



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

GLENDIA GONÇALVES DE SOUZA

**MODULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUTORES
PELA INCORPORAÇÃO DE ÍONS TERRAS RARAS**

**São José do Rio Preto
2013**

Glenda Gonçalves de Souza

**MODULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUTORES
PELA INCORPORAÇÃO DE ÍONS TERRAS RARAS**

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

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

**São José do Rio Preto
2013**

Souza, Glenda Gonçalves.

Modulação de propriedades ópticas de semicondutores pela incorporação de íons terras raras / Glenda Gonçalves de Souza. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2013.

120 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Ana Maria Pires

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química inorgânica. 2. Nanotecnologia. 3. Semicondutores. 4. Espectroscopia de luminescência. I. Pires, Ana Maria. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU - 546

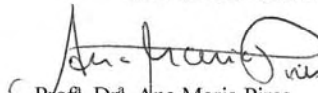
Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

Glenda Gonçalves de Souza

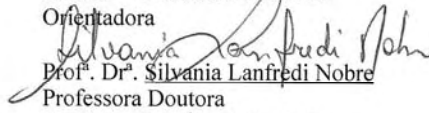
**MODULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUTORES
PELA INCORPORAÇÃO DE ÍONS TERRAS RARAS**

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

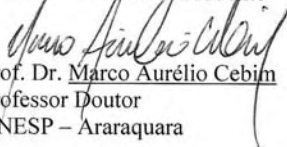
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Ana Maria Pires
Professora Doutora
UNESP – Presidente Prudente
Orientadora



Prof.^a Dr.^a Sylvania Lanfredi Nobre
Professora Doutora
UNESP – Presidente Prudente



Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
Professor Doutor
UNESP – Araraquara

Presidente Prudente, 11 de junho de 2013

DADOS CURRICULARES

Nome: Glenda Gonçalves de Souza

Filiação: Antonio Gonçalves de Souza e Maria Aparecida Barbosa

Nascimento: 31/10/1986 – São José do Rio Preto/SP - Brasil

Endereço eletrônico: glenda@fct.unesp.br

I. Formação acadêmica

1. 2006 – 2010: Graduação em Licenciatura em Química. Faculdade de Ciência e Tecnologia - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, - Campus de Presidente Prudente.

2. 2011 – 2013: Mestrado em Química. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – Campus de São José do Rio Preto. Previsão de conclusão: 07/2013.

II. Projetos de pesquisa

1. 2007 – 2008: Projeto de Iniciação Científica. Título: Implementação de metodologia para ajuste de curvas espectrais a partir da caracterização de nanopós e pós nanoestruturados. Orientadora: Ana Maria Pires.

2. 2011 – 2013: Projeto de Mestrado (em execução). Título: Modulação das propriedades ópticas de semicondutores pela incorporação de íons terras raras. Bolsista PROPG – Capes 10/2012 a 08/2013. Orientadora: Ana Maria Pires.

III. Produção científica

Artigos publicados

1. SILVA, A. C. S. ; SOUZA, G. G. ; NOBRE, M. A. L. ; PIRES, A. M. . SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Eu(III)-DOPED Zn₇Sb₂O₁₂. Journal of Materials Science, v. 45, p. 4216-4223, 2010.

Trabalhos publicados em anais de congresso

1. SILVA, A. C. S. ; PIRES, A. M. ; SOUZA, G. G. ; NOBRE, M. A. L. . Eu(III) COMO SONDA ESTRUTURAL DO SEMICONDUTOR $Zn_7Sb_2O_{12}$. In: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto. ANAIS. São Paulo: CGB/PROPe UNESP, p. 01694-01697.
2. MARIANO, T.M. ; PIRES, A. M. ; SOUZA, G. G. ; ALVINO, K. C. L. ; LARANJA, M. L. ; CAMACHO, S. A. . QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS NH_2 EM NANOPARTÍCULAS AMINOFUNCIONALIZADAS CONTENDO ÍONS TERRAS-RARAS. In: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto. ANAIS. São Paulo: CGB/PROPe UNESP, 2009. p. 0247-02550.
3. SOBRINHO, J. A. ; PIRES, A. M. ; SILVA, A. C. S. ; SOUZA, G. G. ; NOBRE, M. A. L. . METODOLOGIA DE AJUSTE DE CURVAS ESPECTRAIS APLICADA AO ESTUDO DO SEMICONDUTOR $Zn_7Sb_2O_{12}$ DOPADO COM Eu(III). In: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto. ANAIS. São Paulo: CGB/PROPe UNESP, 2009. p. 09033-09036.
4. SHINOHARA, A. M. ; PIRES, A. M. ; ALVINO, K. C. L. ; SOUZA, G. G. ; LARANJA, M. L. ; CAMACHO, S. A. . QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS NH_2 PELO MÉTODO POTENCIOMÉTRICO DE NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS APLICÁVEIS COMO SENSORES. In: XX Congresso de Iniciação Científica UNESP, 2008, São José dos Campos. ANAIS. São Paulo: CGB/PROPe UNESP, 2008.
5. MARIANO, T.M. ; PIRES, A. M. ; SOUZA, G. G. ; SILVA, A. C. S. ; NOBRE, M. A. L. . APLICAÇÃO DE METODOLOGIA PARA AJUSTE DE CURVAS ESPECTRAIS NA INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE ÍONS Eu(III) EM MATRIZES NANOESTRUTURADAS. In: XX Congresso de Iniciação Científica UNESP, 2008, São José dos Campos. ANAIS. São Paulo: CGB/PROPe UNESP, 2008.
6. SOUZA, G. G. ; PIRES, A. M. ; SILVA, A. C. S. ; NOBRE, M. A. L. . IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA PARA AJUSTE DE CURVAS ESPECTRAIS A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO DE NANOPÓS E PÓS NANOESTRUTURADOS. In: XIX CIC - Congresso de Iniciação Científica - Área de Exatas, 2007, Presidente Prudente - SP. ANAIS. São Paulo: CGB/PROPe UNESP, 2007.
7. SILVA, A. C. S. ; SOUZA, G. G. ; PIRES, A. M. ; NOBRE, M. A. L. . SPECTROSCOPYC INVESTIGATION ON DIFFERENT SITE OCCUPATION BY Eu(III) DOPED SPINEL INVERSE $Zn_7Sb_2O_{12}$ NETWORK. In: 4th International Symposium on

Advanced Materials & Nanostructures, 2009, Santo André, SP. Abstracts. São Paulo: ISAMN 2009, 2009.

8. SILVA, A. C. S. ; PIRES, A. M. ; SOUZA, G. G. ; NOBRE, M. A. L. . SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF $Zn_7Sb_2O_{12}$ SEMICONDUCTOR DOPED WITH Eu(III) (1- 5%). In: 11th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009 VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro. Abstracts. Rio de Janeiro: SBPMat, 2009. p. A645.

9. SOUZA, G. G. ; PIRES, A. M. ; NOBRE, M. A. L. . INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE ÍONS EU(III) NA ESTRUTURA HOSPEDEIRA $Zn_7Sb_2O_{12}$ A PARTIR DA ANÁLISE DETALHADA DE ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Livro de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química SBQ, 2008. p. T1371.

10. SILVA, A. C. S. ; SOUZA, G. G. ; NOBRE, M. A. L. ; PIRES, A. M. . EFEITO DA DOPAGEM COM ÍONS Eu(III) E ATMOSFERA DE PREPARAÇÃO SOBRE O TAMANHO DE CRISTALITO DA ESTRUTURA HOSPEDEIRA $Zn_7Sb_2O_{12}$. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Livro de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química SBQ, 2008. p. T1367.

11. SOUZA, G. G.; LARANJA, M. L.; PIRES, A. M.; SILVA, A. C. S.; NOBRE, M. A. L. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS TIPO CAROÇO/CASCA (CORE/SHELL) DO SEMICONDUTOR ZnO COM Eu_2O_3 . In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Livro de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química SBQ, 2012.

12. SOUZA, G. G.; LARANJA, M. L.; PIRES, A. M.; SILVA, A. C. S.; NOBRE, M. A. L. BANDGAP EVALUATION OF ZnO SEMICONDUCTOR IN CORE/SHELL SYSTEMS WITH Eu_2O_3 . In: XI Encontro da SBPMat, 2012, Florianópolis - SC. XI Brazilian MRS Meeting, 2012. p. PS-FL20.

IV. Atuação Profissional

1. 2008 - 2012 - Auxiliar Administrativo na Associação Educacional Prudentina - Colégio ANGLO, Enquadramento Funcional: Auxiliar em gestão de projetos, Carga horária: 44.

2. 2012 - Atual - Assistente de Suporte Acadêmico I na Faculdade de Ciência e Tecnologia - UNESP , Enquadramento Funcional: Técnica do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMMEV), Carga horária: 40.

*Aos meus pais, António Gonçalves de Souza, Maria
Aparecida Barbosa e Edúvirges Soares (em memória), que
sempre ultrapassaram seus limites para me proporcionar
educação.*

AGRADECIMENTOS

À *Deus* e *Nossa Senhora* por sempre guiarem meus passos e iluminarem meu caminho.

À *Prof. Dra. Ana Maria Pires* pela orientação, apoio, paciência, atenção, carinho e amizade.

Ao *Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre* pela idealização do projeto.

Ao *Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima* pelas sugestões e dicas.

Aos *Prof. Dr. Marco Aurélio Cebin* e *Prof. Dra. Sylvania Lanfredi Nobre*, formadores da banca do exame de qualificação, pelas contribuições dadas ao trabalho.

Ao *Prof. Dr. Neri Alves* pelo apoio, paciência, orientação e motivação.

