

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 01/03/2021.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Alessandro Bruno Silva Garcia

Aluminato de lantânio no planejamento de sistemas *core@shell* luminescentes
funcionalizados contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} para aplicação em dispositivos
conversores de luz

São José do Rio Preto

2019

Alessandro Bruno Silva Garcia

Aluminato de lantânio no planejamento de sistemas core@shell luminescentes
funcionalizados contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} para aplicação em dispositivos
conversores de luz

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa
de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências,
Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Proc.2017/13688-1

CAPES

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Maria Pires

São José do Rio Preto

2019

G216a

Garcia, Alessandro Bruno Silva

Aluminato de lantânio no planejamento de sistemas core@shell luminescentes funcionalizados contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} para aplicação em dispositivos conversores de luz / Alessandro Bruno Silva Garcia. -- São José do Rio Preto, 2019

162 f. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Ana Maria Pires

1. Química inorgânica. 2. Terras raras. 3. Luminescência. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Alessandro Bruno Silva Garcia

Aluminato de lantânio no planejamento de sistemas core@shell luminescentes
funcionalizados contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} para aplicação em dispositivos
conversores de luz

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química, junto ao
Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto
de Biociências, Letras e Ciências Exatas da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Proc.2017/13688-1

CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Orientadora

Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli

Unicamp – Campinas

Prof^a. Dr^a. Sylvania Lanfredi Nobre

UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Presidente Prudente

01 de março de 2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha mãe Maria José de Souza Silva, por ter me apoiado em todas as minhas escolhas, tanto emocionalmente quanto financeiramente, sempre fazendo o possível para cuidar de mim e de meus irmãos.

A minha orientadora Ana Maria Pires pelo apoio tanto emocional quanto financeiro, se mostrando sempre a disposição para qualquer coisa, uma pessoa incrível que tenho orgulho de chamar de mãe científica.

Aos meus irmãos Alex, Danilo e Bruno pelo apoio emocional, para que eu pudesse passar por essa fase, sempre tendo um momento de descanso quando voltava para “casa”. Fazendo com que eu esquecesse completamente a faculdade.

Aos meus amigos Andressa, João, Maycon, Jorge Allan, que sempre me apoiaram e estiveram comigo em parte dessa jornada, em especial a Andressa, quem sempre me apoio estando comigo durante esses dois anos, auxiliando em tudo com muito carinho.

Aos meus colegas de laboratório Airton, Alessandra, André, Barbara, Bianca, Bruno, Camila, Diego, Edy, Fabsnack, Felipe, Gustavo, Gabriel, Izabelly, João, Luis, Nagyla, Pietro, Rebeca, Shirley, Vânia e Vytor pelos momentos de aprendizado e descontração, principalmente os de descontração, que foram muitos. Muito obrigado pessoal.

Ao professor Sérgio por toda ajuda e colaboração, por todos os momentos de descontração, pela amizade.

Aos professores titulares da banca de exame qualificação Prof. Dr. Paulo Cesar e Profa. Dra. Sylvania Lanfredi Nobre por terem aceito o convite para colaborar para a melhoria trabalho.

Aos professores titulares da banca de defesa Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli e Profa. Dra. Sylvania Lanfredi Nobre por terem aceito o convite e contribuírem para o meu crescimento profissional, foi uma honra tê-los comigo neste momento tão importante.

Aos professores da UNESP- campus de presidente prudente, que contribuíram para minha formação tanto pessoal, quanto acadêmica.

Ao Laboratório em Química dos Materiais Sol-Gel e ao Prof. Dr. Eduardo Nassar, da Universidade de Franca - UNIFRAN, por disponibilizar o equipamento para a realização das medidas de espectroscopia de fotoluminescência e tempo de vida.

Ao Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF) e à Prof^a. Dra. Sylvania Lanfredi Nobre e o Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, por disponibilizarem o equipamento para a realização das medidas de difração de raios X.

Ao Núcleo de Inovação Tecnológica em Borracha Natural e ao Prof. Dr. Aldo Eloízo Job por disponibilizar o espaço e equipamentos para a realização de etapas de síntese.

Ao Laboratório de Microscopia da Faculdade de Ciências e Tecnologia e ao Prof. Dr. Neri Alves por disponibilizar o equipamento de MEV e em especial a mestre Glenda Gonçalves de Souza pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Agradeço à FAPESP pela concessão da bolsa de pesquisa, sob o processo nº 2017/13688-1, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho o meu MUITO OBRIGADO!

RESUMO

Neste trabalho desenvolveu-se novos materiais híbridos inorgânico-orgânico do tipo multi shell com potencial aplicação em dispositivos conversores de luz. Como componente inorgânico utilizou-se um sistema do tipo *core/shell* composto por LaAlO_3 dopado com Tb^{3+} como *core*, uma primeira camada de óxido de lantânio dopado com Eu^{3+} e uma segunda camada de SiO_2 aminofuncionalizada. A matriz aluminato de lantânio foi preparada a partir da metodologia Pechini modificado, sendo que um estudo sistemático variando a porcentagem de dopante foi realizado, tanto para dopagem com Tb^{3+} quanto com Eu^{3+} , determinando-se a concentração ótima como sendo 9% e 11%, respectivamente. O recobrimento com SiO_2 aminofuncionalizada, por sua vez, foi realizado via método Stöber modificado. A partir de reação dos grupos amino na superfície da sílica houve o ancoramento de bases de Schiff as quais foram coordenadas ao íon terra rara (Eu^{3+}); moléculas de água desativadoras da luminescência coordenadas aos íons metálicos foram então substituídas por ligantes do tipo β -dicetonas. Todas as etapas envolvidas na preparação dos sistemas híbridos foram monitoradas por técnicas de caracterizações elucidativas e adequadas a cada sistema, tais como análises térmica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espectroscopia vibracional de absorção na região do IV e luminescência. A metodologia Pechini produziu com sucesso os sistemas *multishell* planejados, sendo o híbrido final constituído de um *core* de aluminato de lantânio dopado a 5% com térbio(III) com diâmetro médio entre 20 a 60 nm, recoberto com duas camadas de natureza não cristalina dopada com európio(III) também a 5%, e por fim uma camada de sílica aminofuncionalizada a 5% com espessura total de quase 2 nm. A presença de Eu^{3+} na camada e Tb^{3+} no *core* viabilizou a modulação de cor conforme a excitação. Já a funcionalização e ancoramento de complexos com Eu^{3+} foi também bem sucedida, sendo possível detectar emissões do sistema *core@shell* e também do complexo ancorado. Desta forma os materiais produzidos são promissores para aplicação em dispositivos emissores de luz.

Palavras-chave: Terras Raras, base de schiff, Caroço-casca, Aluminato de lantânio, Híbrido inorgânico-orgânico

ABSTRACT

In this work, new multi shell type inorganic-organic hybrids with potential application in light converters were developed. As an inorganic component, a core@shell system composed of LaAlO₃ doped with Tb³⁺ as core, a first layer of lanthanum oxide doped with Eu³⁺ and a second layer of aminofunctionalized SiO₂ was used. The lanthanum aluminate matrix was prepared from the modified Pechini methodology, and a systematic study of the percentage of dopant was performed for both Tb³⁺ and Eu³⁺ doping, and the optimum concentration was determined to be 9% and 11%, respectively. The amino functionalized SiO₂ coating, in turn, was performed by the modified Stöber method. From the reaction of the amino groups on the surface of the silica there was the anchoring of Schiff bases which were coordinated to the rare earth ion (Eu³⁺); water molecules coordinated to the metal ion were then replaced by β-diketone type ligand. All steps involved in the preparation of the hybrid systems were monitored by suitable characterization techniques appropriated to each system, such as thermal analysis, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, vibration absorption spectroscopy in the IR region and photoluminescence. The Pechini methodology successfully produced the planned multishell systems, the final hybrid consisting of a lanthanum aluminate 5% doped with terbium(III) as core with an average diameter between 20 and 60 nm, covered with two non-crystalline layers doped with 5% of europium(III), and finally a 5% aminofunctionalized silica layer with a total thickness of almost 2 nm. The presence of Eu³⁺ in the shell and Tb³⁺ in the core facilitated the modulation of color according to the excitation. The functionalization and anchoring of complexes with Eu³⁺ was also successful, being possible to detect emissions of the core@shell system and also of the anchored complex. In this way, the materials produced are promising for application in light emitting devices.

Keywords: *Rare earths, schiff base, Core-Shell, Lanthanum aluminate, Inorganic-organic hybrid.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1.</i> Células unitárias para o LaAlO_3 , sendo que no primeiro caso o alumínio está como átomo central, e no segundo o lantânio.	16
<i>Figura 2.</i> Reação de esterificação, método Pechini	18
<i>Figura 3.</i> A luminescência de um íon <i>A</i> em uma matriz hospedeira, onde EXC : excitação; EM emissão; CALOR : retorno não radiativo ao estado fundamental (a), Esquema do nível de energia do íon luminescente <i>A</i> , o asterisco (*) indica o estado excitado, R o retorno radiativo e NR o retorno não radiativo ao estado fundamental (b), diagrama de coordenada configuracional para emissão de um (esquerda) cromóforo orgânico e (direita) íon lantanídeo (c).	19
<i>Figura 4.</i> Distribuição radial hidrogenóide das funções dos elétrons 4f, 5s, 5p, 5d, 6s, 6p para o cério.	21
<i>Figura 5.</i> Níveis de energia das configurações 4f ⁿ de íons Lantanídeos trivalentes.....	22
<i>Figura 6.</i> Espectros de emissão de NaLuO_2 e NaGdO_2 dopados com Eu^{3+} . Em $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}^{3+}$ domínio da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e em NaGdO_2 , da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Acima de cada espectro está a representação esquemática da estrutura cristalina da matriz hospedeira.....	24
<i>Figura 7.</i> Sistemas do tipo core/shell, onde em a) tem-se uma representação da inserção de uma camada à superfície do núcleo, b) moléculas funcionais ancoradas à superfície do núcleo, c) camada completa de moléculas funcionais rodeando o núcleo, d) estruturas core/shell "ocas" através da dissolução ou calcinação do núcleo, e) encapsulamento de núcleos pequenos e f) partículas com multicamadas	31
<i>Figura 8.</i> Efeito da presença de grupos desativadores na superfície das partículas e influência dos sistemas core/shell $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}@\text{Y}_2\text{O}_3$ no tempo de vida de estado excitado do íon emissor.....	32
<i>Figura 9.</i> Etapas desenvolvidas.	38
<i>Figura 10.</i> Fluxograma representativo para a titulação complexométrica	41
<i>Figura 11.</i> Solução contendo íon metálico ($\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{La}^{3+}$) complexado com alaranjado de xilenol e posterior complexação com EDTA.	41
<i>Figura 12.</i> Fluxograma representativo da preparação do aluminato de lantânio dopado ou não, obtido pelo método Pechini modificado em atmosfera dinâmica de ar.....	42
<i>Figura 13.</i> Representação do esquema utilizado para a calcinação das amostras dopadas com térbio em atmosfera redutora.	43
<i>Figura 14.</i> Fluxograma representativo da preparação do aluminato de lantânio dopado com Tb^{3+} obtido pelo método Pechini modificado em atmosfera redutora de CO na etapa de calcinação.....	44
<i>Figura 15.</i> Representação esquemática método Pechini	45
<i>Figura 16.</i> Fluxograma representativo da síntese das partículas core/shell.....	46
<i>Figura 17.</i> Representação esquemática recobrimento com óxido	47
<i>Figura 18.</i> Representação esquemática recobrimento com SiO_2	49
<i>Figura 19.</i> Representação esquemática aminofuncionalização.....	50
<i>Figura 20.</i> Reação da ninidrina com amina primária presente na superfície das partículas funcionalizadas denominadas $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	51
<i>Figura 21.</i> Espectros UV-Vis (a) das soluções padrões de ninidrina reagidas com APTS e da amostra $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ submetida às mesmas condições e (b) curva padrão construída a partir dos máximos de absorvância em função da concentração.....	52
<i>Figura 22.</i> Representação esquemática iminofuncionalização.....	53
<i>Figura 23.</i> Representação esquemática da etapa de complexação.	53
<i>Figura 24.</i> Representação esquemática da etapa de substituição (moléculas de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{dbm}$).....	54
<i>Figura 25.</i> Curvas de TGA-DSC para a resina polimérica contendo os cátions Al^{3+} , Eu^{3+} e La^{3+} , obtida via método Pechini modificado.	59
<i>Figura 26.</i> Difratogramas de raios X das amostras LAO:Eu_n , juntamente com a ficha JCPDS 82-478, no intervalo de 10 a 80 graus.....	61
<i>Figura 27.</i> Estrutura obtida para a fase LaAlO_3 (LAO) utilizando o software Diamond 4.1.3; no centro tem-se o átomo de lantânio e as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.	62
<i>Figura 28.</i> Variação dos planos com a concentração de dopante a), apenas o plano (0 1 2) de 23,35 a 23,65 b), apenas o plano (1 1 0) de 33 a 34 c), apenas o plano (2 0 2) de 41 a 41,6 d), apenas o plano (0 2 4) de 47,7 a 48,4 e), apenas o plano (1 2 2) de 53,8 a 54,5 f), apenas o plano (3 0 0) de 59,6 a 60,0 g).	63

