 10.243 cm⁻¹ para as amostras de oxissulfeto e de óxido respectivamente, 100 mW de potência, e (c) com feixe não focado posicionado em 10.212 cm⁻¹, 100 mW de potência.

É importante ressaltar que ao ampliar-se o espectro de emissão do óxido dopado, Figura 2b, nota-se a diferença de número de linhas, valor de energia dos máximos e intensidade relativas das transições com relação a amostra de oxissulfeto justamente pelo fato do íon Er^{3+} estar em ambientes químicos e estruturais diferentes. No entanto, comparando-se as intensidades de emissão das amostras de óxido e de oxissulfeto de ítrio dopadas, Figura 2a, verifica-se que a intensidade de emissão da primeira é duas ordens de grandeza mais baixa do que a amostra a base da matriz oxissulfeto. Como estas amostras comparadas não apresentam a mesma porcentagem de dopantes, incluiu-se a Figura 2c para mostrar que a eficiência da intensidade de emissão da matriz oxissulfeto é independente da

concentração de dopante introduzida. Portanto, a amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (2%,1%) exibe uma luminescência muito menor do que a amostra $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (2%,1%), indicando que a matriz é o fator principal para definir a eficiência de emissão do luminóforo. O fato das partículas de óxido de ítrio dopadas apresentarem uma distribuição de tamanho ligeiramente menor do que a de oxissulfeto não deveria ocasionar uma diminuição tão drástica da intensidade de luminescência, sendo portanto um fator a ser desconsiderado.

A partir destes resultados preliminares, então, verifica-se a necessidade de investigação de combinações alternativas que levem à otimização do sistema para equiparação ou superação da eficiência de conversão ascendente do oxissulfeto. Um sistema interessante a ser testado é a preparação de óxidos mistos do tipo ABO_2 (onde $A = \text{Li}$ ou Na e $B = \text{Y}$) que venham proporcionar um ambiente mais favorável para a absorção do íon Yb^{3+} e emissão do íon Er^{3+} .

Agradecimentos : FAPESP,

Referências Bibliográficas

¹ PUCHE, R.S.; CARO, P.; Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial, Editorial Complutense: Madrid, 1998.

² BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C.; Luminescent Materials, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1994.

³ PIRES, A.M., HEER, S, GÜDEL, H. U., SERRA, O.A. Low temperature upconversion spectroscopy of the nanosized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ phosphor. Journal of Applied Physics. Estados Unidos: , v.98, p.1 - 7, 2005.

⁴ SCARPARI, S.L. Luminescência e aspectos estruturais de difenilfosfinatos de alguns íons lantanídeos. 115f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

⁵ PIRES, A.M., SERRA, O.A., DAVOLOS, M.R.. Yttrium oxysulfide nanosized spherical particles doped with Yb Yttrium oxysulfide nanosized spherical particles doped with Yb and Er or Yb and Tm: efficient materials for Up-converting Phosphor Technology field. **Journal of Alloys and Compounds**, v.374, p.181 - 184, 2004.