À minha família, em especial ao meu pai *Antonio Gonçalves de Souza*, minha mãe *Maria Aparecida Barbosa*, meu irmão *Breno Gonçalves de Souza*, minhas avós *Eduvirges Soares* (em memória) e *Joana Spontone Ferreira* e meu querido cachorro *Spike* pelo incentivo e amor incondicional.

Aos meus grandes amigos *Evandro Levy Pelissone*, *Demetryus Cauê Ferreira* e em especial *Tatiane Gomes de Assunção* que contribuíram para que a caminhada fosse mais tranquila e sempre me encorajaram a seguir em frente quando pensei em desistir.

À *Andreza Cristina Souza Silva* pela amizade, atenção, orientação e medidas realizadas no IQ-UNESP de Araraquara.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa de Nanomarcadores e Sondas Luminescentes (NaMSoL), em especial ao *Marlon Larry Laranja*, *Josiane Aparecida Sobrinho*, *Sabrina Aléssio Camacho*, *Gabriel Mamoru Marques Shinohara* e *Filipe Miranda Cabral* pela colaboração nas sínteses, discussões de dados, ideias e companheirismo nas disciplinas da pós-graduação.

Aos *professores*, *alunos* e *funcionários* dos laboratórios do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP de Presidente Prudente pelo apoio e auxílio em tudo o que foi necessário para a realização do trabalho.

À *CAPES* pela bolsa concedida.

Enfim, obrigada a todos que de alguma forma me ajudaram a tornar este sonho realidade.

*“A mente que se abre a uma
nova ideia jamais voltará
ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

RESUMO

ZnO tem sido extensivamente estudado devido à sua importância como semicondutor, suas inúmeras aplicações, alta abundância natural, baixo custo e alta estabilidade química e térmica. Desta forma, neste trabalho preparou-se este semicondutor contendo diferentes concentrações de Eu(III) para produzir sistemas do tipo *Core/Shell* no intuito de investigar e modular suas propriedades ópticas, morfológicas e estruturais com especial interesse nas propriedades elétricas (*bandgap*) dos sistemas obtidos, visando aplicação em dispositivos ópticos e/ou sensores químicos. Realizou-se a sistematização da metodologia via método Pechini, onde se conseguiu estabelecer uma rotina de preparo das partículas *Core/Shell* a partir de um controle do pH do meio para comparação com o ZnO puro. Foram obtidos três tipos de amostras, dois deles iniciando-se o recobrimento de ZnO com sucessivas camadas de Eu_2O_3 em 2 e 4%, respectivamente, até quatro camadas, e um terceiro tipo onde as camadas foram intercaladas entre ZnO e Eu_2O_3 mantendo-se a porcentagem de 2%, até completar 3 camadas. Análises de difração de raios X confirmaram a formação das fases dos óxidos de Zn e de Eu e os parâmetros obtidos indicaram que a rede deve estar sendo comprimida com a inserção de camadas. Combinando resultados de luminescência e de difração de raios X verificou-se que o Eu(III) deve estar ocupando um retículo cristalino com simetria cúbica distorcida, além de ser muito pouco provável a transferência de energia $\text{ZnO} \rightarrow \text{Eu}$. Já se comparando dados de luminescência com os de reflectância difusa observou-se a provável formação das camadas externas (aumento da concentração de Eu(III) após cada recobrimento) e diminuição da intensidade relativa de emissão devido ao efeito *quenching* ou supressão por concentração, permanecendo em todos os sistemas estudados a característica de semicondutor. Imagens de MEV mostraram que com o incremento das camadas o recobrimento ocorre na superfície dos aglomerados, dados estes suportados por medidas de EDS. Dentre as partículas preparadas, destaca-se aquela obtida por intercalação, $\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3\text{@ZnO}$, para aplicações onde a luminescência é o fator dominante, devido à intensa emissão relativa sob excitação em 464 nm. Já para dispositivos eletrônicos destaca-se as amostras com uma camada de európio a 2%, $\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3$ _ 1 shell e quatro camadas de európio a 4%, $\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3$ _ 4 shell que apresentaram os menores valores de *bandgap*, indicando que o Eu_2O_3 modifica o comportamento eletrônico do ZnO. A partir do trabalho desenvolvido, considera-se viável a aplicação do método Pechini na produção de partículas do tipo *Core/Shell* por fornecer pós com alta pureza e utilizar reagentes de baixo custo.

Palavras-Chave: Sistemas *Core/Shell*, semicondutor, óxido de zinco, európio(III).

ABSTRACT

ZnO has been extensively studied because of its importance as a semiconductor, its many applications, high natural abundance, low cost and high chemical and thermal stability. Thus, in this work this semiconductor was prepared containing different concentrations of Eu(III) to produce Core/Shell type systems in order to investigate and modulate their optical properties, morphology and structure with special interest in the electrical properties (bandgap) of the obtained systems aiming their application in optical and/or chemical sensors. The methodology systematization via Pechini method was performed whereas a routine of Core/Shell particles preparation was established using a pH control for comparison with the pure ZnO. Three kinds of samples were obtained, two of them initiating the coating of successive layers of ZnO with Eu₂O₃ 2 and 4%, respectively, up to four layers, and a third type with the intercalation of layers between ZnO and Eu₂O₃ maintaining the percentage of 2% until 3 layers. X-ray diffraction analysis confirmed the formation of the Zn and Eu oxides phases and the parameters obtained indicated that the network must be being compressed by inserting layers. Combining the luminescence and X-ray diffraction results it was showed that the Eu(III) must be occupying a distorted cubic symmetry crystal lattice, and also that it is very unlikely energy transfer between ZnO→Eu(III). The comparison among luminescence and diffuse reflectance data revealed the probable formation of the outer layers (increasing the concentration of Eu(III) after each coating) and reduced relative emission intensities due to the effect of concentration quenching, remaining in all systems studied the characteristic of semiconductor. SEM images showed that with the increase of the layers the coating occurs on the surface of the clusters, whereas these data were supported by EDS measurements. Among the prepared particles, the one obtained by intercalation, ZnO@Eu₂O₃@ZnO, is considered suitable for applications where the luminescence is the dominant factor, due to the relative intense emission under 464 nm excitation. For electronic devices samples with one layer of 2% europium, ZnO@Eu₂O₃_firstshell and four layers of 4% europium, ZnO@Eu₂O₃_4shell, that showed the lower bandgap are more suitable, indicating that Eu₂O₃ presence changes the electronic behavior of ZnO. Therefore all results from this work show that the Pechini method can be considered feasible to be applied for the production of Core/Shell particles for providing powders with high purity and low cost of reagents used.

Keywords: *Systems Core/Shell, semiconductor, zinc oxide, europium(III).*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Estrutura simplificada das bandas de energia de sólidos à temperatura de 0 K..... 20
- Figura 2** - Célula unitária do ZnO na fase wurtzita. As esferas em amarelo representam os átomos de zinco e na cor cinza os átomos de oxigênio. 22
- Figura 3** - Representação da formação de defeitos intersticiais e vacâncias de oxigênio no óxido de zinco..... 22
- Figura 4** - Representação das estruturas do tipo caroço/casca. 24
- Figura 5** - Tabela periódica com destaque para os elementos terras raras. 25
- Figura 6** - Níveis de energia e estados radiativos de alguns íons TR representativos..... 28
- Figura 7** - Fluxograma representativo da preparação dos óxidos de zinco a partir do método Pechini modificado. 34
- Figura 8** - Fluxograma representativo da síntese das partículas *Core/Shell*..... 37
- Figura 9** - Difratomogramas de raios X da Amostra 1 (casca com incremento de európio (2%)) com fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu_2O_3 42
- Figura 10** - Difrátograma de raios X da Amostra 2 (casca com incremento de európio (4%)) com fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu_2O_3 46
- Figura 11** - Difrátograma de raios X da Amostra 3 (casca intercalada de Eu_2O_3 e ZnO (2%)) com fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu_2O_3 47
- Figura 12** - Variação da largura a meia altura (FWHM) em função do incremento de camadas para cada amostra: Amostra 1 – casca com incremento de európio (2%), (b) Amostra 2 – casca com incremento de európio (4%) e (c) Amostra 3 – casca intercalada de Eu_2O_3 e ZnO (2%)..... 48
- Figura 13**- Gráfico do número de camadas em função do valor de d_{hkl} relativo ao plano hkl 222 característico da fase do óxido de európio (ficha JCPDS 34-392). No gráfico foi indicada a posição relativa ao valor indexado na Ficha cristalográfica. 50
- Figura 14** – Ilustração do programa *XPowder12* versão 01.10 utilizando o método de Scherrer para cálculo do tamanho de cristalito (D) do ZnO na Amostra 1. 53
- Figura 15** - Dois sítios de diferentes simetrias do íon de terra-rara trivalente (Eu(III)) em Eu_2O_3 do tipo-C (sistema cúbico)..... 57
- Figura 16** - Espectros à temperatura ambiente do Eu_2O_3 comercial (Sigma-Aldrich, 99,99 %): a) de excitação fixando o comprimento de onda de emissão no máximo da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$,

em 610 nm; b) de emissão fixando-se a excitação em 393 nm a qual corresponde à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 58

Figura 17 - Espectros de excitação à temperatura ambiente fixando-se a janela de emissão em 610 nm da Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%). 59

Figura 18 - Espectros de excitação à temperatura ambiente fixando-se a janela de emissão em 610 nm da Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%). 60

Figura 19 - Espectros de excitação à temperatura ambiente fixando-se a janela de emissão em 610 nm da Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%). 60

Figura 20 - Espectros de emissão a temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 393 nm da Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%). 63

Figura 21 - Espectros de emissão a temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 393 nm da Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%). 63

Figura 22 - Espectros de emissão a temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 393 nm das amostras: (a) Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%), (b) Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e (c) Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%). 64