Figura 29. Distribuição do tamanho médio de cristalito com a variação da dopagem com európio.....	66
Figura 30. Difractogramas de raios X das amostras LAO:Tb _n , juntamente com a ficha JCPDS 82-478, no intervalo de 10 a 80 graus.....	67
Figura 31. Variação dos planos atômicos das amostras em função da concentração de Tb ³⁺ como dopante: a) todas as amostras sintetizadas utilizando atmosfera redutora, b) apenas o plano (0 1 2) de 23,3 a 23,6, c) apenas o plano (1 1 0) de 33,2 a 33,9, d) apenas o plano (2 0 2) de 41,05 a 41,6, e) apenas o plano (0 2 4) de 47,8 a 48,6, f) apenas o plano (1 2 2) de 53,9 a 54,4, g) apenas o plano (3 0 0) de 59,6 a 60,0.	68
Figura 32. Distribuição do tamanho médio de cristalito com a variação da dopagem com térbio(III) calcinadas sob atmosfera redutora, destacando com círculo as obtidas sob atmosfera com fluxo de ar. Reta em vermelho referente a diminuição do tamanho médio de cristalito e em azul aumento	70
Figura 33. Difractogramas de raios X no intervalo 2θ de 10 a 80 graus dos sistemas core/shell e core sintetizados.	71
Figura 34. Relação entre tamanho médio de cristalito e o percentual utilizado para o recobrimento.	73
Figura 35. Difractograma para as amostras LAO:Tb ₅ @ ₅ La:Eu _{nc} , recobertas com diferentes camadas de La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (5%), juntamente com o padrão do shell obtido via método Pechini modificado, as fichas JCPDS 36-1481, 89-4016 e o porta amostra (utilizado para realização das medidas).	74
Figura 36. Tamanho médio de cristalito estimado para as amostras resultantes dos diferentes recobrimentos.	75
Figura 37. Difractograma para as amostras LAO:Tb ₅ @ ₅ La:Eu ₂ , recobertas com diferentes percentuais de SiO ₂	76
Figura 38. Relação entre tamanho médio de cristalito e o percentual utilizado para o recobrimento.	77
Figura 39. Espectros vibracionais de absorção na região do IV para as amostras dopadas com Eu ³⁺ (a) e Tb ³⁺ (b), no intervalo de 4000- 400 cm ⁻¹	78
Figura 40. (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV para os core/shell, no intervalo de 4000-400 cm ⁻¹	79
Figura 41. Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos sistemas relativos às etapas de preparação dos híbridos inorgânico-orgânico, no intervalo de 4000-400 cm ⁻¹	81
Figura 42. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da matriz a) e b) nominalmente pura obtida sob atmosfera de ar, e redutora c) e d).	82
Figura 43. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para LAO:Tb ₅ , antes e após o recobrimento com La ₂ O ₃ a 5 e a 10 %.....	84
Figura 44. Espectros de Energia Dispersiva para o LAO:Tb ₅ , juntamente com o mapeamento superficial dos elementos La (vermelho), Al (cinza) e Tb (verde).	85
Figura 45. Espectros de Energia Dispersiva para o LAO:Tb ₅ @ ₅ La:Eu ₅ , juntamente com o mapeamento superficial dos elementos La (vermelho), Al (cinza) e Tb (verde).....	85
Figura 46. Espectros de Energia Dispersiva para o LAO:Tb ₅ @ ₁₀ La:Eu ₅ , juntamente com o mapeamento superficial dos elementos La (vermelho), Al (cinza) e Tb(verde).....	86
Figura 47. Microscopia eletrônica de transmissão para a amostra LAO:Tb ₅ @ ₅ LaEu ₅ @ ₅ LaEu ₅ @ ₅ LaEu ₅	87
Figura 48. Microscopia eletrônica de transmissão para o LAO:Tb ₅ @ ₅ La:Eu ₂ @ ₅ Si.....	88
Figura 49. Exemplo de imagem tratada utilizando o Software ImageJ para a medição da distância interplanar nas partículas.	89
Figura 50. Microscopia eletrônica de transmissão para o LAO:Tb ₅ @ ₅ La:Eu ₂ @ ₃₀ Si.....	90
Figura 51. Microscopia eletrônica de transmissão para a amostra Híbrido core/shell-C=N-Eu ³⁺ (dbm).	91
Figura 52. Relação entre raio e área de um círculo.	93
Figura 53. SAED para o LAO:Tb ₅ @ ₅ LaEu ₅ @ ₅ LaEu ₅	93
Figura 54. SAED para o LAO:Tb ₅ @ ₅ La:Eu ₂ @ ₅ Si.	93
Figura 55. SAED para o LAO:Tb ₅ @ ₅ La:Eu ₂ @ ₃₀ Si.....	94
Figura 56. SAED para o híbrido core/shell-C=N-Eu ³⁺ (dbm).	95
Figura 57. Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente das amostras LAO:Eu _n , com a emissão fixada em 621 nm, utilizado filtro de 550 nm.	96
Figura 58. Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente com excitação fixada em 310 nm para o LAO:Eu _n com diferentes dopagens.	97
Figura 59. Sítio de simetria ocupado pelo íon lantanídeo na matriz aluminato de lantânio.	98
Figura 60. Razão entre as intensidades e áreas das transições 0-2 e 0-1.	100

Figura 61. Diagrama de cromaticidade para as amostras de LAO preparadas pelo método Pechini e dopadas com Eu^{3+}	101
Figura 62. Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente com emissão fixada em 547 nm das amostras de LAO:Tb_n com diferentes dopagens.....	102
Figura 63. Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente com excitação fixada em 250 nm para o LAO:Tb_n com diferentes dopagens a) Relação entre a intensidade de emissão da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e a dopagem para as amostras LAO:Tb_n utilizando atmosfera redutora de CO, em destaque a dopagem a 3%. ...	103
Figura 64. Diagrama de cromaticidade para as amostras LAO:Tb_n preparadas pelo método Pechini.....	104
Figura 65. Curva de decaimento de emissão obtidas à temperatura ambiente do estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , excitação em 250 nm, emissão em 621 nm, para a amostra LAO:Eu₁ . Juntamente com os ajustes exponenciais.	105
Figura 66. Relação entre o tempo de vida, tamanho de cristalito e dopagem para as amostras LAO:Eu_n	106
Figura 67. Relação entre o tempo de vida, tamanho de cristalito e dopagem para as amostras LAO:Tb_n	107
Figura 68. Espectros de emissão com a excitação fixada em 310 nm, para LAO:Eu³⁺ recoberto ou não com La_2O_3	108
Figura 69. Espectro de excitação para LAO:Tb₅@nLa:Eu₅	109
Figura 70. Espectros de emissão com a excitação fixada em 250 nm, para LAO:Tb@nLa:Eu₅	110
Figura 71. Espectros de emissão com a excitação fixada em 310 nm, para LAO:Tb₅@nLa:Eu	111
Figura 72. Espectros de emissão com a excitação fixada em 250 nm, para LAO:Tb₅@nLa:Eu₅	112
Figura 73. Diagrama de cromaticidade para as amostras recobertas e o padrão.....	113
Figura 74. Espectros de excitação com a emissão fixada em 544 nm (a) e 619 nm (b) para as amostras de LAO:Tb₅ recobertas com diferentes camadas, assim como de amostras de LAO:Tb₅ submetidas a 1, 2 ou 3 calcinações sucessivas de 950°C/2h.....	116
Figura 75. Espectros de emissão com a excitação fixada em 240 nm, para as amostras de LAO:Tb₅ recobertas com diferentes camadas, assim como de amostras de LAO:Tb₅ submetidas a 1, 2 ou 3 calcinações sucessivas de 950°C/2h.....	117
Figura 76. Espectros de emissão com a excitação fixada em 314 nm, para as amostras de LAO:Tb₅ recobertas com diferentes camadas, assim como o shell “puro”.	118
Figura 77. Diagrama de cromaticidade para as amostras LAO:Tb_n@₅La:Eu_{nc} , excitação fixada em 240 nm (a) e emissão fixada em 314 nm (b).....	119
Figura 78. Espectros de excitação com a emissão fixada em 544 nm (a) e 619 nm (b), para as amostras de LAO:Tb₅@₅La:Eu₂ recobertas com diferentes percentuais de SiO_2	122
Figura 79. Espectros de excitação com a excitação fixada em 240 nm, para as amostras de LAO:Tb₅@₅La:Eu₂ recobertas com diferentes percentuais de SiO_2	123
Figura 80. Espectros de excitação com a excitação fixada em 314 nm, para as amostras de LAO:Tb₅@₅La:Eu₂ recobertas com diferentes percentuais de SiO_2	124
Figura 81. Diagrama de cromaticidade para as amostras LAO:Tb_n@₅La:Eu₂@_nSi , excitação fixada em 240 nm (a) e emissão fixada em 314 nm (b).....	125
Figura 82. Espectros de excitação e de emissão das amostras de LAO:Tb₅@₅La:Eu₂@_nSi contendo diferenças na componente orgânica.	127
Figura 83. Espectro de excitação para o core/shell-C=N-Eu ³⁺ (dbm), investigando 3 regiões de emissão distintas; Tb ³⁺ presente no core (544 nm), Eu ³⁺ presente no shell (619 nm) e Eu ³⁺ presente no complexo (612 nm).....	128
Figura 84. Espectros de emissão com atraso de detecção de 0,0; 0,001; 0,01 e 0,05 ms para o core/shell-C=N-Eu ³⁺ (a) e core/shell-C=N-Eu ³⁺ (dbm) (b).....	129
Figura 85. Diagrama simplificado do nível de energia dos TR(III) em questão junto com do ligante base de Schiff.....	130
Figura 86. Diagrama de cromaticidade para as amostras LAO:Tb_n@₅La:Eu₂@_nSi , excitação fixada em 240 nm (a); emissão fixada em 314 nm (b) e emissão fixada em 382 nm (c).	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Trabalhos da literatura onde a fase LaAlO_3 é preparada a partir de diferentes metodologias e a forma e tamanho de partícula resultantes em cada caso.....	17
Tabela 2. Características gerais das transições observadas nos espectros de luminescência do európio(III) ²⁰²⁴	
Tabela 3. Reagentes utilizados durante as sínteses.....	39
Tabela 4. Equipamentos utilizados	40
Tabela 5. Amostras sintetizadas e forma como serão nomeadas no texto, referente a etapa inorgânica.....	55
Tabela 6. Amostras sintetizadas e forma como serão nomeadas no texto, referente a etapa orgânica.....	55
Tabela 7. Posições dos planos h k l para as amostras sintetizadas, juntamente com o padrão (82-478).....	62
Tabela 8. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos hkl extraídos do difratograma de raios X do LAO, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO_3 , na tabela está destacado o pico de maior intensidade.	65
Tabela 9. Dados extraídos do difratograma da amostra LAO para a determinação do tamanho médio de cristalito.	65
Tabela 10. Posição dos picos em diferentes planos relacionados às amostras sintetizadas (LAO:Tb_n).....	68
Tabela 11. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos h k l extraídos do difratograma de raios X do LAO (CO), assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO_3 ; na tabela está destacado o pico de maior intensidade.....	69
Tabela 12. Dados extraídos do difratograma da amostra LAO (CO) para a determinação do tamanho médio de cristalito.	70
Tabela 13. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos h k l extraídos do difratograma de raios X do LAO:Tb ₅ , assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO_3	72
Tabela 14. Dados extraídos do difratograma da amostra LAO:Tb ₅ para a determinação do tamanho médio de cristalito.	73
Tabela 15. Intensidades relativas das transições 0-1 e 0-2 obtidas utilizando os espectros de emissão das amostras LAO:Eu _n	99
Tabela 16. Razão entre as intensidades e áreas das transições 0-2 e 0-1.	99
Tabela 17. Tempo de vida (τ) do estado excitado 5D_0 obtidos considerando um ajuste monoexponencial, para as amostras LAO:Eu _n	106
Tabela 18. Tempo de vida (τ) do estado excitado 5D_4 obtidos considerando um ajuste monoexponencial, para as amostras LAO:Tb _n	107
Tabela 19. Tempo de vida (τ) do estado excitado $^5D_4(\text{Tb}^{3+})$ e $^5D_0(\text{Eu}^{3+})$ obtidos considerando um ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponenciais.	114
Tabela 20. Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+}	115
Tabela 21. Tempo de vida (τ) do estado excitado $^5D_4(\text{Tb}^{3+})$ e $^5D_0(\text{Eu}^{3+})$ obtidos considerando um ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponenciais.	120
Tabela 22. Eficiência de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$	121
Tabela 23. Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+}	121
Tabela 24. Tempo de vida (τ) do estado excitado $^5D_4(\text{Tb}^{3+})$ e $^5D_0(\text{Eu}^{3+})$ obtidos considerando um ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponenciais.	126
Tabela 25. Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+}	126
Tabela 26. Tempo de vida para o Tb^{3+} presente no core, excitação fixada em 240 nm e emissão em 544 nm, para o Eu^{3+} presente no shell, excitação fixada em 314 nm e emissão em 619 nm. para o Eu^{3+} presente no complexo, excitação fixada em 240 nm e emissão em 612 nm.	132

Tabela 27. *Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} .*
.....133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AC** – Ácido cítrico
- APTES** – 3-aminopropiltriétoxissilano
- DE** – Dipolo elétrico
- DM** – Dipolo magnético
- DRX** – Difração de raios X
- EDTA** - ácido etilenodiaminotetraacético
- EF** – Espectroscopia de Fotoluminescência
- Hdbm** – Dibenzoilmetano
- IV** – Infravermelho
- LMCT** - transferência de carga ligante-metal
- MET** – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV** – Microscopia eletrônica de varredura
- NC** – Número de coordenação
- SB** – Sorbitol
- TC** – Transferência de carga
- TEOS** - Tetraetilortossilicato
- TMOS** – Tetrametilortossilicato
- TR** – Terras raras
- UV-Vis** –Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. Introdução	15
1.1 LaAlO ₃ (aluminato de lantânio)	15
1.2 Método Pechini	17
1.3 Materiais luminescentes	19
1.4 Aluminato de lantânio dopado com íons lantanídeos.	28
1.5 <i>Core/shell</i>	30
1.6 Óxido de Lantânio (La ₂ O ₃)	33
1.7 Sílica (SiO ₂)	33
1.8 Híbridos inorgânico-orgânicos	34
2. Objetivos	38
3. Materiais e métodos	39
3.1 Prepara das soluções de nitratos de Terras Raras	40
3.2 Síntese via método Pechini	41
3.2.1 Procedimento utilizado para a síntese via método Pechini modificado	41
3.3 <i>Core/shell</i>	45
3.3.1 Recobrimento a 0,75%, 1 e 2% em mol de La ₂ O ₃	46
3.3.2 Recobrimento a 5%, 10% e 25% em mol de La ₂ O:Eu ³⁺ (5%)	47
3.3.3 Recobrimento das partículas de LAO:Tb com diferentes camadas de La ₂ O ₃ :Eu ³⁺	47
3.3.4 Recobrimento das partículas com SiO ₂	48
3.4 Aminofuncionalização, LaAlO ₃ :Tb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @SiO ₂ -NH ₂	49
3.4.1 Quantificação dos grupamentos amino utilizando reagente Ninidrina	50
3.5 Iminofuncionalização, LaAlO ₃ :Tb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @SiO ₂ -Sal	52
3.6 Complexação do Eu(III) ao híbrido inorgânico-orgânico (LaAlO ₃ :Tb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @SiO ₂ -Sal)	53
3.7 Síntese do híbrido inorgânico-orgânico luminescente do tipo <i>core@shell</i> , LaAlO ₃ :Tb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @SiO ₂ -[Eu(dbm) ₃ (Sal)]	54
3.8 Caracterização	56
3.8.1 Análise Térmica	56
3.8.2 Difração de Raios X (DRX)	56
3.8.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV (FTIR)	56
3.8.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (EF)	57
3.8.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	57
3.8.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	58
4. Resultados e Discussão	59
4.1 Análise Térmica	59
4.2 Difração de raios X (DRX)	60
4.2.1 DRX – “Core”	60
4.2.2 DRX - <i>Core-shell</i>	71
4.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermelho (FTIR).	78
4.3.1 FTIR – “Core”	78
4.3.2 FTIR – <i>Core/shell</i>	79