Figura 23 – Espectros de emissão à temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 464 nm, da Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%). 64

Figura 24 – Espectros de emissão à temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 464 nm, da Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%). 65

Figura 25 – Espectros de emissão à temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 464 nm, da Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%). 65

Figura 26 – Espectros de emissão à temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 325 nm para Amostra 1: $\text{ZnO@Eu}_1\text{shell}$ com tratamento gráfico (*smooth*). 66

Figura 27 - Ajustes gerados a partir do programa PeakFit 4.12 utilizando o modelo (função) Gaussiana com $R^2 > 0,99$ para a Amostra 2: a) $\text{ZnO@Eu}_1\text{shell}$ e b) $\text{ZnO@Eu}_4\text{shell}$ 68

Figura 28 - Espectros de reflectância difusa no UV-VIS para a Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%). 72

Figura 29 - Espectros de reflectância difusa no UV-VIS para a Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%). 72

Figura 30 - Espectros de reflectância difusa no UV-VIS para a Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%). 73

Figura 31 - Representação gráfica da evolução da área das bandas de absorção de Eu(III) com máximo em 465 e 538 nm em função do número de camadas para: Amostra 1 – cascas com

incremento de európio (2%), Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%) cujos valores estão na Tabela 7. 74

Figura 32 - Ampliação da região entre 450 e 550 nm do espectro de reflectância difusa no UV-VIS da Amostra 2 após 4 processos de recobrimento do ZnO com Eu_2O_3 ($\text{ZnO@Eu}_4\text{shell}$). À direita, está representado o diagrama de níveis de energia para o íon Eu(III) no composto. 75

Figura 33 - Gráficos de $(K/S \cdot \text{h}\nu)^2 \times \text{h}\nu$ obtidos a partir dos resultados das medidas de reflectância difusa para as amostras antes e depois dos processos de recobrimento: (a) Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%), (b) Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e (c) Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%). 76

Figura 34 - Comparação dos valores de *bandgap* ($n = 2$ – Direto) após os processos de recobrimento para as amostras: Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%), Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%). 78

Figura 35 – Imagens de MEV da Amostra 1 (cascas com incremento de európio (2%)). 79

Figura 36 – Imagens de MEV da Amostra 2 (cascas com incremento de európio (4%)). 80

Figura 37 – Imagens de MEV da Amostra 3 (camadas intercaladas de ZnO e Eu_2O_3 (2%)). 81

Figura 38 – Ilustração do processo de recobrimento das partículas aglomeradas..... 82

Figura 39 – Imagens de MEV da Amostra 2 - $\text{ZnO@Eu}_4\text{Shell}$ (cascas com incremento de európio (4%)) com destaque para o pequeno tamanho das partículas formadoras da camada externa. 83

Figura 40 – Imagens de MEV do óxido de zinco comercial (Vetec®). 83

Figura 41- Espectros de EDS da amostra 1 (cascas com incremento de európio (2%)). 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes que foram utilizados para preparar as partículas.....	32
Tabela 2 – Amostras sintetizadas.	36
Tabela 3 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos <i>hkl</i> extraídos do difratograma de raios X da Amostra 1 (ZnO) antes da inserção das camadas (<i>shell</i>) utilizando as fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu ₂ O ₃	43
Tabela 4 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos <i>hkl</i> extraídos do difratograma de raios X da Amostra 1 (ZnO@Eu_1shell) após a inserção de uma camada (<i>shell</i>) utilizando as fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu ₂ O ₃	43
Tabela 5 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos <i>hkl</i> extraídos do difratograma de raios X da Amostra 1 (ZnO@Eu_2shell) após a inserção de duas camadas (<i>shell</i>) utilizando as fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu ₂ O ₃	44
Tabela 6 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos <i>hkl</i> extraídos do difratograma de raios X da Amostra 1 (ZnO@Eu_3shell) após a inserção de três camadas (<i>shell</i>) utilizando as fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu ₂ O ₃	44
Tabela 7 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos <i>hkl</i> extraídos do difratograma de raios X da Amostra 1 (ZnO@Eu_4shell) após a inserção de quatro camadas (<i>shell</i>) utilizando as fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu ₂ O ₃	45
Tabela 8 - Distâncias interplanares e intensidades associadas ao plano <i>hkl</i> 222 característico da fase do óxido de európio (ficha JCPDS 34-392).	49
Tabela 9 - Valores de microdeformação (ϵ) e tamanho de cristalito (D) estimados para as amostras pelo método Williamson-Hall separadamente para as duas fases de interesse.	51
Tabela 10 - Valores de tamanho de cristalito (D) estimados para as amostras pelo método Scherrer separadamente para as duas fases de interesse.....	54
Tabela 11 - Dados extraídos da deconvolução da banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para todas as amostras após cada etapa de recobrimento.	69
Tabela 12 - Cálculo da área das absorções do Eu(III) com máximo em 534 e 465 nm para: Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%), Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu ₂ O ₃ e ZnO (2%).	74

Tabela 13 - Valores de <i>bandgap</i> obtidos através da extrapolação da reta dos gráficos, como os que estão representados na Figura 34.	77
---	----

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	20
1.1.	Semicondutores	20
1.2.	Óxido de Zinco	21
1.3.	Terras Raras.....	25
1.4.	Características Espectroscópicas do Eu(III).....	26
1.5.	Métodos de Preparação de Partículas <i>Core/Shell</i>	29
2.	OBJETIVOS	31
3.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	32
3.1.	Relação de Reagentes	32
3.2.	Relação de Equipamentos	32
3.3.	Metodologia de Preparação	33
3.3.1.	Óxido de Zinco Reprocessado	33
3.3.2.	<i>Core/Shell</i> – Preparo das Partículas Recobertas	35
4.	CARACTERIZAÇÕES	38
4.1.	Difração de Raios X.....	38
4.2.	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	38
4.3.	Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa	39
4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1.	Difração de Raios X (DRX).....	42
5.2.	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	57
5.3.	Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa	71
5.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
6.	CONCLUSÕES	87
8.	REFERÊNCIAS	90

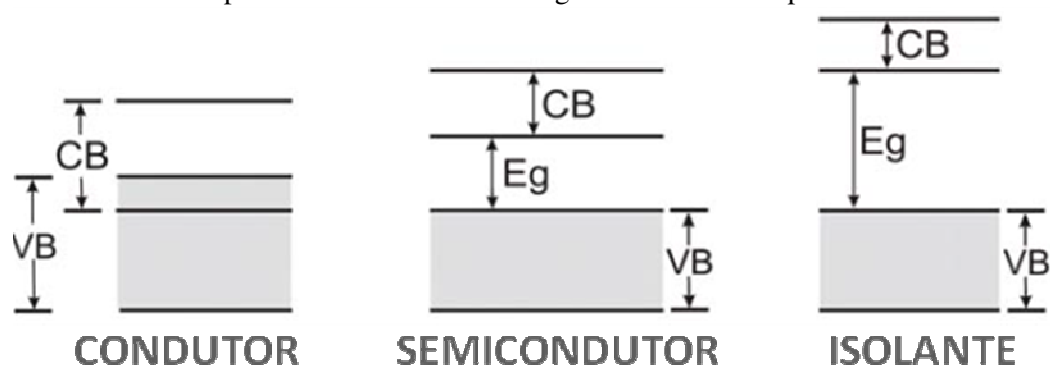
1. INTRODUÇÃO

1.1. Semicondutores

Os semicondutores são identificados na temperatura de $T = 0$ K por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia. Estas bandas são separadas por um intervalo (*gap*, na língua inglesa) de energia (E_g) consideravelmente pequeno, $E_g < 2$ eV. Na Figura 1 tem-se representada a estrutura simplificada das bandas de energia de sólidos à temperatura de 0 K, dentre elas a de semicondutores.

Quando um material semicondutor encontra-se à temperatura ambiente, elétrons podem ganhar energia térmica necessária para atingirem a banda de condução. Esta transferência eletrônica gera estados na banda de valência que se comportam como portadores de carga elétrica positiva, chamados buracos. A combinação elétron-buraco (banda de condução e banda de valência, respectivamente) gera corrente elétrica sob ação de um campo externo. O número de elétrons que passam a ocupar a banda de condução é apreciável, entretanto muito menor se comparado aos metais, resultando uma condutividade intermediária aos semicondutores. Conclui-se então que a condutividade do material depende da temperatura e do valor da energia que separa as duas bandas (E_g)^{1,2}.

Figura 1 – Estrutura simplificada das bandas de energia de sólidos à temperatura de 0 K.



Fonte: Adaptado da Referência 7.

Um fator que vem sendo muito utilizado para modificar a condutividade dos semicondutores puros (intrínsecos) é a inserção de impurezas (átomos diferentes dos que compõem o cristal puro), processo conhecido como dopagem. Os semicondutores impuros são identificados como dopados ou extrínsecos e apresentam um número de elétrons maior que o número de buracos (classificados como tipo n), ou vice-versa (classificados como tipo p)^{1,2}.

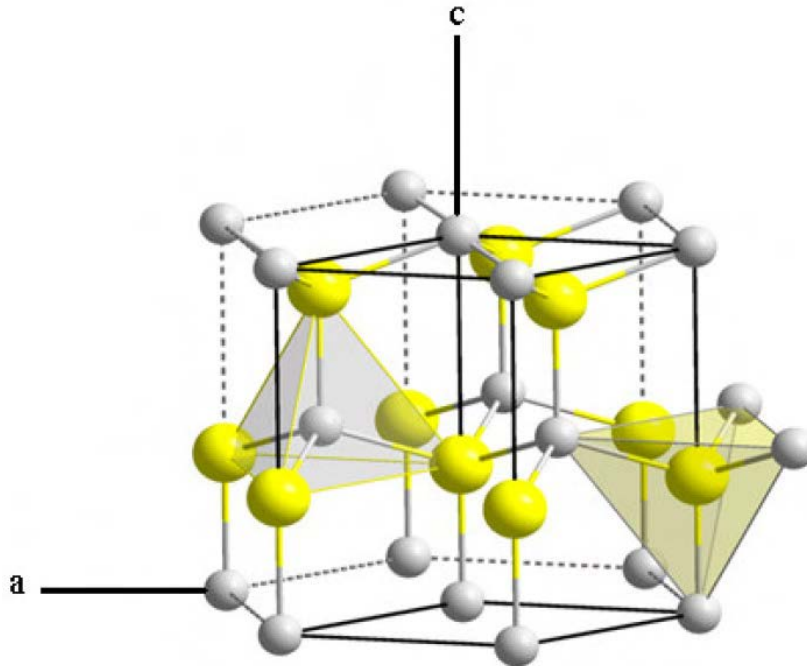
1.2. Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor que vem sendo estudado por apresentar propriedades que possibilitam ter aplicações em diversos campos, como na formulação de pigmentos, aditivos de borracha, sensores de gás, varistores, acessórios ópticos, etc^{3,4}.

Dentre estas propriedades pode-se destacar sua banda proibida (*band gap*) em torno de 3,37 eV (à temperatura ambiente), que o caracteriza como um semicondutor (Figura 2), alta abundância natural, baixo custo e estabilidade química e térmica. Apresenta estrutura hexagonal do tipo wurtzita, onde o átomo de zinco fica localizado no centro de um tetraedro distorcido, ligado a quatro átomos de oxigênio com parâmetros de rede $a = 0,3296$ nm e $c = 0,52065$ nm como mostrado na Figura 2^{5,6,7,8,9}.

A coordenação tetraédrica propicia ao ZnO ser um dos únicos óxidos a ter propriedades piezoelétricas e piroelétricas. A estrutura, relativamente aberta deste composto, faz com que a incorporação de dopantes, impurezas ou contaminantes ocorra em seu retículo com certa facilidade e assim forme defeitos. Estes defeitos podem ser intrínsecos, ou seja, originados pela movimentação de átomos do próprio óxido para os interstícios do retículo cristalino.

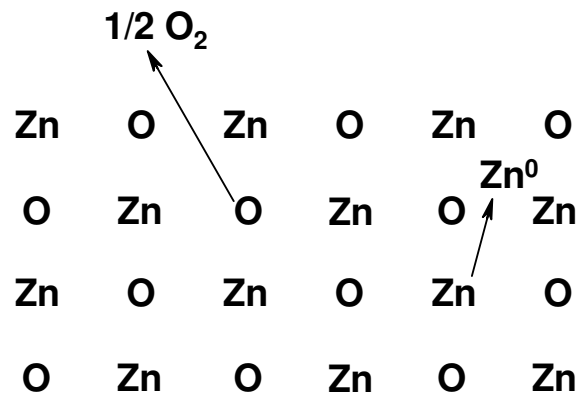
Figura 2 - Célula unitária do ZnO na fase wurtzita. As esferas em amarelo representam os átomos de zinco e na cor cinza os átomos de oxigênio.



Fonte: Reproduzido da Referência 6.

Os defeitos intrínsecos podem ocorrer tanto pela perda de átomo de oxigênio, que leva à formação de vacâncias de oxigênio (V_O), quanto pela migração de átomos de zinco para o interstício do retículo cristalino, deixando uma vacância de zinco (Zn_i) na estrutura (Figura 3). Vale ressaltar que apesar de muito discutido na literatura, não se tem um consenso sobre qual dos dois defeitos predomina ⁶.

Figura 3 - Representação da formação de defeitos intersticiais e vacâncias de oxigênio no óxido de zinco.



Fonte: Reproduzido da Referência 6.

O óxido de zinco pode ser utilizado na absorção e posterior transferência de energia para íons terras-raras. Estes íons, quando incorporados a matrizes sólidas semicondutoras (ou atuando como dopante), apresentam transições eletrônicas entre níveis internos $4f$ que resultam em emissões radiativas, ou seja, a manifestação do fenômeno da luminescência. A blindagem feita pelos orbitais $5s$ e $5p$ mais externos e preenchidos protege os orbitais $4f$ da influência do campo ligante externo.¹⁰

Os espectros de emissão para os íons terras-raras podem ser de dois tipos:

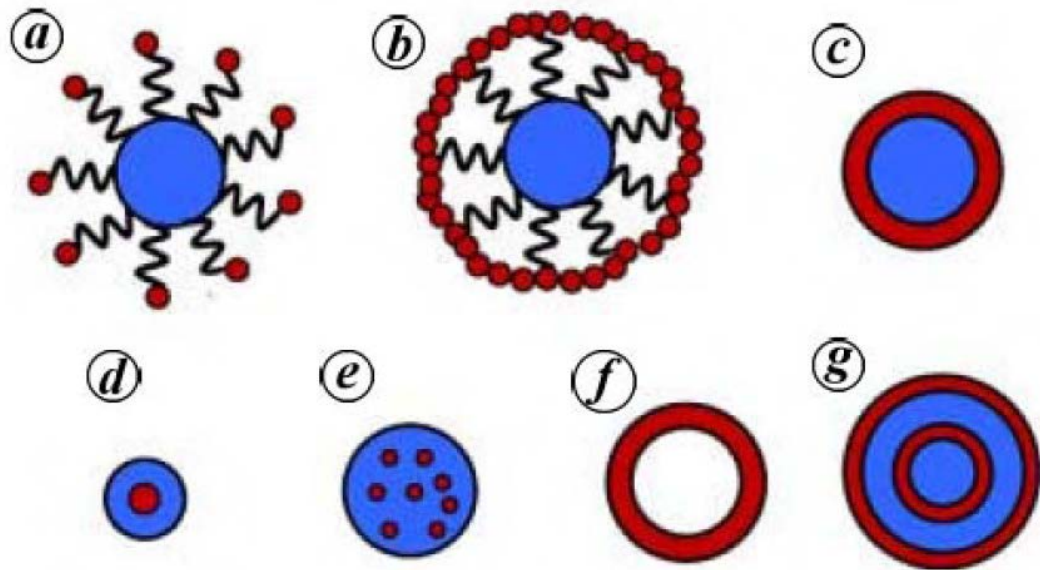
- Espectro do tipo raias (transição eletrônica $f \rightarrow f$): característico dos íons terras-raras trivalentes (exceto Ce^{3+}), onde a emissão é determinada pela intensidade e quantidade de transições, as quais sofrem influência do retículo, quantidade de ativador, forma de excitação e praticamente independem da matriz.
- Espectro do tipo bandas (transição eletrônica $f \rightarrow d$): característico dos íons Ce^{3+} e Eu^{2+} , onde a emissão é determinada pelo tipo da matriz¹¹.

A maior dificuldade em dopar óxido de zinco está associada ao tamanho e carga do íon dopante¹². Na literatura pode-se verificar uma maior escolha por íons dos elementos do grupo 13 (Al, Ga e In) com ênfase na dopagem de ZnO com íons gálio. Isso porque o comprimento de ligação do Ga-O (1,92 Å) e do Zn-O (1,97 Å) são próximos e, portanto, espera-se uma menor deformação da rede¹³.

A inserção de íons pesados, como por exemplo, Eu(III), pode originar estrutura do tipo caroço/casca (*Core/Shell*). Estas partículas são produzidas através do crescimento de uma camada externa envolvendo os nanocristais semicondutores, sendo que esta camada é composta por uma matriz inorgânica¹⁴. Portanto, o tamanho da estrutura formada é controlado pelo tamanho das partículas do semicondutor (caroço). Com isso, pretende-se minimizar o espalhamento da luz, aumentar a densidade de empacotamento e como

consequência obter uma combinação das propriedades dos materiais constituintes e um aumento da intensidade luminescente ^{9, 15, 16}. Na Figura 4 observa-se uma variedade de partículas *Core/Shell* produzidas por vários métodos, sendo: (a) moléculas funcionais ancoradas à superfície do núcleo, (b) camada completa de moléculas funcionais rodeando o núcleo, (c) inserção de uma camada à superfície do núcleo através do processo de coprecipitação, (d) encapsulamento de núcleos pequenos, (e) partículas coloidais dentro de uma única partícula, (f) estruturas *core/Shell* “ocas” através da dissolução ou calcinação do núcleo e (g) partículas com multicamadas ^{16, 17}.

Figura 4 - Representação das estruturas do tipo caroço/casca.



Fonte: Reproduzido da Referência 17.

1.3. Terras Raras

Os elementos terras raras correspondem a um grupo formado por 17 elementos químicos: escândio (Sc), ítrio (Y) e os 15 elementos que compõe a série dos lantanídeos. A Figura 5 trás a Tabela Periódica com destaque para as terras raras ¹⁸.

Figura 5 - Tabela periódica com destaque para os elementos terras raras.

The image shows a comprehensive periodic table with columns for physical and chemical properties. The lanthanide and actinide series are highlighted in red. The table includes atomic numbers, symbols, names, and various physical constants like melting point, boiling point, and density.

Fonte: Reproduzido da Referência 18.

Estes elementos são classificados como raros devido à dificuldade no processo de separação dos vários minérios que os contém e não em termos de quantidade, já que apresentam uma relativa abundância natural. A China é responsável pela produção e fornecimento de cerca de 97% destes materiais ¹⁹.

As transições eletrônicas observadas nos níveis internos sofrem pouca interferência do campo ligante ao redor do íon terra rara devido a uma blindagem feita pelos orbitais preenchidos mais externos (configuração eletrônica: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 6s^2$ com $n = 1$ a 14) ²⁰.