4.3.3	FTIR – Híbrido Inorgânico-orgânico	80
4.4	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	82
4.4.1	MEV – “Core”	82
4.4.2	MEV - Core/shell	83
4.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	87
4.5.1	MET - Core/shell	87
4.5.2	MET - Híbrido	90
4.5.3	SAED – Difração de elétrons	91
4.6	Espectroscopia de Fotoluminescência (EF)	95
4.6.1	EF – “Core”	95
4.6.2	EF – Core-Shell	108
4.6.3	EF - Híbrido Inorgânico-orgânico	127
6.	Referências Bibliográficas	137

1. Introdução

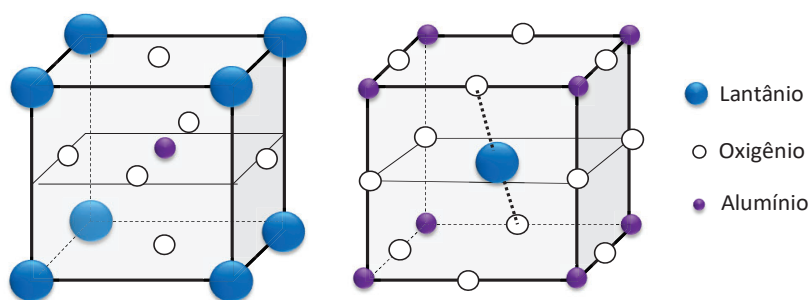
Materiais luminescentes, também chamados luminóforos, e em especial aqueles que possuem íons terras raras (TR) em sua composição, ou seja, a série dos lantanídeos mais o escândio e o ítrio, têm sido extensivamente estudados em função das suas inúmeras aplicações em dispositivos ópticos em geral.¹ No entanto, com o advento da nanotecnologia, muitos dos luminóforos convencionais, já em uso, têm sido produzidos na forma de nanopartículas ou sistemas nanoestruturados, na busca da melhora em seu desempenho tanto na parte óptica como estrutural.² Neste contexto, o planejamento de novos sistemas conversores de luz, que possam combinar as propriedades de diferentes componentes, tem tido particular interesse para aplicações em fotônica. Uma das estratégias que envolvem o design de sistemas conversores de luz é a escolha de uma matriz hospedeira estável e com estrutura adequada à inclusão de íons ativadores, que possa ser sintetizada via metodologia, que produza um material monofásico e com a forma e tamanhos de partículas controlados. Para proteger e proporcionar a funcionalização de sua superfície, as partículas produzidas podem ser recobertas por uma ou mais camadas de componentes, que atuem tanto na modulação das propriedades ópticas e eletrônicas como também no ancoramento de moléculas de interesse para a aplicação almejada. Desta forma, a seguir, tem-se um breve levantamento a respeito dos compostos abordados neste trabalho, juntamente com algumas metodologias de síntese.

1.1 LaAlO_3 (aluminato de lantânio)

O aluminato de lantânio (LaAlO_3) é um óxido misto do tipo perovskita estrutura de simetria romboedral com grupo espacial R-3c, havendo conversão para uma simetria (Pm-3m) a temperatura acima de 530 °C. Considerando a estrutura romboédrica, os íons de lantânio trivalentes (La^{3+}) ocupam um sítio de simetria D_3 .³ O LaAlO_3 é intensivamente aplicado como substrato para filmes finos supercondutores, magnéticos e ferromagnéticos e também como matriz hospedeira luminescente, já que possui alta estabilidade térmica (temperatura de fusão ~ 2110 °C), além de durabilidade mecânica^{4,5,6}. Muito interesse tem sido focado nas propriedades luminescentes desta matriz dopada com íons lantanídeos, já que os sistemas produzidos manifestam excelentes propriedades ópticas⁴. No entanto, a formação de LaAlO_3 do tipo perovskita, usualmente requer altas temperaturas, porém a escolha do método pode contornar este problema⁴. Na literatura são encontrados diversos trabalhos nos quais esta matriz é produzida por uma variedade de metodologias, como por exemplo, síntese no estado sólido⁷,

método sol-gel^{8,9,10}, método da combustão^{11,12,13}, método Pechini,¹⁴ precipitação em gel¹⁵, etc, sendo que cada técnica gera um material com forma e tamanho diferentes, variando também a temperatura para formação da fase de interesse e a pureza. Em geral, com exceção da síntese em estado sólido, os demais métodos citados envolvem a produção de precursores intermediários que conseguem, de forma efetiva, reduzir a temperatura de síntese, além de promover o controle de forma e tamanho desejados.

Figura 1. Células unitárias para o LaAlO_3 , sendo que no primeiro caso o alumínio está como átomo central, e no segundo o lantânio.



Fonte: Adaptado da referência 16.

É importante ressaltar que cada um dos trabalhos mencionados se baseia em metodologias distintas para obtenção de LaAlO_3 , e portanto, partículas desta mesma fase são produzidas com formas e tamanhos diferentes. Desta forma, na **Tabela 1** estão reunidas estas informações de forma a facilitar a comparação. Dentre todos os métodos encontrados para preparação dos luminóforos de LaAlO_3 dopados com lantanídeos, os considerados mais vantajosos para aplicações, que envolvam dispositivos ópticos, filmes e marcação biológica, por exemplo, são aqueles que resultem na síntese da fase LaAlO_3 pura do ponto de vista estrutural, com diâmetro de partícula nanométrico, ou seja, menor que 100 nm, que deve estar associado a tamanho médio de cristalito também da mesma ordem ou menor, alta cristalinidade e elevada área superficial. A simetria romboédrica tem sido relatada com mais frequência, entretanto simetrias ortorrômbicas, hexagonais e cúbicas também são constatadas.

Tabela 1. Trabalhos da literatura onde a fase LaAlO_3 é preparada a partir de diferentes metodologias e a forma e tamanho de partícula resultantes em cada caso.

Material	Método	Forma	Tamanho	Referência
LaAlO_3	Precipitação em gel	Esférica	20 nm	15
La(Sr)AlO_3	Método Sol-Gel	Sem morfologia definida	500 nm a $25\mu\text{m}$	9
LaAlO_3	Método de Combustão	Esferoidal	60 nm	12
LaAlO_3	Método Pechini	Aproximadamente esférica	20-90 nm	17

A **Tabela 1** apresenta algumas das metodologias de síntese empregadas para a obtenção de LaAlO_3 , os fatores que resultam nas diferenças observadas são os precursores, assim como a temperatura e tempo dos tratamentos térmicos. No próximo tópico será abordada a metodologia de síntese utilizada neste trabalho para a obtenção do LaAlO_3 dopado e não dopado com lantanídeos.

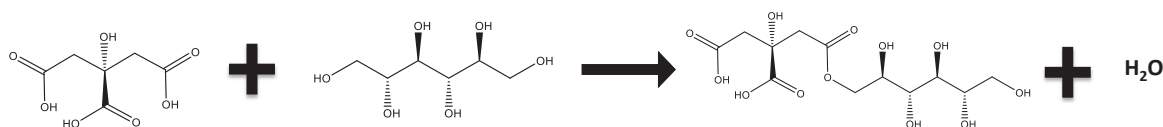
1.2 Método Pechini

O método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini, foi inicialmente desenvolvido por Magio Pechini¹⁴ para a obtenção de niobatos e titanatos de chumbo e de alcalino terrosos. Essa metodologia de síntese apresenta como vantagens a obtenção de pós em escala nanométrica, baixa temperatura de calcinação, homogeneidade química dos componentes em escala molecular, tamanho uniforme de partículas, baixo teor de impurezas, controle direto da estequiometria em sistemas mais complexos.¹⁴ Entretanto, assim como os outros métodos, esse apresenta desvantagens, sendo a obtenção de materiais com alto grau de aglomeração o principal ponto negativo ao ser aplicado na produção de sistemas *core/shell*.

Nesta metodologia, parte-se de um ácido α -hidroxicarboxílico (neste presente estudo utilizamos ácido cítrico), promovendo a complexação com os metais de interesse para formação do citrato metálico. Quando se trata de uma matriz composta por mais de um metal, que é o caso da proposta desta dissertação de mestrado, os mesmos devem ser estequiometricamente adicionados, assim como o metal dopante. Na sequência é adicionado um poli-álcool (aqui utilizamos sorbitol), que apresente afinidade pelos citratos produzidos. Com aquecimento entre 80-120 °C leva-se à formação de uma resina polimérica (**Figura 2**, representação da reação de poliesterificação), que posteriormente é pré-calcinada, resultando num material conhecido

como *puff*, o qual é desagregado e passado por uma peneira com posterior calcinação levando à formação da fase. ¹⁴ Após a formação da resina, é necessário submetê-la a um tratamento térmico em torno de 300 °C para quebra das cadeias poliméricas e queima parcial do material orgânico. Posterior a esta etapa, é feita a calcinação para união das partículas e promoção da oxidação dos cátions e formação dos cristalitos dos óxidos desejados. ¹⁸

Figura 2. Reação de esterificação, método **Pechini**



Fonte: Adaptado da referência 19.

Utilizando essa metodologia, rendimentos acima de 80% podem ser obtidos, as perdas de massa observadas são devido à etapa de desaglomeração do material, o qual é passado por uma peneira, por conseguinte levando à diminuição do rendimento.

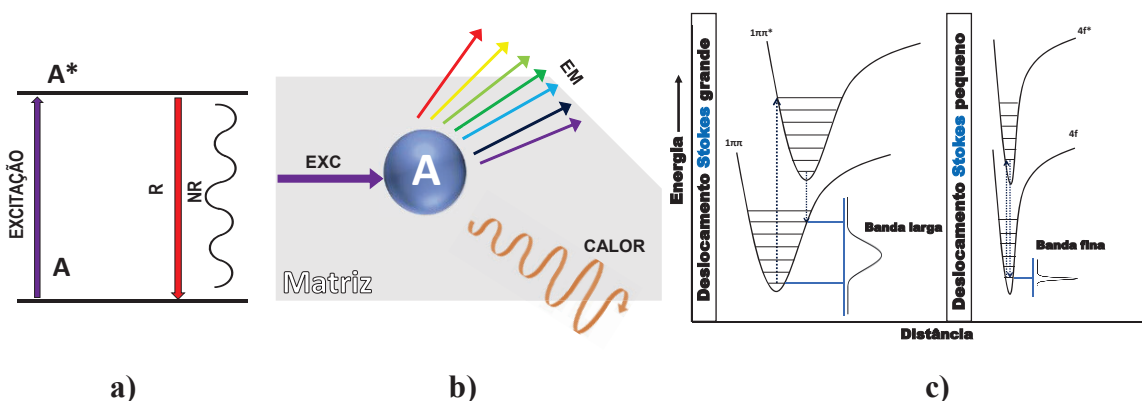
Outra abordagem, que também resulta em alto rendimento com controle de forma e tamanho das partículas, e que também foi utilizada em etapa inicial neste trabalho, é o método sol-gel; vale ressaltar que embora muitos autores tratem o método Pechini como sendo sol-gel, aqui fazemos a distinção, já que no método Pechini o precursor produzido é uma resina polimérica, e no método sol-gel forma-se o chamado “gel”, que é então seco, resultando no seu xerogel correspondente. Assim, neste trabalho, o material constituinte do *core*, para fins de comparação, também foi preparado por essa metodologia sol-gel, entretanto devido aos resultados obtidos, optou-se por manter o método Pechini modificado como metodologia padrão.

Os compostos sintetizados (LaAlO_3) apresentam certas características, quando incorporados a eles impurezas (dopantes); dependendo do componente utilizado como dopante, a propriedade resultante poderá ser a luminescente, sendo esses denominados “**materiais luminescentes**”. Essa característica será melhor discutida nos próximos tópicos.

1.3 Materiais luminescentes

Os materiais luminescentes são aqueles capazes de absorver energia (de origem não térmica) com posterior emissão de parte da mesma de forma radiativa (emissão de fótons), **Figura 3 b**). De modo geral, os processos de absorção e de emissão da radiação descritos anteriormente sugerem que qualquer composto pode manifestar o fenômeno da luminescência. Entretanto, a razão para que isso realmente não ocorra é a interferência de processos competidores, os quais envolvem a perda da energia absorvida via decaimento não radiativo (processos do tipo vibrônicos). No processo de luminescência em sólidos inorgânicos, representado esquematicamente na **Figura 3 a**), inicialmente a radiação de excitação é absorvida por um íon ativador ou centro luminescente (**A**) presente em uma matriz ou rede hospedeira, elevando-se a um estado excitado de maior energia (**A***). O estado excitado retorna ao estado fundamental com emissão radiativa, podendo também ocorrer perdas não radiativas, onde a matriz é aquecida por vibração resultando na dissipação de parte dessa energia. Para produzir materiais luminescentes com maior eficiência é necessário, portanto, reduzir os processos não radiativos ²⁰.

Figura 3. A luminescência de um íon **A** em uma matriz hospedeira, onde **EXC**: excitação; **EM** emissão; **CALOR**: retorno não radiativo ao estado fundamental (**a**), Esquema do nível de energia do íon luminescente **A**, o asterisco (*) indica o estado excitado, **R** o retorno radiativo e **NR** o retorno não radiativo ao estado fundamental (**b**), diagrama de coordenada configuracional para emissão de um (esquerda) cromóforo orgânico e (direita) íon lantanídeo (**c**).