1.4. Características Espectroscópicas do Eu(III)

O európio ($Z = 63$) é um dos elementos mais peculiares entre os lantanídeos, especialmente no estado de oxidação +3. As principais emissões observadas na região do visível ocorrem a partir do estado excitado 5D_0 para os de menor energia $^7F_{0-6}$, podendo ser observadas também as transições a partir do estado $^5D_{1, 2, 3}$. O espectro de emissão destas transições apresenta linhas geralmente finas e sensíveis ao campo cristalino ao redor dos íons metálicos. Com $J=0$ no estado excitado, pode-se observar as bandas de emissão por dipolo elétrico forçado com $\Delta J= 0, 2, 4, 6$. Dentre elas, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é geralmente a mais intensa nos compostos de coordenação (região de 610 nm), chamada de hipersensitiva, ou seja, é bastante sensível ao ambiente em que se encontra o íon európio. Sua intensidade, porém, pode ser alterada em até 100 vezes devido a diferentes interações químicas ao redor do centro metálico^{4, 21}. A transição com $\Delta J=1$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) é permitida por dipolo magnético, por isso, sofre pouca alteração de intensidade e está presente no espectro na região de 580 nm, sendo praticamente independente do campo ligante formado. Assim, estabelecendo-se uma relação entre a intensidade destas duas bandas na emissão do sistema é possível prever o ambiente químico em que o Eu(III) está associado, bem como a simetria existente. A presença da banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica que o íon Eu(III) se encontra em ambiente que não possui centro de inversão²². A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é permitida apenas nos grupos de simetria C_{nv} , C_n ou C_s . A presença da banda correspondente a esta transição, nos espectros de emissão do Eu(III) nos compostos formados, indica que o sistema emissor pertence a um destes grupos de simetria. A transição entre dois níveis de $J = 0$, não deve apresentar nenhum desdobramento devido ao efeito do campo cristalino. Qualquer assimetria no contorno desta banda é atribuída à presença de mais de um sítio de Eu(III) emissor²³.

Outro aspecto importante da espectroscopia do Eu(III) é seu uso como sonda analítico-estrutural, que é uma propriedade devido às transições eletrônicas envolvendo níveis associados a configuração $4f^6$ incompleta. Através do espectro de excitação pode-se prever quais átomos ou grupos estão ligados ao íon metálico ^{11, 14}. No caso do espectro de emissão, como já mencionado anteriormente, a relação de intensidade relativa de emissão entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pode ser usada para avaliar a simetria ao redor dos íons Eu(III) ²⁴.

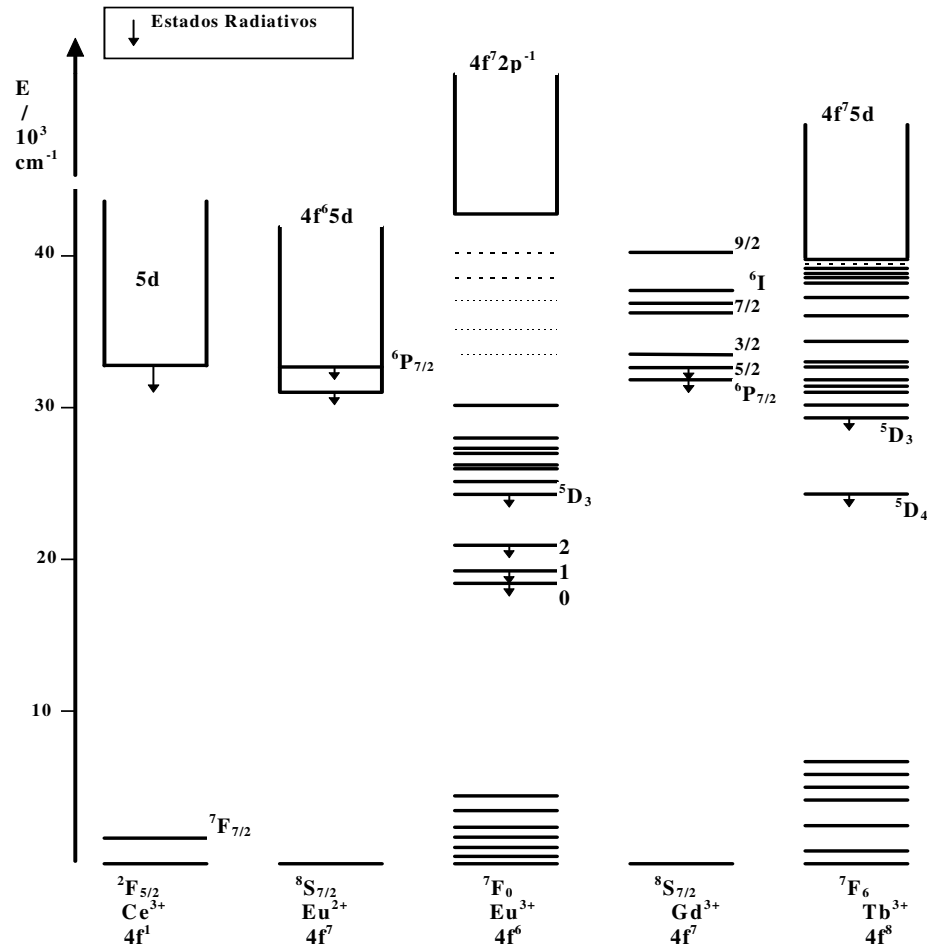
Uma mudança na intensidade das bandas de emissão, assim como uma supressão na emissão de uma molécula orgânica, provê informações sobre a distância e a estequiometria de ligação formada no complexo. Por exemplo, com medidas de tempo de vida de emissão em meio de H₂O e D₂O pode-se saber o número de moléculas de água ao redor do Eu(III). Como a multiplicidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é igual a 1, pode-se saber a quantidade de centros emissores diferentes pela quantidade de linhas na região espectral referente a esta transição. Devido a estas propriedades, o Eu(III) vem sendo muito utilizado na determinação e identificação de moléculas com diferentes importâncias biológicas ²⁵.

Na Figura 6 têm-se os diagramas de níveis de energia de íons terras raras escolhidos como representativos. Estes níveis são definidos pelas diversas perturbações que intervêm eletronicamente, considerando-se o íon livre (interações coulombianas, acoplamento spin-órbita) e o íon incorporado em um retículo (campo cristalino).

Trabalhos na literatura já comprovaram que a inserção de Eu(III) em óxido de zinco pelo método Pechini não substitui os átomos que compõem a estrutura do semiconductor e que a transferência de energia do ZnO ao íon európio não é observada devido à diferença entre os níveis de energia ²⁶. A intensa emissão observada proveniente dos íons európio foi particularmente atribuída a influência da presença de íons Zn⁺ no óxido de zinco, sendo este formado durante o tratamento térmico e estabilizado por um mecanismo de compensação de

carga com o Eu(III). Vale destacar que a difusão deste íon é influenciada por vários fatores, tais como método de preparação, tratamento térmico e teor de dopagem do íon ²⁶.

Figura 6 - Níveis de energia e estados radiativos de alguns íons TR representativos.



Fonte: Adaptada da Referência 11.

1.5. Métodos de Preparação de Partículas *Core/Shell*

Como citado no item 1.2, Figura 4, existem diversos tipos de técnicas que podem ser aplicadas para preparação de sistemas do tipo *Core/Shell*. Dentre elas, destaca-se o método da micela inversa, sonoquímico, autoconstrução direcionada por “*template*”, *layer by layer*, polimerização intramolecular, etc ¹⁷.

Neste trabalho iremos aplicar um dos métodos já citados anteriormente, e que permite boa homogeneidade do material em uma baixa temperatura de síntese, no caso o método do precursor polimérico ou método Pechini ²⁷. O processo foi originalmente desenvolvido por Pechini com o intuito de produzir pós de óxidos multicomponentes, materiais dielétricos com estequiometria controlada, o que, através do método convencional, é bastante difícil. A ideia fundamental do método Pechini é obter uma distribuição aleatória dos cátions, em escala atômica, em uma resina sólida e reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos ^{28, 29}.

O método consiste em uma reação de esterificação entre ácidos α -hidroxicarboxílicos, como por exemplo, o ácido cítrico que será responsável por complexar o metal juntamente com um polihidroxiálcool, o qual é utilizado para polimerizar os complexos formados (o exemplo de polihidroxiálcool mais aplicado é o etilenoglicol) ¹⁶. Vale ressaltar que é possível a substituição do etilenoglicol por sorbitol, ou outro polihidroxiálcool de interesse, na tentativa de proporcionar uma melhor complexação dos cátions durante a formação da resina, e, portanto, levar a uma melhor formação do material final.

Na literatura, pode-se observar o método Pechini sendo aplicado no recobrimento de partículas esféricas de SiO_2 com $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$. Para este revestimento, dissolveu-se em ácido nítrico quantidades estequiométricas de Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Sm}$) e NH_4VO_3 e na sequência misturou-se uma solução previamente preparada contendo água e etanol (V/V = 1:7) e ácido cítrico como agente quelante para os íons metálicos em uma proporção respectiva

de 2:1. Em seguida, adicionou-se o polietilenoglicol com concentração final de 0,10 g/mL. A solução resultante foi mantida sobre agitação por 3h para a formação dos sols e sequencialmente adicionou-se as partículas de sílica. Após permanecer por mais cinco horas em agitação, a suspensão foi separada por centrifugação e seca a 100°C com uma taxa de aquecimento de 120°C/h mantida por duas horas. Esse processo foi repetido algumas vezes com o intuito de aumentar a espessura da casca $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ³⁰. Desta forma fica evidente a versatilidade e simplicidade do método dos precursores poliméricos em produzir sistemas do tipo *Core/Shell*.

2. OBJETIVOS

Neste trabalho tem-se como meta central a preparação do semicondutor ZnO contendo diferentes concentrações de Eu(III) para produzir sistemas do tipo *Core/Shell* via método Pechini, investigar e modular a variação de suas propriedades ópticas, morfológicas e estruturais. É de interesse também verificar como as propriedades elétricas (*bandgap*) serão manifestadas nos sistemas obtidos, as quais, em conjunto com as demais propriedades, possam ser adequadas para aplicação na área de dispositivos ópticos e/ou sensores químicos.

Os objetivos específicos são:

- I. Preparação das estruturas *Core/Shell* via método Pechini para comparação com o ZnO puro, além de promover a familiarização e sistematização da metodologia.
- II. Caracterização das amostras por espectroscopia de luminescência, espectroscopia de absorção por reflectância difusa, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Relação de Reagentes

A seguir, na Tabela 1, estão listados os reagentes que foram utilizados para preparar as partículas a partir do Método Pechini Modificado.

Tabela 1 - Reagentes que foram utilizados para preparar as partículas.

Reagentes	Fórmula	Fonte	Pureza / %	Massa Molecular / g.mol ⁻¹
Óxido de Zinco	ZnO	Vetec	99	81,37
Óxido de Európio(III)	Eu ₂ O ₃	Aldrich	99,99	351,92
Ácido Nítrico	HNO ₃	Nuclear	65-67	63,01
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Nuclear	99,5	192,13
Sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	Aldrich	99	182,17
Etanol	C ₂ H ₆ O	Aldrich	99	46,06

3.2. Relação de Equipamentos

Para síntese e calcinação do material, foi necessário utilizar os seguintes equipamentos e acessórios:

- Chapa de aquecimento com agitação magnética Tecnal, modelo TE-0851, 220 V.
- Forno tipo Mufla, temperatura até 1200 °C Maitec/Inti, modelo FT – 1200/H.
- Peneira com malha de 325 mesh.
- Bomba para injeção de fluxo de ar Hong Ri, modelo HR – 028.
- Centrífuga Mini Spin, modelo Eppendorf, 220V (Speed 0-14 x 1000).

3.3. Metodologia de Preparação

3.3.1. Óxido de Zinco Reprocessado

As amostras de óxido de zinco nominalmente puras foram preparadas baseando-se no método de síntese química desenvolvido por Pechini, conhecido como método dos complexos poliméricos, que é utilizado na obtenção de pós cerâmicos ^{28, 29}. O óxido do metal foi solubilizado a quente na presença de ácido nítrico, ácido cítrico (proporção de 3 mols de ácido cítrico para cada mol de cátion metálico) e sorbitol (relação em mols de ácido cítrico e sorbitol que foi utilizada 3:2) e deixados em aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 80°C sob agitação para formação da resina polimérica. Esta resina foi posteriormente calcinada em atmosfera de ar a temperatura de 350°C por 1 hora até a formação do carvão precursor, o qual foi em seguida triturado até malha de 325 mesh. O material triturado rico em carbono consiste no precursor, e foi calcinado a 750°C por 2 horas em atmosfera dinâmica de ar. Na Figura 7 tem-se o fluxograma representativo da metodologia utilizada.

Figura 7 - Fluxograma representativo da preparação dos óxidos de zinco a partir do método Pechini modificado.



3.3.2. *Core/Shell* – Preparo das Partículas Recobertas

Para o recobrimento das partículas, o óxido desejado na formação da camada externa (óxido de zinco ou óxido de európio), em quantidades estequiométricas, foi solubilizado em ácido nítrico e posteriormente adicionou-se 1,5 mL de solução contendo água e etanol (V/V = 1:7) e ácido cítrico em uma proporção de 2 mols de ácido para cada mol de íons metálicos. Para finalização do processo, adicionou-se o sorbitol e manteve-se a solução resultante em agitação por 3 horas e na sequência adicionou-se as partículas previamente preparadas de óxido de zinco (*core*) deixando-se por mais 5 horas em agitação. A extração das partículas foi feita por centrifugação e posterior calcinação a 750°C por 2 horas em atmosfera dinâmica de ar. Na Figura 8 tem-se o fluxograma representativo deste procedimento.

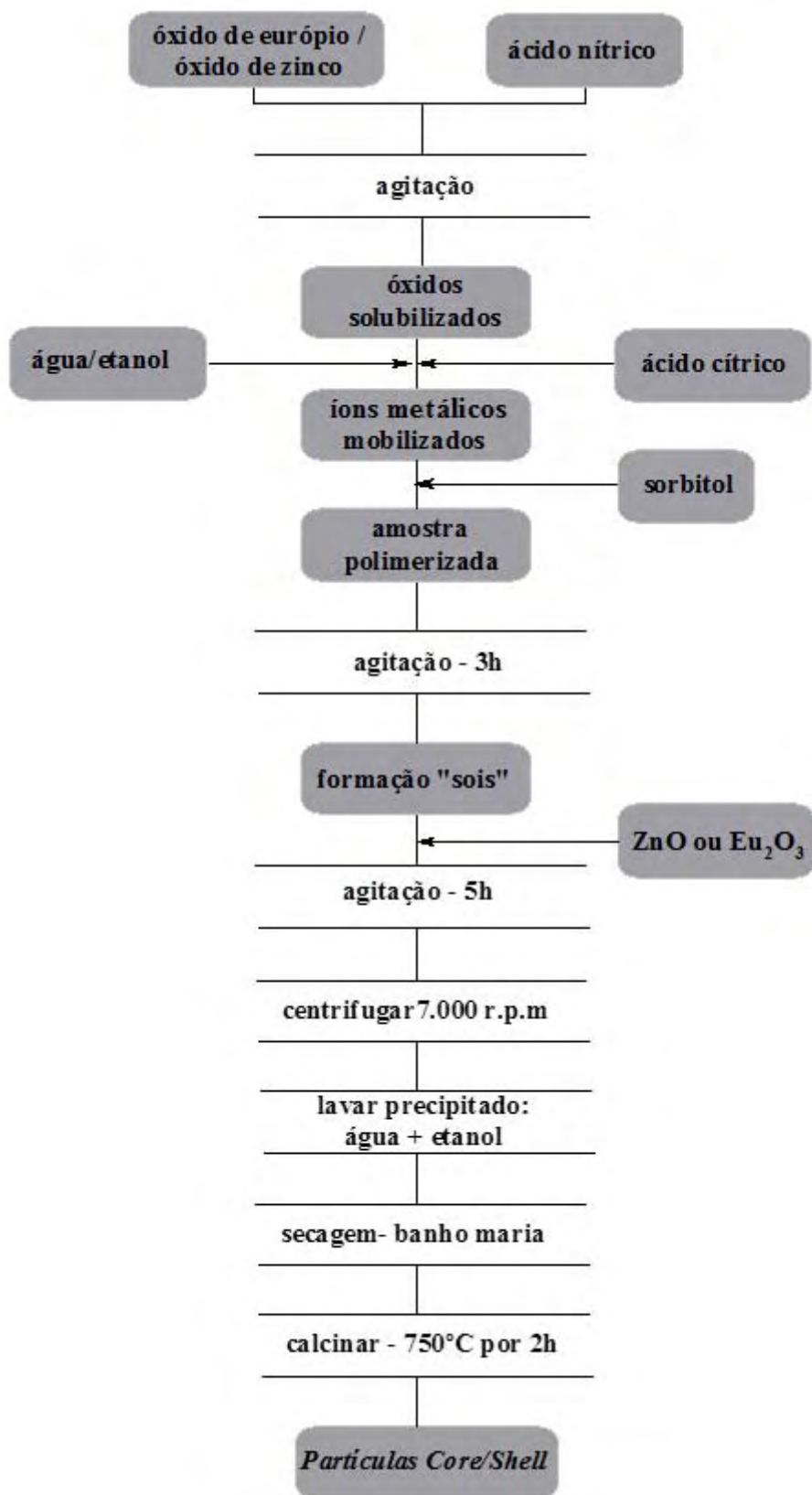
Este procedimento foi repetido com o intuito de se obter uma maior espessura na camada externa das partículas. Um ponto fundamental para a formação das partículas é o controle do pH do sistema próximo a 5.

Desta forma, foram sintetizados três tipos de amostras que estão descritas na Tabela 2. Vale ressaltar que por problemas na adequação da técnica experimental durante a síntese da Amostra 1 perdeu-se muito material e como consequência não foi possível armazená-la para posterior caracterização de todos os materiais gerados após cada etapa de recobrimento. Esta amostra 1 foi então refeita utilizando-se os mesmos parâmetros.

Tabela 2 – Amostras sintetizadas.

Amostra	Tipo de recobrimento	Número da camada	Nomenclatura
1	Síntese do ZnO	0	ZnO
	Eu ₂ O ₃ (2%)/Camada	1	ZnO@Eu_1shell
		4	ZnO@Eu_4shell
2	Síntese do ZnO	0	ZnO
	Eu ₂ O ₃ (4%)/Camada	1	ZnO@Eu_1shell
		2	ZnO@Eu_2shell
		3	ZnO@Eu_3shell
		4	ZnO@Eu_4shell
3	Síntese do ZnO	0	ZnO
	Eu ₂ O ₃ (2%)	1	ZnO@Eu ₂ O ₃
	ZnO (2%)	2	ZnO@Eu ₂ O ₃ @ZnO
	Eu ₂ O ₃ (2%)	3	ZnO@Eu ₂ O ₃ @ZnO@Eu ₂ O ₃
1 (Refeita)	Síntese do ZnO	0	ZnO
	Eu ₂ O ₃ (2%)/Camada	1	ZnO@Eu_1shell
		2	ZnO@Eu_2shell
		3	ZnO@Eu_3shell
		4	ZnO@Eu_4shell

Figura 8 - Fluxograma representativo da síntese das partículas *Core/Shell*.