Fonte: Adaptado das referências 20 e 21

As emissões variam de emissor para emissor, podendo ser verificadas bandas largas (no caso, por exemplo, de moléculas orgânicas fluorescentes) ou até mesmo finas (para o caso dos lantanídeos), conforme apresentado na **Figura 3 c**). As bandas finas de emissão, observadas para os íons lantanídeos como centro metálico em complexos ou como dopante em matrizes inorgânicas, devem-se ao fato de que a promoção de um elétron em um orbital 4f não causa e

nem sofre perturbação significativa com relação à estrutura eletrônica do sistema, pois os mesmos não participam diretamente da ligação (a covalência da ligação **Ln-ligante** é de no máximo 5 %). Desta forma, a distância internuclear é praticamente a mesma entre os estados excitados e fundamental, gerando finas bandas e um deslocamento pseudo-Stokes muito pequeno. Algo diferente é observado para moléculas orgânicas, onde o acoplamento é forte, gerando um estado excitado deslocado em relação ao estado fundamental inicial, resultando em um maior deslocamento Stokes e bandas largas de emissão.²¹

As intensidades das transições ópticas são governadas por regras de seleção, destacaremos as duas mais importantes:

(1) A regra de seleção de spin proíbe transições eletrônicas entre níveis com diferentes estados de spin ($\Delta S \neq 0$)

(2) A regra de seleção de paridade, ou regra de seleção de Laporte, proíbe transições eletrônicas (dipolo elétrico) entre níveis com a mesma paridade; podemos citar como exemplos as transições entre configurações eletrônicas *d* para *d*, ou *f* para *f*.

Devido às restrições das regras de seleção, muitas transições entre diferentes níveis de energia são ditas “proibidas”. Para o caso de sólidos, no entanto, as regras de seleção raramente podem ser tomadas como absolutas,²⁰

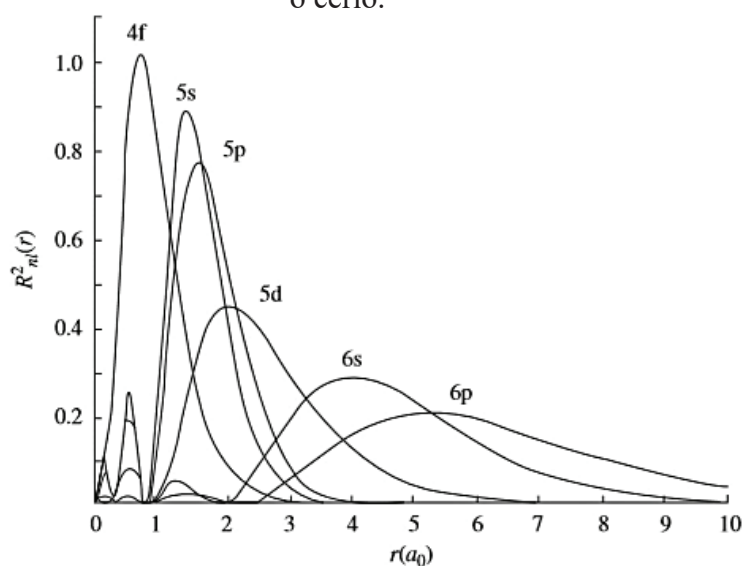
Dentre as diversas formas de induzir as transições, duas delas serão apresentadas a seguir: transições de dipolo magnético (**DM**) e transições de dipolo elétrico forçado (**DE**), sendo que ambas são verificadas para os emissores utilizados neste presente trabalho, **Eu³⁺** e **Tb³⁺**, cujas principais propriedades estão detalhadas mais a frente. A maioria das transições observadas para estes ativadores em questão são induzidas por dipolo elétrico. Uma transição de dipolo elétrico resulta da interação do íon lantanídeo com o vetor de campo elétrico através de um dipolo. As transições de dipolo elétrico intraconfiguracionais (por exemplo, transições *s-s*, *p-p*, *d-d* ou *f-f*) são proibidas pela regra de seleção Laporte. As transições podem ser parcialmente permitidas pelo acoplamento vibrônico ou pela mistura de configurações superiores, nas funções de onda $4f$ pelo efeito do campo cristalino. As transições observadas são muito mais fracas do que as transições de dipolo elétrico comuns. Portanto, elas são frequentemente denominadas transições de dipolo elétrico “induzidas”. As intensidades das transições de **DE** podem ser descritas pela teoria de Judd-Ofelt, sendo esta teoria desenvolvida para explicar as transições nas camadas $4f^n$. Uma transição **DM** é causada pela interação do íon lantanídeo com a componente magnética da luz, através de um dipolo magnético.²² Os próximos tópicos

abordarão as propriedades espectroscópicas dos ativadores que foram utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

Lantanídeos

Os elementos que compõem o grupo denominados terras raras são o grupo dos lantanídeos (do **La** ao **Lu**) com o acréscimo do escândio (**Sc**) e do ítrio (**Y**), sendo que alguns desses elementos apresentam certas características (propriedades luminescentes), descritas anteriormente, decorrentes de suas configurações eletrônicas. Grande parte das aplicações desses elementos envolvem seus estados de oxidação (**+III**), nesses casos os orbitais $4f$ mais internos são protegidos do ambiente químico pelos elétrons dos orbitais $5s$ e $5p$, **Figura 4**. Assim, os elétrons presentes nos orbitais f têm extensão radial limitada e não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. 21,23,26

Figura 4. Distribuição radial hidrogenóide das funções dos elétrons $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$, $6p$ para o cério.



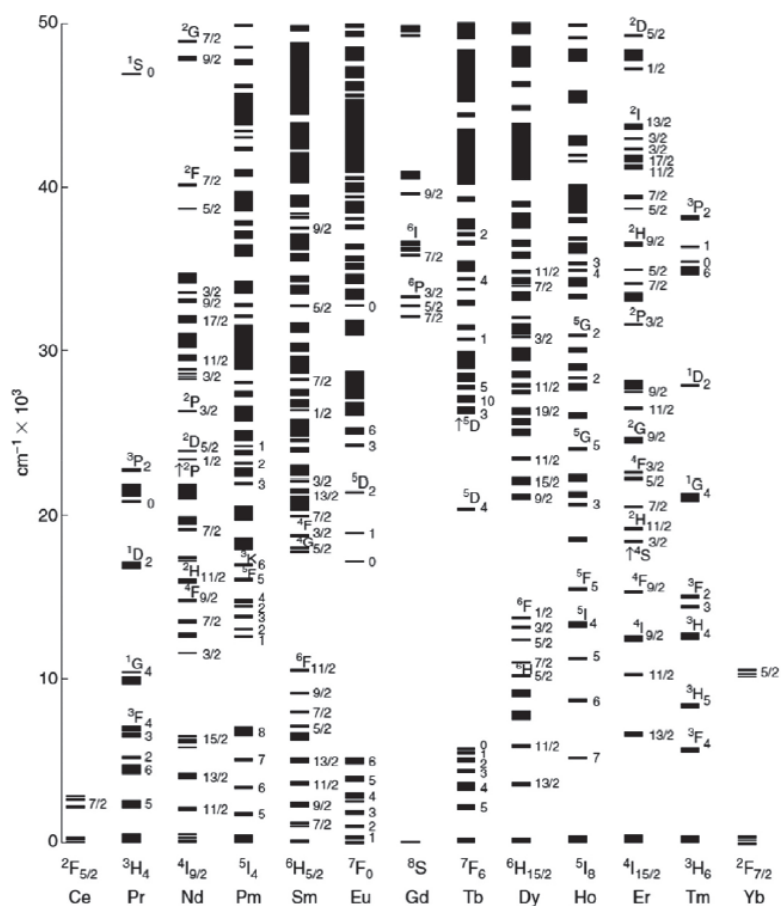
Fonte: Reproduzido da referência 24

As inúmeras aplicações das terras raras são devidas às suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. As propriedades químicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação

variável do nível $4f$ (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável.

A propriedades espectroscópicas de íons ativadores presentes em uma matriz, resultam de níveis de energia provenientes da configuração $4f^n$. Na **Figura 5** tem-se um diagrama de energia representativo de íons trivalentes em cristais de cloreto de lantânio, onde observa-se níveis discretos de energia. Como já mencionado anteriormente, no diagrama de coordenada configuracional, os níveis dos poços de potenciais apresentam parábolas paralelas entre o estado excitado e fundamental, sendo diretamente relacionado à proteção dos elétrons $4f$ do “ambiente”. A força do campo cristalino, no caso dos metais de transição d^n , está na faixa de 10.000 cm^{-1} , e para o caso dos lantanídeos é cerca de 100 cm^{-1} . Os lantanídeos utilizados nesse trabalho consistem de lantânio (o qual devido à ausência de elétrons no orbital $4f$ não apresenta propriedades ópticas na faixa do UV-Vis), európio e térbio, os quais, com exceção do lantânio terão suas propriedades melhor descritas.^{21,26}

Figura 5. Níveis de energia das configurações $4f^n$ de íons Lantanídeos trivalentes.



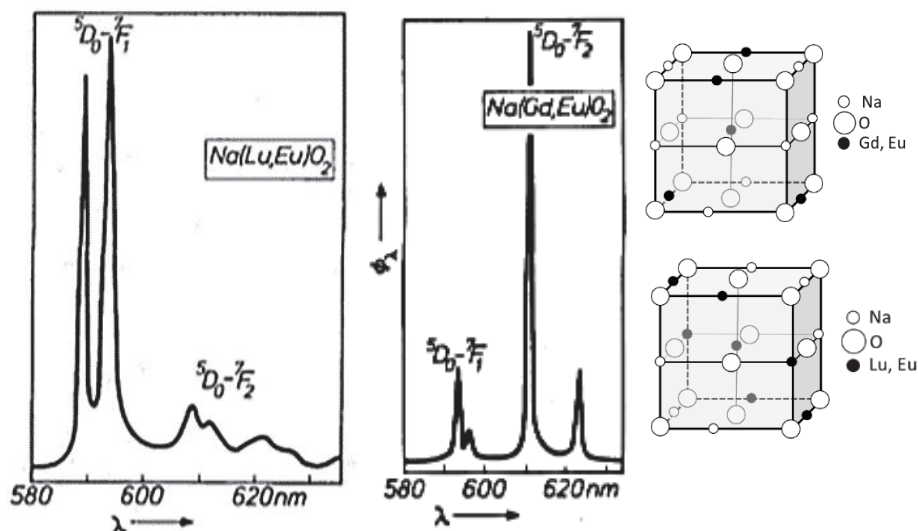
Fonte: Reproduzido da referência 25.

As transições ópticas intraconfiguracionais dos íons lantanídeos, de modo geral, consistem de dois tipos, sendo elas: transições de transferência de carga ($4f^n \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$) e, as transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$; ambas são permitidas, apresentando $\Delta R \neq 0$ (o deslocamento consiste na sobreposição dos poços de potencial do estado excitado e fundamental).^{20,26}

A emissão do íon Eu^{3+} , quando presente em matrizes inorgânicas, se manifesta em um conjunto de bandas estreitas, quase linhas, na região vermelha no espectro eletromagnético, características das transições dos estados excitados $^5\text{D}_0$ para os níveis fundamentais $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) da configuração $4f^6$; o termo 0 no nível $^5\text{D}_0$ indica que existem $2J+1$ subníveis, onde $J = 0$, sendo portanto observado apenas 1 subnível. Desta forma, não é desdobrado em subníveis na presença de um campo cristalino, já os níveis $^7\text{F}_J$ ($J \neq 0$) são divididos em subníveis, seguindo a expressão $2J+1$.

Se o íon lantanídeo ocupa uma posição sem centro de inversão, ocorre a mistura dos estados J de paridades opostas (para os níveis de $4f^n$) decorrente do campo cristalino. Devido à mistura desses termos as transições de dipolo elétrico (**DE**) agora não são mais estritamente proibidas e surgem como (fracas) linhas no espectro. Na **Figura 6** tem-se como exemplo clássico os espectros de emissão do $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{NaGdO}_2:\text{Eu}^{3+}$, onde ambas as matrizes hospedeiras apresentam a estrutura sal de rocha, mas com uma diferença estrutural entre os íons metálicos Lu^{3+} e Na^+ . Para o NaLuO_2 , os íons terra raras ocupam sítios centro simétricos; já para o NaGdO_2 o íon terra rara ocupa sítio octaédrico. Entretanto, devido à disposição dos átomos, não se verifica a presença de um sítio centro simétrico. Devido à presença do sítio com centro de inversão, o $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}^{3+}$ exibe a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dominante, e as outras transições ocorrem com intensidades menores; já para o NaGdO_2 a transição dominante observada refere-se a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, já que neste caso a perda do centro de inversão favorece a mistura de J , e portanto, transições de dipolo elétrico induzido. Na **Tabela 2** tem-se de maneira resumida as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon emissor Eu^{3+} , juntamente com algumas características de cada uma, com foco nas visualizadas nos espectros obtidos até o intervalo de 550 a 750 nm ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4).²⁶

Figura 6. Espectros de emissão de NaLuO_2 e NaGdO_2 dopados com Eu^{3+} . Em $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}^{3+}$ domínio da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e em NaGdO_2 , da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Acima de cada espectro está a representação esquemática da estrutura cristalina da matriz hospedeira.



Fonte: Adaptado da referência 26.

Tabela 2. Características gerais das transições observadas nos espectros de luminescência do európio(III)²⁰

Transição	Dipolo característico*	Comprimento de onda observado	Intensidade relativa**	Observação
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	DE	570-585	vw até s	Apenas observado em simetrias C_n , C_{nv} e C_s
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	MD	585-600	s	Intensidade independente do ambiente
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	DE	610-630	s até vs	Transição hipersensível, intensidade muito alta, dependente do ambiente
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	DE	640-660	vw até w	Transição proibida
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	DE	680-710	m até s	Intensidade dependendo do ambiente, entretanto não é hipersensível
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	DE	740-770	vw	Transição proibida
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	DE	810-840	vw até m	Raramente medida e observada, devido a região de varredura

*ED = transição induzida por dipolo elétrico, MD = transição induzida por dipolo magnético; ** devido a começarem com as mesmas iniciais fraco e forte utilizaremos a abreviações em inglês *strong* (s) para indicar forte e *weak* (w) indicando fraca. vw = muito fraca, w = fraca, m = médio, s = forte, vs = muito forte.