4. CARACTERIZAÇÕES

4.1. Difração de Raios X

Na difração de raios X um feixe de raios X incide em uma amostra policristalina, sendo espalhado em todas as direções. Desta forma, cada plano de átomos separado por um espaçamento de rede diferente no cristal dá origem a um cone de intensidade de difração. Os cones constituem um conjunto de pontos distintos, mas muito próximos, sendo que cada um deles representa a difração de um único cristalito dentro da amostra de pó³¹.

As fases cristalinas foram identificadas pelo difratômetro de raios X da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com fonte de radiação $K\alpha$ de Cu, 30 kV, 40 mA, varredura $0,05^\circ$ ($2\theta/5s$) para valores de 2θ entre 4° e 70° disponível no Laboratório de Pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

4.2. Espectroscopia de Fotoluminescência

Fluorescência e Fosforescência são fenômenos da Fotoluminescência em que a excitação é feita por absorção de fótons. Em uma das definições encontrada na literatura para este fenômeno, a fluorescência difere da Fosforescência pelo fato de que as transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não envolvem uma mudança de spin eletrônico. Conseqüentemente, a fluorescência apresenta tempo de vida curto, com a luminescência cessando quase imediatamente ($< 10^{-5}$ s)^{32, 33}. Como esta definição não se aplica a todos os casos, neste texto será utilizado o termo luminescência, o qual é mais geral e contempla todas as situações. Assim, os espectros de luminescência envolvem excitação em um comprimento

de onda fixo, enquanto se registra a intensidade de emissão em função do comprimento de onda, ocorrendo normalmente em comprimentos de onda maiores que aquele de excitação. A medida de luminescência é realizada através de um feixe que passa primeiro por um filtro ou monocromador de excitação, transmitindo a radiação que irá excitar a amostra. A luminescência da amostra se propaga em todas as direções, sendo observada de modo mais conveniente em ângulo de $22,4^\circ$ em relação ao feixe de excitação. A radiação emitida chega a um fototransdutor após passar por um segundo filtro ou monocromador, que isola a luminescência para a medida ³².

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de Fotoluminescência utilizando o Espectrofotômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222, o qual é equipado com lâmpada de xenônio contínua para análise de Fluorescência e de Fosforescência com excitação no intervalo de 200 a 1000 nm e uma fotomultiplicadora R928 Hamamatsu para detecção do sinal. O equipamento encontra-se disponível no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química (IQ)–Unesp –Araraquara-SP, sob responsabilidade do Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

4.3. Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa

A técnica de reflexão difusa é normalmente utilizada na análise de amostras com grande área superficial (particulados ou fragmentados na forma de pós), não necessitando de uma preparação laboriosa das amostras, podendo analisar materiais pouco ou não reflexivos (opacos). A reflexão não é observada somente na superfície da amostra, uma vez que ocorrem interações entre a matriz e a radiação incidente. Quando a radiação incide sobre a amostra, uma parte é refletida prontamente na sua superfície (reflexão especular): o ângulo de incidência e o ângulo refletido pela superfície são equivalentes. Uma segunda parte da

radiação incidente penetra a superfície da amostra e além de ser parcialmente absorvida, sofre múltiplos espalhamentos nas interfaces das partículas individuais. Em seguida o feixe retorna à superfície em ângulos aleatórios, caracterizando deste modo, o processo da reflexão difusa³⁴.

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro Cary UV-VIS NIR 500 equipado com acessório que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas, disponível no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química (IQ)–Unesp –Araraquara-SP. Como padrão de reflectância difusa foi utilizado óxido de magnésio, MgO.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura feixes de elétrons (eletrodo negativo) são emitidos por um filamento capilar de tungstênio mediante a aplicação de uma diferença de potencial com variação de 0,5 a 30 kV. Essa variação de tensão permite alterar a aceleração dos elétrons, e também, provoca reaquecimento do filamento. A parte positiva (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados. A correção da direção dos feixes, nesse percurso, é realizada por lentes condensadoras que alinham o feixe em direção à abertura da lente objetiva. Esta lente é responsável pelo ajuste do foco do feixe antes dos elétrons atingirem a amostra analisada³⁵.

Para obtenção das imagens de MEV o equipamento utilizado foi o EVO LS15 da marca Carls ZEISS no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da FCT - UNESP. O detector selecionado foi o de elétrons secundários (SE), o qual possibilita melhor definição de formas e profundidade, em alto vácuo e temperatura constante.

As amostras foram suspensas em etanol absoluto em banho de ultrassom por cerca de 3 minutos. Na sequência, pipetou-se uma gota desta suspensão e depositou-a em uma lamínula de vidro previamente fixada com fita condutora dupla face de carbono no *Stub* (suporte de amostras). Por fim, metalizou-se as amostras com uma fina camada de ouro utilizando o *Sputtering* da marca Quorum modelo Q 150R ES.

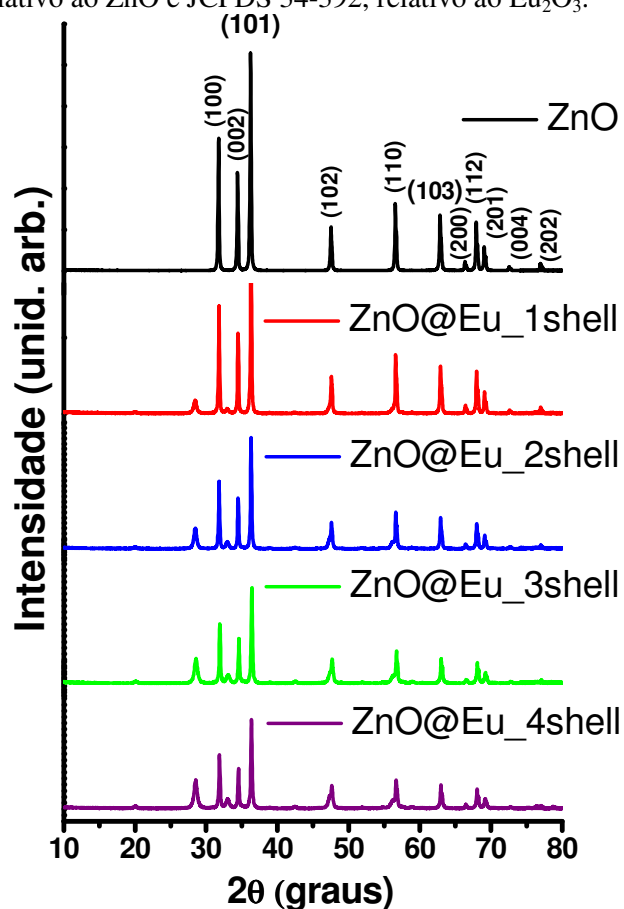
Durante a aquisição das imagens também foram obtidos espectros de energia dispersiva (EDS) utilizando o detector da marca OXFORD *Instruments* modelo INCAx-act.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difração de Raios X (DRX)

Foram obtidos difratogramas de raios X para todas as amostras em pó. Na Figura 9, têm-se os difratogramas obtidos para a Amostra 1 (casca com incremento de európio (2%)) e os dados das fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO (sistema cristalino hexagonal e grupo espacial P63mc, n. 186) e JCPDS 34-392, relativo ao Eu_2O_3 (sistema cristalino cúbico e grupo espacial Ia-3, n. 206), utilizadas na indexação das fases.

Figura 9 - Difratogramas de raios X da Amostra 1 (casca com incremento de európio (2%)) com fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu_2O_3 .



Os valores de distância interplanar (d_{hkl}), intensidade relativa e largura a meia altura (FWHM) associados a cada um dos planos hkl extraídos dos difratogramas de raios X da Amostra 1, estão listados nas Tabelas 3 a 7.

Tabela 3 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl extraídos do difratograma de raios X da Amostra 1 (ZnO) antes da inserção das camadas (*shell*) utilizando as fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO.

ZnO_Am1					ZnO	
2 θ	$d_{hkl} / \text{Å}$	I	I/I ₀	FWHM	$d_{hkl} / \text{Å}$	hkl
31,744	2,8165	6409	60	0.133	2,8143	100
34,411	2,6040	4789	45	0.135	2,6033	002
36,234	2,4771	10730	100	0.137	2,4759	101
47,541	1,9110	2195	20	0.147	1,9111	102
56,592	1,6250	3321	31	0.153	1,6247	110
62,871	1,4769	2720	25	0.167	1,4771	103
66,370	1,4073	446	4	0.171	1,4072	200
67,943	1,3785	2254	21	0.167	1,3782	112
69,074	1,3587	1115	10	0.169	1,3583	201
72,572	1,3017	206	2	0.142	1,3017	004
76,943	1,2383	300	3	0.142	1,2380	202

Tabela 4 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl extraídos do difratograma de raios X da Amostra 1 (ZnO@Eu_1shell) após a inserção de uma camada (*shell*) utilizando as fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu₂O₃.

ZnO@Eu_1shell_Am1					ZnO		Eu ₂ O ₃	
2 θ	$d_{hkl} / \text{Å}$	I	I/I ₀	FWHM	$d_{hkl} / \text{Å}$	hkl	$d_{hkl} / \text{Å}$	hkl
20.000	4,4359	24	1	0,170			4,4364	211
28.455	3,1342	268	6	0,204			3,1378	222
31.805	2,8112	2812	59	0,133	2,8143	100		
32.969	2,7146	87	2	0,188			2,7180	400
34.477	2,5992	2093	44	0,134	2,6033	002		
36.297	2,4730	4738	100	0,136	2,4759	101		
47.599	1,9088	1059	22	0,152	1,9111	102		
51.840	1,7622	11	0	0,141			1,7632	611
56.647	1,6235	1549	33	0,157	1,6247	110		
62.926	1,4758	1272	27	0,168	1,4771	103	1,4794	721
66.415	1,4065	205	4	0,160	1,4072	200		
67.996	1,3776	1074	23	0,170	1,3782	112	1,3803	651
69.114	1,3580	536	11	0,171	1,3583	201	1,3586	800
72.626	1,3007	100	2	0,172	1,3017	004		
76.998	1,2375	134	3	0,143	1,2380	202		

Tabela 5 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* extraídos do difratograma de raios X da Amostra 1 (ZnO@Eu_2shell) após a inserção de duas camadas (*shell*) utilizando as fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu₂O₃.