Fonte: Reproduzido da referência 20.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (0-0) do Eu^{3+} é estritamente proibida, de acordo com a teoria de Judd-Ofelt, que estabelece a regra de seleção onde somente transições entre níveis $\Delta J = 2, 4$ e

6 são permitidas por mecanismo de dipolo elétrico induzido, se a luminescência inicia-se de um nível no qual $J = 0$, por exemplo 7F_0 ou 5D_0 .²⁶ A presença dessa transição 0-0, portanto, é um exemplo bem conhecido da quebra das regras de seleção desta teoria. Diversos autores tentam explicar teoricamente o porquê dessa transição ser observada, a partir de modelos que incluem a quebra da aproximação entre a teoria de Judd-Ofelt e a teoria de perturbação de terceira ordem. No entanto, a explicação mais óbvia é assumir que esta transição é devido à mistura de J ou à mistura de estados de transferência de carga de mais baixa energia (*low-lying charge transfer*) nas funções de onda da configuração $4f^6$. A mistura de J resulta de perturbações do campo cristalino, levando à mistura de funções de onda de termos com diferentes valores de J.²⁶ Já, baixas energias para os estados de transferência de carga, resultam em fortes efeitos do campo cristalino, que por sua vez intensificam a mistura de J. Desta forma, a detecção dessa transição é um indicativo da presença do íon Eu^{3+} em sítios de menor simetria, sem centro de inversão, pertencentes aos seguintes grupos pontuais: C_{nv} , C_n ou C_s .²⁰ Esta transição é utilizada, portanto, para a estimativa dos possíveis sítios, os quais o íon európio(III) esteja ocupando, sendo que os mesmos devem ser não equivalentes com diferentes simetrias. A detecção de uma componente 0-0 indica a presença de um sítio devido a não degenerescência dos níveis 7F_0 e 5D_0 ; já, a observação de mais componentes dessa transição indica mais de um sítio. Entretanto, isso não pode ser tomado como verdade absoluta, pois como indicado anteriormente, só serão verificados para as simetrias C_{nv} , C_n ou C_s .²⁶

Com relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (0-1), esta por sua vez é permitida por dipolo magnético. Embora a intensidade de uma transição de um dipolo magnético ser altamente independente do ambiente o qual o Eu^{3+} está inserido, deve-se notar que a invariabilidade da intensidade dessa transição apenas aplica-se à intensidade integrada total da mesma e não às intensidades individuais das componentes do campo cristalino. Apesar da intensidade total da transição 0-1 poder ser influenciada pela mistura de J, sua intensidade é frequentemente considerada como sendo constante e utilizada para calibrar a intensidade do espectro de luminescência do Eu^{3+} . Na comparação entre dois espectros, as intensidades são dimensionadas de uma forma que elas tenham a mesma intensidade (integrada) em ambos. Verifica-se a intensificação desta transição em espectros de sólidos com estruturas centro simétricas. Entretanto, em nosso presente estudo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ não pode ser negligenciada. A detecção de mais do que três linhas na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ indica a presença de mais de um sítio para o Eu^{3+} ($2J + 1$), interpretação essa que se compara à investigação utilizada para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, neste caso não se limitando a sítios de baixa simetria. Essa transição pode,

portanto, ser utilizada para detectar múltiplos sítios não equivalentes se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é proibida.²⁶

Considerando-se agora a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (0-2), esta é também denominada hipersensível, o que significa que sua intensidade é muito mais influenciada pela simetria local do íon Eu^{3+} e a natureza dos ligantes. Transições hipersensíveis obedecem a regra de seleção $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ e $|\Delta J| \leq 2$.²⁶

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (0-3), por outro lado, geralmente é muito fraca, por ser proibida, segundo a teoria de Judd-Ofelt, e essa transição apenas tem sua intensidade ampliada via mistura de J. Desta forma, sua observação indica forte mistura de J e forte perturbação proveniente do campo cristalino.²⁶

Por fim, no caso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (0-4), permitida por dipolo elétrico, a interpretação de sua intensidade requer muito cuidado, já que ela se manifesta em uma região do espectro na qual a maioria das fotomultiplicadoras tem baixa sensibilidade, o que requer correções. Tomada as devidas precauções com relação a estas correções, sua intensidade não deve ser considerada em termos absolutos, mas sim comparadas com a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de dipolo magnético. Em muitos espectros de luminescência de európio(III), a intensidade relativa da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ é menor do que a da ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, mas exceções existem. Por exemplo, em compostos onde Eu^{3+} ocupa sítios de simetria D_{4d} , a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ domina porque não há centro de inversão, sendo que sob esta simetria a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é proibida.²⁶

Apesar da emissão do íon Eu^{3+} ser um processo eficiente, a baixa absorção da luz é um dos problemas encontrados por esse emissor. A transição ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ (em 395 nm) é a transição f - f mais intensa no espectro de absorção para compostos de Eu^{3+} , e ela é frequentemente utilizada para direcionar a excitação nos níveis $4f^6$. Entretanto, a absorvidade molar, ϵ , desses compostos é inferior a $5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, dessa forma apenas uma pequena parcela da excitação da luz é absorvida. Os espectros de emissão são dos estados excitados 5D_0 para os níveis 7F_J com baixos valores de J (J= 0, 1, 2, 3, 4), o que facilita a interpretação do espectro, devido ao baixo número de possíveis transições ocasionadas pelo campo cristalino.²⁶ A mistura de J pode resultar em uma pequena relaxação da regra de seleção, o que faz necessário uma precisa teoria descritiva da energia dos níveis da estrutura do Eu^{3+} com configuração $4f^6$.

A baixa absorvidade molar de lantanídeos, no caso em questão do íon Eu^{3+} , pode ser minimizada pela inserção deste em matrizes onde possa ocorrer transferência de energia entre íons componentes da rede e o ativador. Neste caso, uma transição a ser considerada é a transferência de carga, resultante da transferência de elétrons do O^{2-} vizinho ao íon Eu^{3+} ,

levando à redução de Eu^{3+} a Eu^{2+} ; entretanto esse processo é muito rápido e o estado de oxidação divalente não é estabilizado. Estas transições se manifestam na forma de bandas de absorção na região do ultravioleta e são denominadas bandas de transferência de carga (CT) ou, mais precisamente, bandas de transferência de carga ligante-metal (LMCT). São muito intensas em comparação às transições $f-f$, e esse fato se deve por serem permitidas pela regra de seleção **Laporte**.²⁶ As bandas de transferência de carga podem, portanto, ser úteis para a sensibilização da luminescência do Eu^{3+} , pois de fato atuam como antena absorvendo e transferindo a energia de excitação para o íon Eu^{3+} .²⁶

Outro lantanídeo utilizado nesse trabalho como ativador é o térbio, o qual assim como o európio tem como estado de oxidação mais estável o 3+, resultando na configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^8$; assim como para o Eu^{3+} para o Tb^{3+} os elétrons presentes no orbital f são protegidos do ambiente externo pela presença dos elétrons dos orbitais $5s$ e $5p$. A emissão do Tb^{3+} se deve à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, que ocorre principalmente na região verde do espectro eletromagnético. No entanto, em alguns casos e sob baixas concentrações de térbio, na matriz hospedeira em determinado sítio, pode haver uma contribuição considerável para a emissão a partir do decaimento radiativo do nível mais alto $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$, principalmente no azul.²⁰ Com base nestes dados, o íon Tb^{3+} apresenta potencial em diversas aplicações óticas, tais como em diodos emissores de luz (LED), dispositivos eletroluminescentes, em sistemas biológicos, onde é utilizado como sonda espectroscópica no estudo de biomoléculas e suas funções.^{27,28}

Tempo de vida

Uma das propriedades de extrema importância, para o estudo de processos radiativos e não radiativos em materiais luminescentes envolve, a taxa com que esses processos ocorrem, a partir da qual podem ser extraídos dados como a eficiência quântica referente ao estado excitado do emissor. Uma das formas de estudar essas propriedades é utilizando o tempo de vida de decaimento de estado excitado, τ , que é uma combinação de todas as probabilidades para decaimentos radiativos e não radiativos. Esse processo ocorre após a população de um estado excitado, pela absorção de radiação ou pela transferência de energia, sendo que três principais processos ocorrem para relaxar (despopular) o estado excitado: (1) decaimento radiativo, (2) decaimento não radiativo em que a energia de excitação é convertida em quanta vibracional para o ambiente (fônons), e (3) transferência de energia não radiativa entre os íons. As taxas de decaimento, por relaxação multifônons, não são diretamente observadas. Sua presença e relativa

importância é determinada pela comparação do tempo de vida do estado excitado observado com o tempo de vida radiativo total, e as diferenças são atribuídas a ocorrência de transições não radiativas.^{26,21}

O tempo de vida τ é o tempo medido quando a população do estado excitado tem o decaimento na ordem de $1/e$ (36,8%) da população inicial. Existem duas formas de se medir o tempo de vida: domínio de tempo (*time-domain*) e domínio de frequência (*frequency-domain*).²⁹ Neste trabalho, aplicou-se o método de domínio de tempo (*time-domain*), onde a amostra é excitada com um pulso de luz. A largura do pulso (persistência) é a mais curta possível, devendo ser mais curta do que o tempo de vida do estado excitado do material em questão. Para a medida do tempo de vida de compostos de Eu^{3+} , tipicamente uma lâmpada com flash na faixa de microssegundo é utilizada. A intensidade é dependente do tempo, seguindo o pulso de excitação, e pode ser interpretada a partir da seguinte equação:

$$I(t) = I(0)\exp(-t/\tau) \quad \text{Equação 1}$$

Onde, $I(t)$ é a intensidade no tempo t , $I(0)$ é a intensidade em $t=0$, τ é o tempo de vida. No caso de um decaimento simples (monoexponencial), o tempo de vida τ pode ser calculado a partir da inclinação do gráfico de $\ln I(t)$ em função de t .²⁶ Em casos de curvas de decaimento, que não sejam monoexponenciais, um procedimento de ajuste pode ser utilizado, sendo possível obtê-lo utilizando um *software* que realize tratamentos matemáticos (p.ex. *OriginLab*). Além das propriedades do íon emissor, em matrizes hospedeiras distintas do LaAlO_3 , a seguir serão descritas as principais características dessa matriz dopada com diferentes íons ativadores.

1.4 Aluminato de lantânio dopado com íons lantanídeos.

Como já mencionado anteriormente, os luminóforos são materiais importantes na tecnologia devido à sua capacidade de converter a radiação eletromagnética incidente em luz de comprimento de onda diferente da fonte utilizada. Neste contexto, a matriz LaAlO_3 dopada com lantanídeos (Ln) apresenta propriedades notáveis que podem ser exploradas, dentre elas seu uso para aumentar a eficiência em células solares, lasers, etc. Esta matriz é considerada uma boa hospedeira para TR devido à sua energia de fônon de 742 cm^{-1} , relativamente baixa, diminuindo a probabilidade de perdas por vibração, além de apresentar *band gap* de 5,6 eV, o que garante a não reabsorção da energia emitida por parte da matriz. É importante destacar também que, como mencionado anteriormente, na simetria romboédrica de LaAlO_3 os íons La^{3+}

ocupam sítios de simetria D_3 . Neste caso, especificamente, se o íon Eu^{3+} estiver ocupando sítios com esta simetria, dentre as transições originárias do estado excitado 5D_0 , a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não deve ser observada; a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ deve apresentar no máximo duas componentes dentre as três possíveis, de acordo com a regra de multiplicidade $(2J+1)$. Para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ deve-se detectar até três componentes das cinco previstas, e por fim, para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ até seis das nove componentes totais devem ser detectáveis. Ou seja, neste tipo de simetria trigonal os desdobramentos nos níveis 7F_J não são totais como em baixas simetrias do tipo C_n , C_{nv} e C_s , características das classes ortorrômbica e monoclinica. A seguir, tem-se um levantamento de trabalhos encontrados na literatura envolvendo sistemas contendo essa matriz combinada com íons ativadores terras raras.

Liu *et al.*³⁰ reportaram a síntese do luminóforo $LaAlO_3:Sm^{3+}$ pelo método Pechini, o qual sob excitação com luz UV ou feixes de elétrons de baixa tensão, emitem na região amarela do espectro eletromagnético com boas coordenadas de cromaticidade. As propriedades de catodoluminescência (CL) de $LaAlO_3:Sm^{3+}$ são comparáveis com os dos correspondentes luminóforos comerciais, o que o qualifica para uma potencial aplicação em dispositivos FED (*Field Emission Display*). Por outro lado, Maczka *et al.*³¹ relatam que ao se codopar esta matriz com Dy^{3+} e Eu^{3+} observa-se emissão de luz na região do azul ao vermelho, sendo a mais intensa a emissão amarelo-esverdeada. Neste trabalho, os autores também incluem medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX), no qual constatou-se material com alto grau de cristalinidade e utilizando a equação de Scherrer foi determinado o tamanho médio de cristalito de 63,4, 54,8, 51,9 e 49,9 nm para $LaAlO_3$, $La_{0,9}Dy_{0,1}AlO_3$, $La_{0,9}Er_{0,1}AlO_3$ e $La_{0,8}Dy_{0,1}Er_{0,1}AlO_3$, respectivamente. Também se encontra na literatura relatos da matriz $LaAlO_3$ dopada com Eu^{3+} , por exemplo via método da combustão, sendo que nesse sistema estudado a concentração ótima de Eu^{3+} foi de 5%, acima da qual ocorre a supressão da luminescência por concentração ou o chamado efeito *quenching*³². Além de apresentar emissão sob excitação no UV, caso a matriz $LaAlO_3$ seja dopada com Tm^{3+} , por exemplo, como estudado por Deren *et al.*³³, verifica-se o processo de emissão anti-stokes ou conversão ascendente (*up-conversion*). Neste trabalho citado, especificamente, são discutidos os mecanismos possíveis de três ou mais fótons de absorção do estado excitado e o relaxamento cruzado em função da estrutura eletrônica do íon Tm^{3+} , havendo emissão no azul ao se incidir radiação de 980 nm.

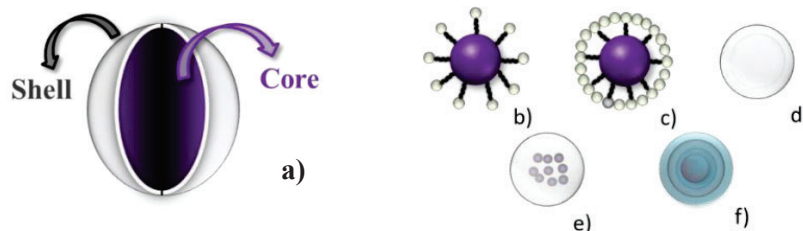
Em termos de desempenho do luminóforo pretendido, não só características como forma e tamanho das partículas são importantes, mas também os fatores que afetam a intensidade da

emissão dos centros luminescentes, ou seja, as características ópticas. Neste caso, nos materiais produzidos a transferência de energia entre a matriz e os íons ativadores deve ser eficiente evitando-se, portanto, efeitos de supressão da luminescência. Dentre os principais efeitos de supressão têm-se a concentração excessiva de íons dopantes que leva à supressão por concentração, a migração de energia entre íons dopantes adjacentes quando o sistema é codopado, além da presença de espécies desativadoras na superfície das partículas, em função da grande área superficial e alta reatividade inerente a esses sistemas. Estas espécies desativadoras, que podem ser até consideradas sítios parasitas, têm origem muitas vezes na própria atmosfera ou meio de síntese ou mesmo pela exposição do material ao ar após sua confecção, podendo ser grupos hidroxilas, íons carbonatos, entre outros. Para evitar esta exposição superficial e também minimizar efeitos de codopagem indesejados, uma das soluções encontradas seria a utilização de sistemas do tipo *core/shell*. Desta forma, no item a seguir, tem-se uma breve descrição deste tipo de sistema.

1.5 *Core/shell*

Como apresentado na **Figura 7**, um sistema do tipo *core/shell* (também representado como *core@shell*) é composto por duas partes: o *core*, ou núcleo, é a parte do sistema responsável pela forma e contribui para as propriedades finais do composto pela combinação das propriedades magnéticas,^{34,35} óticas, elétricas, mecânicas e catalíticas³⁶ dos componentes que compõem o *core* e o *shell* e podem ser moduladas de acordo com a forma e tamanho. O *shell*, denominado casca, é a região externa do sistema, e dependendo da sua espessura, a mesma não contribuirá com a forma do sistema e sim com as propriedades. Esse tipo de material é obtido ao se encapsular uma partícula com sólidos inorgânicos ou orgânicos, biomoléculas ou macromoléculas³⁷.

Figura 7. Sistemas do tipo *core/shell*, onde em a) tem-se uma representação da inserção de uma camada à superfície do núcleo, b) moléculas funcionais ancoradas à superfície do núcleo, c) camada completa de moléculas funcionais rodeando o núcleo, d) estruturas *core/shell* "ocas" através da dissolução ou calcinação do núcleo, e) encapsulamento de núcleos pequenos e f) partículas com multicamadas

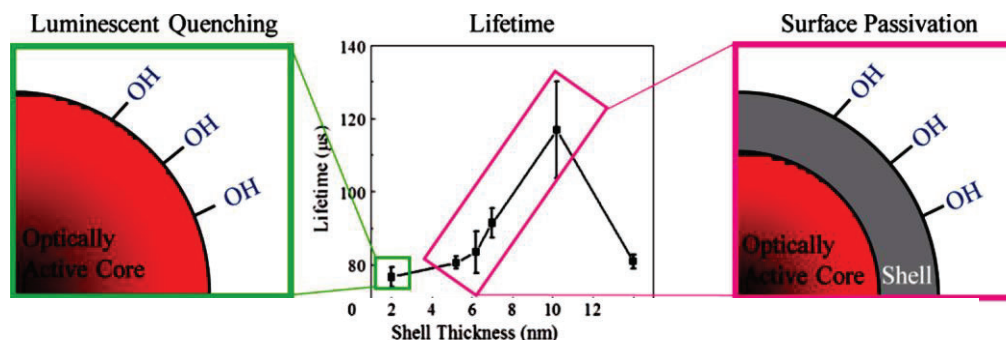


Fonte: Adaptado da referência 37

Sistemas do tipo *core/shell* não são apenas formados por partículas esféricas recobertas com uma pequena camada de *shell*, esses materiais podem apresentar formas variadas desde de hastes, fios, tubos, anéis, cubos, etc ³⁸. De uma maneira, geral a preparação de partículas recobertas envolve um procedimento altamente controlado de síntese em várias etapas, para assegurar o encapsulamento completo das partículas do *core*. Existem vários métodos para obtenção de estruturas do tipo *core/shell* ³⁹, tais como via precipitação ^{40,41}, polimerização (*Graft Polymer*) ⁴², microemulsão de micela inversa ⁴³, condensação sol-gel ⁴⁴, técnica de adsorção camada a camada ⁴⁵, entre outros.

Utilizando então sistemas deste tipo na produção de luminóforos, com relação à propriedade luminescente dos materiais resultantes, tem sido estudado o efeito da passivação da superfície das partículas no tempo de vida da luminescência, assim como o efeito da composição química do *shell* na sensibilização do íon emissor. ⁴⁶ Além disso, tem sido demonstrado que o recobrimento melhora o tempo de vida útil total de luminosidade até 50%. ⁴⁷ A presença de espécies desativadoras na superfície das partículas é inibida pela deposição de uma camada de *shell* sobre o *core*. Dentre os sistemas que levam à extinção de luminescência, podem-se destacar dois mecanismos: sítios de extinção superficiais (grupos hidroxila de superfície) e dissipação através de vibrações via fônons de rede. Dorman *et al.* Monitoraram, utilizando MET, a variação da espessura de uma casca de Y_2O_3 (*shell*) em nanopartículas de $Y_2O_3:Er^{3+}$ (*core*). Estes sistemas também foram estudados quanto às suas propriedades ópticas, sendo verificado um aumento no tempo de vida do estado excitado do íon emissor nos materiais obtidos, o que pode ser explicado pela proteção da superfície em função do *shell* de óxido de ítrio e, portanto, eliminação de processos de transferência de energia entre Er^{3+} e grupos hidroxila. O efeito observado pelos autores está apresentado na **Figura 8**. ⁴⁴

Figura 8. Efeito da presença de grupos desativadores na superfície das partículas e influência dos sistemas *core/shell* $Y_2O_3:Er^{3+}@Y_2O_3$ no tempo de vida de estado excitado do íon emissor.



Fonte: Reproduzido da referência 46.

Fica evidente então que a estratégia de preparação de luminóforos, utilizando de sistemas do tipo *core/shell*, tem como principal função evitar a perda de energia ocasionada por transferência indesejada entre os íons dopantes, sem que seja necessária reduzir a concentração de qualquer um deles. Dorman *et al.*⁴⁸ verificaram também a diminuição da transferência de energia para grupos desativadores presentes na superfície de luminóforos a base da matriz fosfato de lantânio. Neste estudo foi constatado ainda que os sistemas do tipo *core/shell* contribuem para evitar transferência de energia entre íons TR na rede, e portanto, aumentando a eficiência de emissão.

Zhu *et al.*⁴⁹ descreveram que as heteronanoestruturas *core/shell* $YVO_4:Eu^{3+}@YBO_3$ apresentam fotoluminescência (PL) muito mais intensa do que nanopartículas de $YVO_4:Eu^{3+}$, sob as mesmas condições. Neste trabalho a razão molar (S), de recobrimento nas estruturas *core/shell*, é um fator crítico no aumento de fotoluminescência. As heteronanoestruturas apresentaram a maior eficiência de PL quando $S = 1/7$, cuja intensidade PL foi 27% maior que a das nanopartículas não recobertas de $YVO_4:Eu^{3+}$. Quando $S > 1/7$, a intensidade de PL diminuiu com o aumento da percentagem molar de recobrimento, indicando que se tem uma espessura limite para que os processos de perda sejam minimizados.

Lin *et al.*^{50, 51} prepararam nanopartículas de $CeF_3, CeF_3:Tb^{3+}$ e $CeF_3:Tb^{3+}@LaF_3$, as quais exibem a emissão característica de Ce^{3+} ($5d-4f$) e Tb^{3+} ($f-f$), respectivamente. Quando as nanopartículas de $CeF_3:Tb^{3+}$ foram revestidas com LaF_3 , a intensidade de emissão foi melhorada em 28% em relação àquelas de $CeF_3:Tb^{3+}$. Os processos de perda de energia na superfície das nanopartículas foram significativamente diminuídos pelo encapsulamento com LaF_3 , que proporcionou uma barreira para a migração de energia para a superfície externa do

shell, e assim a intensidade de luminescência e a tempo de vida das nanopartículas do sistema *core/shell* foram intensificadas.

Boyer *et al.*⁵² sintetizaram nanopartículas de **NaGdF₄:Tb³⁺,Ce³⁺@NaYF₄**, que apresentaram luminescência verde sob excitação ultravioleta (UV). As nanopartículas *core/shell* tiveram aumento no rendimento quântico (~30%) sob luz UV e maior resistência à oxidação do Ce³⁺, quando comparadas com as propriedades das nanopartículas do *core*.⁵³ Além destes materiais, aplicados na confecção de sistemas *core/shell*, outro tipo muito utilizado no encapsulamento de partículas é a sílica, devido a suas funcionalidades tanto de proteção como modificação da superfície. A seguir tem-se uma breve abordagem a respeito dos componentes propostos para compor o *shell*.

1.6 Óxido de Lantânio (La₂O₃)

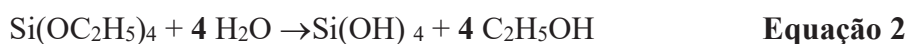
Um dos compostos propostos para compor o *shell* foi o **La₂O₃**, o qual apresenta estrutura cristalina do tipo hexagonal com grupo espacial P3m1, estando o lantânio em um sítio não centro simétrico.⁵⁴ Sendo esse um óxido do tipo sesquióxido, o qual por ser transparentes no visível e infravermelho, não possuir níveis baixos de energia podem ser incorporados a ele íons ativadores os quais tem mínima interação com a matriz. Esses tipode de matrizes dopadas com lantanídeos resulta em luminóforos com uma grande gama de aplicações, como por exemplo, laser de estado sólido, lâmpadas luminescentes, fibras óticas de sistemas de comunicação entre outras.⁵⁵

1.7 Sílica (SiO₂)

A sílica é um dos componentes do sistema *core/shell* desenvolvido nesse trabalho, sendo que sua utilização se justifica baseada nas seguintes características: alta estabilidade contra a coagulação, quimicamente inerte, opticamente transparente, além de não afetar as reações redox nas superfícies do *core*. Somados a estas características que já a tornam um interessante material para compor o sistema *core/shell*, outros fatores de extrema importância são a sua capacidade de desaglomerar as partículas por ela recobertas e proporcionar uma proteção superficial ao *core*.⁵⁶

Duas das metodologias mais utilizadas para a obtenção de nanopartículas *core/shell* contendo SiO₂ são o método Stöber⁵⁷ e a microemulsão⁵⁸, sendo a primeira aplicada nesse trabalho, a qual resulta em partículas não cristalinas e porosas. O método Stöber envolve duas

reações consecutivas, hidrólise e condensação de tetraetilortossilicato (TEOS - $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) em meio alcoólico na presença de hidróxido de amônio (NH_4OH), que age como catalisador. Em princípio ocorre a substituição dos grupos etoxi por grupos hidroxila, ou seja, processo de hidrólise; após essa etapa há a policondensação onde os siloxanos formam a SiO_2 .⁵⁷ Ambos os processos estão apresentados nas Equações 1 e 2.



Ao variar a razão relativa de TEOS em relação ao solvente (diluição) e à quantidade de catalisador, pode-se sintetizar estas partículas em vários tamanhos, num intervalo de ~ 50 nm a 1 μm . A redução da concentração de TEOS leva à formação de partículas menores e a variação da concentração de NH_4OH (catalisador) também altera o tamanho, além da porosidade e da forma destas partículas.⁵⁷

Outra característica interessante para a aplicação de sílica em meio biológico refere-se à sua biocompatibilidade, o que viabiliza sua utilização no revestimento de nanopartículas para posterior aplicação em organismos vivos. A sílica é capaz também de suportar altas temperaturas de calcinação, o que é útil para melhorar a cristalinidade dos materiais luminescentes. Em um dos trabalhos encontrado na literatura envolvendo recobrimento de nanopartículas luminescentes com SiO_2 observou-se de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Uma melhoria significativa da intensidade de luminescência também foi observada em $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}@\text{SiO}_2$.⁵⁹

Uma classe de compostos a qual utiliza como componente primário materiais contendo sílica, ou até mesmo a própria, são denominados híbridos inorgânico-orgânicos. Esses sistemas terão um breve detalhamento no item que segue.

1.8 Híbridos inorgânico-orgânicos

Os materiais denominados híbridos resultam da combinação de diferentes componentes; como exemplo podemos citar os desenvolvidos nesse trabalho, os quais possuem uma componente inorgânica (*core/shell*) e outra orgânica (complexo). Esses materiais são divididos em duas classes, conforme o tipo de ligação existente entre os componentes: **Classe I**, as ligações existentes entre as duas fases são forças fracas, tais como a de Van der Waals, eletrostática, ligação de hidrogênio; **Classe II**, envolvem ligações covalentes ou iônico-covalentes, sendo essas mais fortes. A Classe II, apresenta vantagens como minimização da separação de fases e melhor definição da interface inorgânica-orgânica.⁶⁰

Além de sua síntese, um dos maiores desafios encontrados para esses sistemas é obter materiais que exaltem as melhores propriedades de ambos os componentes, assim como nos sistemas *core/shell*. A forma de combinação é variável, sendo que o híbrido pode ter a parte inorgânica interna ou superficial envolvida por uma parte orgânica ou vice-versa. Assim, na denominação do híbrido, já se tem uma referência quanto à ordem de planejamento do sistema, ou seja, em um híbrido inorgânico-orgânico a fase inorgânica é a base, e em um híbrido orgânico-inorgânico o inverso. Um exemplo de sistemas híbridos orgânico-inorgânicos são aqueles contendo complexos de terras raras, os quais são investigados em função da baixa estabilidade térmica da parte orgânica, visando produzir materiais com propriedades ópticas adequadas mais resistentes termicamente ⁶¹. Neste contexto, Franville *et al*, ⁶² na busca de luminóforos híbridos orgânico-inorgânicos aplicáveis em dispositivos de iluminação, descrevem a síntese de híbridos luminescentes constituídos por complexos orgânicos de Eu^{3+} covalentemente ligados e envolvidos por uma rede inorgânica de sílica produzida via processo sol-gel. Os autores também investigaram a presença de moléculas de água completando a esfera de coordenação do íon **TR** e verificaram o aumento da estabilidade térmica, após a formação da camada de sílica, sugerindo, portanto, a possibilidade de aplicação deste luminóforo híbrido orgânico-inorgânico em dispositivos de iluminação. ⁶² A seguir tem-se exemplos de outros sistemas híbridos contendo complexos luminescentes já descritos na literatura.

Yang *et al* ⁶³ relataram a síntese de um novo material híbrido orgânico-inorgânico emissor de luz na região do vermelho composto por complexos de β -dicetonato de európio(III) ligados a zircônia, cuja intensidade de emissão é maior do que a do complexo puro. Este híbrido também foi suportado em polimetilmetacrilato (PMMA) na forma de filmes finos transparentes, os quais apresentaram a emissão no vermelho mais intensa sob excitação no UV e portanto, potencial aplicação em concentradores solares. Petrova *et al* ⁶⁴, por outro lado, investigaram a fotoluminescência de híbridos inorgânico-orgânicos compostos por uma matriz inorgânica vítrea a base de B_2O_3 e PbF_2 e de um luminóforo organometálico, no caso o complexo tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)butano-1,3-dionato-(1,10-fenantrolina)európio(III).

Além do planejamento de híbridos contendo duas componentes (binários), Sheng *et al* ⁶⁵ descreveram a síntese de um híbrido ternário de lantanídeos contendo uma componente orgânica, uma inorgânica e uma polimérica. O complexo é formado por dibenzilmetano e Eu^{3+} , a fase inorgânica é composta por sílica (Si-O-Si) e a fase polimérica contém o polímero orgânico poli(4-vinilpiridina). Nesse estudo foi investigada a influência da camada de PVP na luminescência do híbrido, a partir do estudo detalhado da sua microestrutura e da

fotoluminescência em comparação com o complexo binário. Os resultados demonstraram que a introdução do PVP leva a microestruturas mais ordenadas, além do aumento da intensidade luminescente, sendo que dados de eficiência quântica sugeriram que o material híbrido ternário orgânico-inorgânico-polimérico apresenta o mecanismo de transferência de energia intramolecular mais efetivo.

Assim, dentro das possíveis estratégias de planejamento de sistemas híbridos inorgânico-orgânico, ao partir-se de um *core/shell* inorgânico, onde o *core* é um luminóforo e o *shell* é composto de sílica, para inserir o componente orgânico deve-se recorrer ao chamado processo de funcionalização. Neste processo cria-se uma ligação entre as duas fases do híbrido, unindo a parte orgânica com a parte inorgânica, nesse caso resultando nos híbridos de Classe II. O reagente que inicia a etapa de formação do sistema híbrido, especificamente em partículas de sílica ou contendo sílica, são os agentes de acoplamento sililantes, resultantes de reações de sililação, os quais reagem com grupos silanóis presentes na superfície da partícula de sílica, criando uma ligação covalente entre os grupos.⁶⁶ A partir do momento que a superfície da sílica está funcionalizada é possível o acoplamento de moléculas orgânicas de interesse através dos grupos amino.

Uma classe muito interessante de moléculas que atuam como ligantes orgânicos, para complexação com íons metálicos, são as bases de Schiff. Inclusive elas são uma alternativa bastante utilizada na obtenção de complexos de **TR** por apresentarem átomos de nitrogênio (imina) e oxigênio (aldeídos), que estabilizam uma diversidade de íons metálicos, com diferentes estados de oxidação, em especial ácidos duros como os íons **TR**⁶⁷. As bases de Schiff podem ser obtidas pela condensação de salicialdeído (ou derivados) com aminas alifáticas ou aromáticas primárias. Além disso, a utilização desses ligantes decorre da sua alta absorção de radiação na região do UV-Vis, quando comparados aos íons **TR**, que apresentam baixa absorvidade molar, podendo então transferir energia com alta eficiência a estes íons, processo esse conhecido como efeito antena, e que resulta em aumento da intensidade emissão do íon metálico envolvido.

Quando a base de Schiff se coordena aos íons **TR** pelos átomos de O e N, a esfera de coordenação ainda não está completa e o íon metálico pode ainda se ligar a moléculas de solvente (frequentemente água). No entanto, a presença dessas moléculas ao redor do metal não é desejável, já que seus modos vibracionais apresentam energia relativamente alta, que podem provocar a perda de energia radiativa dos processos eletrônicos via relaxação multifonon. Desta forma, as moléculas coordenadas do solvente são substituídas por outras, que não venham

contribuir para perdas não radiativas, tais como as β -dicetonas. Essa classe de compostos apresenta alta absorvidade molar e também podem transferir energia para os **TR** ⁶⁸.

Estudos envolvendo sistemas híbrido inorgânico-orgânico já vêm sendo realizados em nosso grupo de pesquisa, tendo sido tema da dissertação de mestrado desenvolvida por Mutti, A. M. G. e Costa, A. L.⁶⁹. Mutti, A. M. G. produziu nanopartículas de sílica funcionalizadas contendo complexo com Eu(III) com Salen, já Costa, A. L. realizou um estudo semelhante ao descrito nesse trabalho com a componente inorgânica, composta por um *core/shell* de Y_2O_3 dopado com terra rara recoberto com SiO_2 e a componente orgânica, formada pelo complexo entre o Salen e íons terras raras. Desta forma, baseado nesta experiência desenvolvida dentro do grupo de pesquisa, optou-se em obter um material diferente, tanto no *core* quanto em parte do *shell*, com a inclusão de uma nova camada de características distintas ao núcleo. Neste caso, planejamos a utilização do óxido de lantânio dopado com európio para recobrir o aluminato de lantânio dopado com térbio como nova estratégia de design dos sistemas híbridos.

5. Conclusão

Foi verificado por difração de raios X a formação da fase LaAlO_3 de simetria romboédrica, grupo espacial R-3c, indexada com a ficha JCPDS **82-478**, para as amostras preparadas via método Pechini. No entanto, a incorporação de $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopado e não dopado, contendo diferentes percentuais de recobrimento assim como número de camadas, não gerou a fase característica de La_2O_3 ou mesmo $\text{La}(\text{OH})_3$, dois prováveis produtos. A técnica de DRX também não permitiu comprovar o recobrimento posterior com SiO_2 , havendo necessidade, portanto das técnicas complementares sequenciais. Por espectroscopia na região do infravermelho foi verificado, para todas as amostras, perfil semelhante, constatando a presença das ligações M-O, referente ao Al e La, do *core*, corroborando com os dados observados pelas medidas de difração de raios X. Por esta técnica observou-se a presença de SiO_2 nos sistemas onde foi feito recobrimento, sendo possível investigar quase todas as etapas de formação do híbrido final, embora alguns modos vibracionais específicos tenham sido encobertos pela presença de grupos secundários. Imagens de MEV foram elucidativas na observação de que as amostras preparadas, principalmente após os recobrimentos, estão na forma de aglomerados de partículas esferoidais, de tamanho nanométrico. No entanto, a verificação da inserção de camadas e obtenção de sistemas *core@shell* só foi confirmada por imagens de microscopia eletrônica de transmissão. A adição de sucessivas camadas considerando a estequiometria de $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ resultou em um recobrimento homogêneo com característica não cristalina. Já na inserção da camada de SiO_2 , também de natureza não cristalina, ao aumentar-se a porcentagem de recobrimento de 5 para 30%, verificou-se que há perda da homogeneidade, havendo regiões com espessuras distintas que variam de 2 nm até 10 nm. Na condição fixada de preparação do híbrido final, ou seja, *core* de aluminato de lantânio dopado com térbio(III) recoberto com duas camadas considerando a estequiometria de óxido de lantânio dopado com európio(III), mais uma camada a 5% de sílica, as imagens de MET também comprovaram a formação do sistema multishell. Por difração localizada de elétrons, a fase LaAlO_3 , referente ao *core*, foi detectada, assim como a fase LaOHCO_3 , sendo esta última resultado da interação entre a superfície das partículas e o ambiente (atmosfera) na etapa anterior ao recobrimento com sílica.

Através da técnica de espectroscopia de fotoluminescência, a série de amostras $\text{LAO}:\text{Eu}_n$ foram analisadas, verificando-se a intensificação da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ devido à presença de centro de inversão. A observação de pelo menos duas transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, indica, de fato, a ocupação de pelo menos dois sítios com simetrias distintas pelo íon emissor Eu^{3+} . Este fato

justifica a intensificação da transição 0-1, tendo ainda a 0-2 como transição relativamente mais intensa, já que o segundo provável sítio não deve ter centro de inversão. Vale destacar que as amostras que apresentaram maior intensidade relativa de emissão foram as dopadas a 10 e 11 % com Eu^{3+} . Investigou-se também a influência do ambiente em que os precursores contendo térbio foram calcinados; a presença de atmosfera CO estabiliza o estado de oxidação III do íon térbio, em detrimento de outros, aumentando a emissão quando comparado com a amostra sintetizada em atmosfera de O_2 . Quanto maior for a concentração de térbio no sistema, mais as transições $^5\text{D}_3$ serão desativadas. Entretanto, maior será a emissão da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ no verde, indicado pela maior emissão na dopagem a 9%.

Para os sistemas *core/shell* verifica-se a presença de ambas as emissões tanto do Tb^{3+} quanto do Eu^{3+} , o que indica presença de ambos no composto. Neste caso, o európio(III) deve estar sendo incorporado no *core*, formando uma camada na sua superfície composta por $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$. O estudo a respeito do número de camadas depositadas na superfície do *core* dopado com térbio(III), por sua vez, apresentou características ópticas mais adequadas para o sistema contendo 3 recobrimentos. Já o sistema *core/shell* recoberto com SiO_2 , também foi analisado, a partir dos perfis de emissão e de excitação do *core* e do *shell* dopado, os quais se mantiveram sem modificações significativas. Entretanto, a intensidade de emissão tendeu a diminuir, sendo então considerado o recobrimento ideal de SiO_2 de 10% em massa. Já o híbrido formado apresentou emissão em três regiões distintas, sendo que duas delas no mesmo íon emissor Eu^{3+} , entretanto em comprimentos de onda igualmente distintos.

A partir deste conjunto de resultados analisados, podemos concluir que o sistema *core/shell*, onde o *core* se trata do luminóforo aluminato de lantânio dopado com Tb^{3+} , foi obtido com sucesso assim como os sistemas híbridos deles derivados. A comprovação da inserção das camadas foi confirmada, utilizando medidas de MET, onde verificou-se que as camadas de fato foram crescidas ao redor do *core*, com *shell* dopado com Eu^{3+} e por fim com sílica aminofuncionalizada.. Esta funcionalização permitiu o ancoramento de complexos de Eu^{3+} com e sem dbm, com cor de emissão sintonizável, de acordo com a excitação selecionada. Por fim, é importante ressaltar que, para fins de continuidade deste trabalho, o sistema mais promissor e com menor complexidade de preparação, de fato, é o híbrido contendo apenas a superfície aminofuncionalizada. Este foi o que apresentou maior eficiência quântica e onde pôde-se verificar que de fato tanto o *shell* dopado com európio(III), quanto o *core* estão “protegidos”. Desta forma estas características tornam o sistema muito adequado para

aplicações, que envolvam imageamento celular e marcação, já que o grupo amino na superfície ainda pode ser usado para a conjugação com moléculas de interesse biológico.

6. Referências Bibliográficas

- ¹ RONDA, C. Challenges in Application of Luminescent Materials, a Tutorial Overview. *Progress In Electromagnetics Research*, v. 147, p. 81-93, 2014.
- ² KUBRIN R. Nanophosphor Coatings: Technology and Applications, Opportunities and Challenges. *KONA Powder and Particle Journal*, v. 31, p. 22-52, 2014.
- ³ DEREN P. J. *et al.* Symmetry of LaAlO₃ nanocrystals as a function of crystallite size. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 183, p. 2095–2100, 2010.
- ⁴ CHEN, B.; YU, J.; LIANG, X. LaAlO₃ Hollow Spheres: Synthesis and Luminescence Properties. *Langmuir*, v. 27, p. 11654–11659, 2011.
- ⁵ SIMON, R. K. *et al.* Low-loss substrate for epitaxial growth of high-temperature superconductor thin films. *Applied Physics Letters*, v. 53, p. 2677, 1988.
- ⁶ HERNÁNDEZA, A. M. *et al.* Synthesis and thermoluminescence of LaAlO₃:Pr³⁺ to UVC radiation dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 118, p. 12–17, 2016.
- ⁷ SUNG, G. Y., KANG, K. Y., PARK, S. C. Synthesis and preparation of lanthanum aluminate target for radio-frequency magnetron sputtering, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, p. 437-439, 1991.
- ⁸ CHROMA, M. *et al.* Processing and characterization of sol–gel fabricated mixed metal aluminates. *Ceramics International*, v. 31, p. 1123-1130, 2005.
- ⁹ KOC, S. N. *et al.* Effect of sol–gel modifications on formation and morphology of nanocrystalline lanthanum aluminate, *Materials Research Bulletin*, v. 41, p. 2291, 2006.
- ¹⁰ BARRERA A. *et al.* Structural properties of Al₂O₃–La₂O₃ binary oxides prepared by sol–gel. *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 640-648, 2007.
- ¹¹ DHADHI, A. *et al.* Combustion synthesis and photoluminescence of Tb³⁺ doped LaAlO₃ nanophosphors. *Optical Materials*, v. 35, p. 1184-1188, 2013.
- ¹² KINGSLEY, J. J.; PATIL, K.C., A novel combustion process for the synthesis of fine particle α-alumina and related oxide materials, *Materials Letters*, v. 6, p. 427-432, 1988.
- ¹³ KUMAR, M. D. S. *et al.* Synthesis of lanthanum aluminate by a citrate-combustion route, *Materials Letters* v. 25, p. 171-174, 1995.
- ¹⁴ PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **U. S. Patent n. 3 330 697**, 1967.

-
- ¹⁵ BEHERA, S. K. *et al.* Low temperature synthesis of spherical lanthanum aluminate nanoparticles. *Materials Letters*, v. 58, p. 3710-3715, 2004.
- ¹⁶ ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- ¹⁷ POPOVICI, I. C. *et al.* Structural characterisation of lanthanum aluminate synthesized by the Pechini Method. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, v. 10, n. 11, p. 2942–2946, 2008.
- ¹⁸ LESSING, P. A. Mixed-cation powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin* v. 68[5], p. 1002-1007, 1989.
- ¹⁹ DANKS, A. E.; HALLB S. R.; SCHNEPP Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons.*, v. 3, p. 91-112, 2016.
- ²⁰ BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*; Springer-Verlag: Berlin, 1994.
- ²¹ BÜNZLI, J-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of lanthanide photophysics. In: Hänninen P, Härmä H, editors. *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2010.
- ²² GÖRLLER-WALRAND, C. *et al.* Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra. *Chemical Physics*, v. 95, p. 3099-3106, 1991.
- ²³ LEE, J. D. *Concise inorganic chemistry*. 4th ed. London: Chapman & Hall São Paulo, 1999.
- ²⁴ HUANG, C-H. *Rare Earth coordination chemistry. Fundamentals and Applications*. 2010.
- ²⁵ SOUZA FILHO, P. C.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 26, n. 12, p. 2471-2495, 2015.
- ²⁶ BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, Amsterdam, v. 295, p. 1–45, 2015.
- ²⁷ REISFELD, R. *et al.* Intensification of rare earths luminescence in glasses, *Journal of Luminescence*, v. 102, p. 243-247, 2003.
- ²⁸ BASOLO, F. *et al.* *Coordination chemistry*. Barcelona: Editorial Reverté, p. 174, 1978.
- ²⁹ LAKOWICZ, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, 2006.
- ³⁰ LIU, X. M.; ZOU, J. P.; LIN, J. Nanocrystalline LaAlO₃:Sm³⁺ as promising yellow phosphor for field emission display. *Journal of The Electrochemical Society*. p.156-158, P43 2009.

-
- ³¹ MACZKA, M. et al. Low-temperature synthesis, luminescence and phonon properties of Er and/or Dy doped LaAlO₃ nanopowders, *Journal of Solid State Chemistry*, v.187, p. 249–257, 2012.
- ³² DHAHRI, A. et al. Combustion synthesis and photoluminescence of Eu³⁺ doped LaAlO₃ nanophosphors. *Optical Materials*, v. 34, p. 1742-1746, 2012.
- ³³ DEREN, P. J.; GOLDNER, P.; GUILLOT-NOËL O. Anti-Stoke emission in LaAlO₃ crystal doped with Tm³⁺ ions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 461, p. 58–60, 2008.
- ³⁴ CARUSO, F. et al. Magnetic core-shell: Preparation of magnetite multilayers on polymer latex microspheres. *Advanced Materials*, v. 11, Issue 11, p. 950-953, 1999.
- ³⁵ PHILIPSE, A. P.; BRUGGEN, M. P. B.; PATHMAMANO HARAN, C. Magnetic silica dispersion: Preparation and stability of surface modified silica particle with a magnetic core. *Langmuir*, v. 10, p. 92-99, 1994.
- ³⁶ YU, M.; LIN, J.; FANG, J. Silica sphere coated with YVO₄:Eu³⁺ layers via sol-gel process: A simple method to obtain spherical core-shell phosphor. *Chemistry of Materials*, v.17, p. 1783-1791, 2005.
- ³⁷ KELELE, S.; GOSAVI, S. W.; URBAN, J.; KULKARNI, S. K. Nanoshell particles: synthesis, properties and applications. *Current science*, v. 91, n. 8, p. 1038-1052, 2006.
- ³⁸ OHMARI, M.; MATIJEVIC, E. Preparation and properties of un form coated inorganic colloidal particles: 8. Silica on iron. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 160, p. 288–292, 1993.
- ³⁹ XIA, Y. et al. Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications. *Advanced Materials*, v. 12, p. 693–713, 2000.
- ⁴⁰ IMHOF, A. Preparation and characterization of titania-coated polystyrene spheres and hollow titania shells. *Langmuir*, v. 17, p. 3579–3585, 2001.
- ⁴¹ OCANA, M.; HSU, W. P.; MATIJEVIC, E. Preparation and properties of uniformcoated colloidal particles. 6. Titania on zinc oxide. *Langmuir*, v. 7, p. 2911–2916, 1991.
- ⁴² OKANIWA, M. Synthesis of poly (tetrafluoroethylene)/poly (butadiene) coreshell particles and their graft copolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, p. 185–190, 1998.
- ⁴³ HUANG, H. et al. Nanocages derived from shell cross-linked micelle templates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, p. 3805–3806, 1999.

-
- ⁴⁴ SEE, K. H. *et al.* A reactive core-shell nanoparticle approach to prepare hybrid nanocomposites: Effects of processing variables. *Nanotechnology*, v. 16, p. 1950–1959, 2005.
- ⁴⁵ CARUSO, F. *et al.* Multilayer assemblies of silica-encapsulated gold nanoparticles on decomposable colloid templates. *Advanced Materials*, v. 13, p. 1090–1094, 2001.
- ⁴⁶ DORMAN, J. A. *et al.* Elucidating the Effects of a Rare-Earth Oxide Shell on the Luminescence Dynamics of Er³⁺ Y₂O₃ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* v. 116, p. 10333-10340, 2012.
- ⁴⁷ DORMAN, J. A. *et al.* Optimizing the Crystal Environment through Extended X-ray Absorption Structure Spectroscopy to Increase the Luminescent Lifetimes of Er³⁺ Doped Yttrium Oxide Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 111, p. 083529, 2012.
- ⁴⁸ DORMAN, J. A. *et al.* High-Quality White Light Using Core–Shell RE³⁺:LaPO₄ (RE = Eu, Tb, Dy, Ce) Phosphors. *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 116, p. 12854–12860, 2012.
- ⁴⁹ ZHU, H. *et al.* Synthesis of YVO₄:Eu³⁺/YBO₃ heteronanostructures with enhanced photoluminescence properties. *Nanoscale Research Letters*, v. 4, p. 1009–1014, 2009.
- ⁵⁰ WANG, Z. L. *et al.* A facile synthesis and photoluminescent properties of redispersible CeF₃, CeF₃:Tb³⁺, and CeF₃:Tb³⁺/LaF₃(core/shell) nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 8 p. 2030–2037, 2006.
- ⁵¹ LI, C. *et al.* LaF₃, CeF₃, CeF₃:Tb³⁺, and CeF₃:Tb³⁺@LaF₃ (core-shell) nanoplates: hydrothermal synthesis and luminescence properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 2904–2910, 2008.
- ⁵² BOYER, J.-C. *et al.* Synthesis, characterization, and spectroscopy of NaGdF₄: Ce³⁺, Tb³⁺/NaYF₄ core/shell nanoparticles,” *Chemistry of materials*, v. 19, n. 14, p. 3358–3360, 2007.
- ⁵³ XIE, D. Core-Shell Structure in Doped Inorganic Nanoparticles: Approaches for Optimizing Luminescence Properties. *Journal of Nanomaterials*. Volume 2013, Article ID 891515, p. 1-10, 2013.
- ⁵⁴ KOEHLER, W. C.; WOLLAN, E. O. Neutron-diffraction study of the structure of the A-form of the rare earth sesquioxides. *Acta Crystallographica*. v. 6, p. 741-742, 1953.
- ⁵⁵ MÉNDEZ, M.*et al.* Photoluminescence and Cathodoluminescence of Eu:La₂O₃ nanoparticles synthesized by several methods. *Physics Procedia*, v. 8, p. 114–120, 2010.
- ⁵⁶ UNG, T.; LIZ-MARZAN, L. M.; MULVANEY P. Controlled method for silica coating of silver colloids. Influence of coating on the rate of chemical reactions. *Langmuir*, v. 14, p. 3740–3748, 1998.

-
- ⁵⁷ BARNAKOV, Y. A.; Yu M. H.; ROSENZWEIG, Z. Manipulation of the magnetic properties of magnetite-silica nanocomposite materials by controlled Stober synthesis. *Langmuir*, v. 21, p. 7524-7527, 2005.
- ⁵⁸ NARITA, A.; NAKAB, K.; CHUJO, Y. Facile control of silica shell layer thickness on hydrophilic iron oxide nanoparticles via reverse micelle method. *Colloids and Surfaces A*, v. 336: p. 46-56, 2009.
- ⁵⁹ BO, P. *et al.* The influence of SiO₂ shell on fluorescent properties of LaF₃:Nd³⁺/SiO₂ core/shell nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, v. 2010, p. 1-5, 2010.
- ⁶⁰ MIR, S. H. *et al.* Review—Organic-Inorganic Hybrid Functional Materials: An Integrated Platform for Applied Technologies. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 165, p. B3137-B3156, 2018.
- ⁶¹ GAGO, S. *et al.* Highly luminescence Tris(β-diketonate)europium(III) complex immobilized in a functionalized mesoporous silica. *Chemistry of Materials*. v. 17, p 5077-5084, 2005.
- ⁶² FRANVILLE, A.C. Molecular design of luminescent organic-inorganic hybrid materials activated by europium(III) ions. *Solid State Sciences*, v. 3, p. 211–222, 2001.
- ⁶³ YANG, J. *et al.* Zirconia-based luminescent organic-inorgânico hybrid materials with ternary europium (III) complexes bonded. *Optical Materials*, v. 55, p. 78-82, 2016.
- ⁶⁴ PETROVA, O. *et al.* Luminescent hybrid materials based on na europium organic complex and borate glasses. *Journal of Non-crystalline solids*, v. 429, p. 213-218, 2015.
- ⁶⁵ SHENG, K.; YAN, B. Coordination bonding assembly and photophysical properties of Europium organic/inorganic/polymeric hybrid materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 206, p. 140-147, 2009.
- ⁶⁶ PIAO, Y. *et al.* Designed fabrication of silica-based nanostructured particle systems for nanomedicine applications. *Advanced Funtional Materials*, v. 18, p. 3745-3758, 2008.
- ⁶⁷ ZHANG, X. Spectroscopic studies on the luminescence properties of ternary europium complexes with different ligands. *Journal of Luminescence*, v. 130, p. 1060–1066, 2010.
- ⁶⁸ BHOWMIK, P.; DREW, M. G. B.; CHATTOPADHYAY, S. Synthesis and characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands. *Inorganica Chimica Acta*, v. 366, p. 62–67, 2011.
- ⁶⁹ COSTA, A. L. **Desenvolvimento de híbridos orgânico-inorgânicos do tipo core@shell luminescentes visando aplicação em marcação biológica.** Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2017.
- ⁷⁰ JEFFERY, G. H. *et al.* Vogel – Análise Química Quantitativa. Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 5 ed. p. 712, 1992.

-
- ⁷¹ BISPO-Jr, A.G., et.al. Red phosphor based on Eu³⁺-doped Y₂(MoO₄)₃ incorporated with Au NPs synthesized via Pechini's method. *Optical Materials*, v. 84, p. 137-145, 2018.
- ⁷² YU, M.; LIN, J.; FANG, J. Silica Spheres Coated with YVO₄:Eu³⁺ Layers via Sol-Gel Process: A Simple Method To Obtain Spherical Core-Shell Phosphors. *Chemistry of Materials*, v. 17(7), p. 1783–1791, 2005.
- ⁷³ MUTTI, A. M. G. **Estudo de nanocompósitos luminescentes baseados em complexos de Eu(III) e Ir(III) ancorados à nanopartículas de sílica por bases de Schiff**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2015.
- ⁷⁴ MACZKA, M. *et al.* Low-temperature synthesis, luminescence and phonon properties of Er and/or Dy doped LaAlO₃ nanopowders. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 187, p. 249-257, 2012.
- ⁷⁵ SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*. v. A32, p. 751-767, 1976.
- ⁷⁶ GANDHI, V. *et al.* Effect of Cobalt Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 9715-9725, 2014.
- ⁷⁷ DHAHRI, A. *et al.* Combustion synthesis and photoluminescence of Eu³⁺ doped LaAlO₃ nanophosphors, *Optical Materials*, v. 34, p. 1742–1746, 2012.
- ⁷⁸ MÉNDEZ, M. *et al.* Sol–gel Pechini synthesis and optical spectroscopy of nanocrystalline La₂O₃ doped with Eu³⁺. *Optical Materials*, v. 32, p. 1686–1692, 2010.
- ⁷⁹ SHAGANOV, I. I. *et al.* Size Effect on the infrared spectra of condensed media under conditions of 1D, 2D, and 3D dielectricconfinement, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 114, p. 16071–16081, 2010.
- ⁸⁰ TAYYARI, S. F. *et al.* Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane: a density functional theoretical study. *Spectrochimica ACTA Part A*, v. 66, p. 394-404, 2007.
- ⁸¹ L. REIMER: *Transmission Electron Microscopy*. 4th Edition, Springer Verlag, Berlin, 1997.
- ⁸² MAO, Z.; WANG, D. Color Tuning of Direct White Light of Lanthanum Aluminate with Mixed-Valence Europium. *Inorganic Chemistry*, v. 49, p. 4922–4927, 2010.
- ⁸³ KAUR, J. *et al.* Synthesis and luminescence study of Eu³⁺ doped Lanthanum Aluminate phosphor. *Advance Physics Letter*, v. 1, Issue 1, p. 22-25, 2014.

-
- ⁸⁴ KYONG-GUE, L. *et al.* Vacuum ultraviolet excitation and photoluminescence characteristics of (Y, Gd)Al₃(BO₃)₄/Eu³⁺. *Solid State Communications*, v. 122, p. 485-488, 2002.
- ⁸⁵ DEREN, P. J.; GOLDNER, P.; GUILLOT, O. Anti-Stokes emission in LaAlO₃ crystal doped with Tm³⁺ ions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 461, p. 58-60, 2008.
- ⁸⁶ GOCALINSKA, A. *et al.* Spectroscopic characterization of LaAlO₃ crystal doped with Tm³⁺ ions. *Optical Materials*. v. 30, p. 680-683, 2008.
- ⁸⁷ DHAHRI, A. *Et al.* Combustion synthesis and photoluminescence of Tb³⁺ doped LaAlO₃ nanophosphors. *Optical Materials* v. 35, p. 1184–1188, 2013.
- ⁸⁸ DEREN, P. J. *et al.* Spectroscopic properties of LaAlO₃ nanocrystals doped with Tb³⁺ ions. *Journal of Luminescence*, v. 122–123, p. 780–783, 2007.
- ⁸⁹ OFELT, G. S. intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
- ⁹⁰ DACANIN, L. *et al.* Judd–Ofelt analysis of luminescence emission from Zn₂SiO₄:Eu³⁺ nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol–gel method, *Physica B*, v. 406, p. 2319–2322, 2011.
- ⁹¹ XIA, Y. *et al.* Luminescence and energy transfer studies of Eu³⁺ Tb³⁺ co-doped transparent glass ceramics containing BaMoO₄ crystallites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 774, p. 540-546, 2019.
- ⁹² ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chemical Society Reviews*, London, v. 39, p. 189-227, 2010.
- ⁹³ M. L. LARANJA, Síntese e caracterização de híbridos orgânico-inorgânicos luminescentes para aplicação em ensaios biológicos. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2013.