ZnO@Eu_2shell_Am1					ZnO		Eu ₂ O ₃	
20	$d_{hkl} / \text{Å}$	I	I/I ₀	FWHM	$d_{hkl} / \text{Å}$	<i>hkl</i>	$d_{hkl} / \text{Å}$	<i>hkl</i>
20,001	4,4356	36	1	0,195			4,4364	211
28,474	3,1321	432	16	0,205			3,1378	222
31,814	2,8104	1828	60	0,136	2,8143	100		
32,964	2,7150	145	5	0,204			2,7180	400
34,487	2,5985	1353	45	0,136	2,6033	002		
36,307	2,4723	3030	100	0,139	2,4759	101		
47,607	1,9085	703	23	0,159	1,9111	102		
56,118	1,6376	107	4	0,267			1,7632	611
56,659	1,6232	1011	33	0,161	1,6247	110		
62,943	1,4754	828	27	0,172	1,4771	103	1,4794	721
66,441	1,4060	137	5	0,173	1,4072	200		
68,013	1,3772	677	22	0,176	1,3782	112	1,3803	651
69,131	1,3577	358	12	0,175	1,3583	201	1,3586	800
72,663	1,3001	48	2	0,188	1,3017	004		
77,004	1,2374	100	3	0,146	1,2380	202		

Tabela 6 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* extraídos do difratograma de raios X da Amostra 1 (ZnO@Eu_3shell) após a inserção de três camadas (*shell*) utilizando as fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu₂O₃.

ZnO@Eu_3shell_Am1					ZnO		Eu ₂ O ₃	
20	$d_{hkl} / \text{Å}$	I	I/I ₀	FWHM	$d_{hkl} / \text{Å}$	<i>hkl</i>	$d_{hkl} / \text{Å}$	<i>hkl</i>
20,067	4,4212	34	1	0,192			4,4364	211
28,564	3,1224	475	20	0,213			3,1378	222
31,916	2,8017	1435	60	0,138	2,8143	100		
33,076	2,7061	134	6	0,354			2,7180	400
34,589	2,5910	1087	45	0,138	2,6033	002		
36,409	2,4656	2391	100	0,140	2,4759	101		
42,420	2,1291	35	1	0,214			2,1319	431
47,702	1,9049	508	21	0,162	1,9111	102		
56,759	1,6206	799	33	0,166	1,6247	110		
63,036	1,4735	628	26	0,178	1,4771	103	1,4794	721
66,527	1,4044	82	3	0,180	1,4072	200		
68,099	1,3757	513	21	0,176	1,3782	112	1,3803	651
69,241	1,3558	245	10	0,179	1,3583	201	1,3586	800
72,740	1,2990	37	2	0,201	1,3017	004		
77,088	1,2363	58	2	0,134	1,2380	202		

Tabela 7 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* extraídos do difratograma de raios X da Amostra 1 (ZnO@Eu_4shell) após a inserção de quatro camadas (*shell*) utilizando as fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu₂O₃.

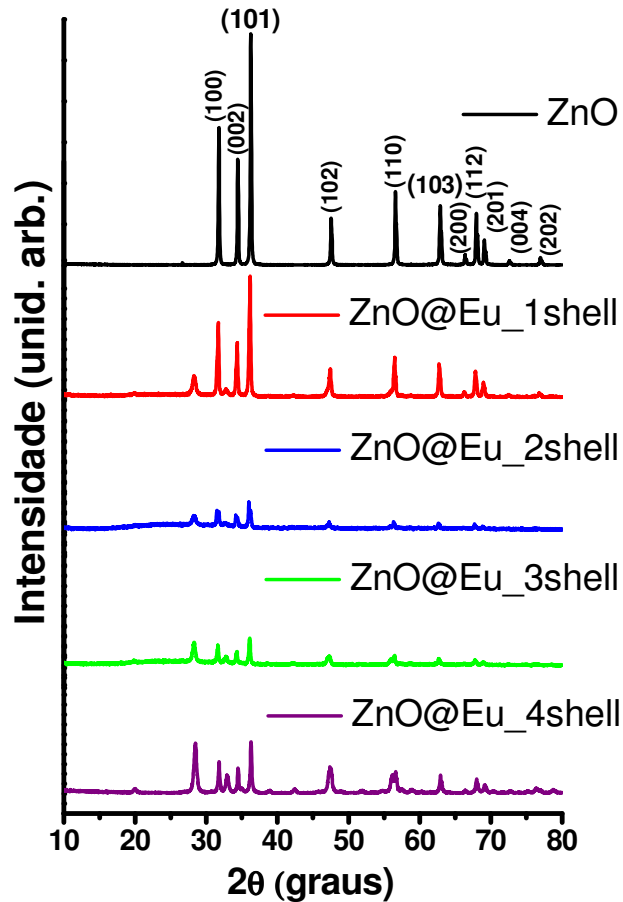
2θ	ZnO@Eu_4shell_Am1				ZnO		Eu ₂ O ₃	
	$d_{hkl} / \text{Å}$	I	I/I ₀	FWHM	$d_{hkl} / \text{Å}$	<i>hkl</i>	$d_{hkl} / \text{Å}$	<i>hkl</i>
20,070	4,4205	41	2	0,213			4,4364	211
28,514	3,1278	578	29	0,220			3,1378	222
31,864	2,8062	1217	60	0,153	2,8143	100		
33,015	2,7109	181	9	0,228			2,7180	400
34,540	2,5947	902	45	0,154	2,6033	002		
36,358	2,4690	2014	100	0,155	2,4759	101		
42,462	2,1271	31	2	0,207			2,1319	431
47,244	1,9223	149	7	0,163	1,9111	102		
47,662	1,9064	537	27	0,180	1,9111	102		
56,144	1,6369	115	6	0,266			1,6387	622
56,712	1,6218	695	35	0,177	1,6247	110		
62,996	1,4743	561	28	0,185	1,4771	103	1,4794	721
66,500	1,4049	97	5	0,196	1,4072	200		
68,079	1,3761	453	22	0,197	1,3782	112	1,3803	651
69,200	1,3565	246	12	0,200	1,3583	201	1,3586	800
72,729	1,2991	36	2	0,206	1,3017	004		
77,057	1,2366	53	3	0,198	1,2380	202		

Comparando-se as fichas padrões juntamente com os dados constantes na Figura 8 e Tabelas 3 a 7 observa-se que as fases de interesse foram formadas, de acordo com a análise realizada através da aplicação do programa *Crystallographica Serch-Match* versão 2.1.1.1, com um alto grau de cristalinidade indicado pela presença de picos bem definidos.

Vale ressaltar a presença de planos coincidentes nas duas fases, o que gera alguns desvios nos valores de distâncias interplanares. Outro ponto de destaque são os pequenos deslocamentos notados em quase todos os ângulos, indicando a possível presença de defeitos no material ³⁶.

Na Figura 10 tem-se os difratogramas obtidos para a Amostra 2 (casca com incremento de európio (4%)) e no ANEXO 1 os valores de distância interplanar (d_{hkl}), intensidade relativa e largura a meia altura (FWHM) associados a cada um dos planos *hkl* extraídos de cada pico dos difratogramas desta amostra.

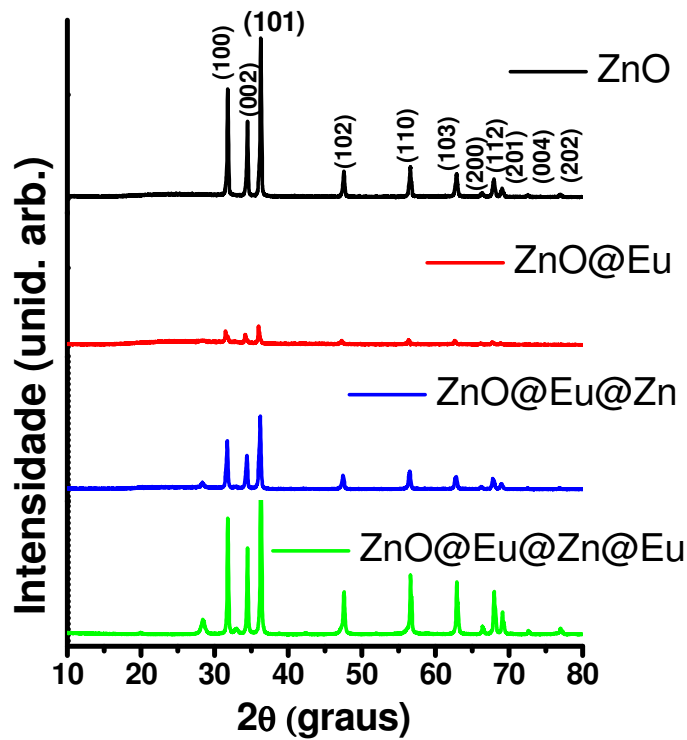
Figura 10 - Difratoograma de raios X da Amostra 2 (casca com incremento de európio (4%)) com fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu_2O_3 .



Diferentemente das demais amostras, a $\text{ZnO@Eu}_2\text{shell}$ e $\text{ZnO@Eu}_3\text{shell}$ não apresentam picos com 100% de confiabilidade, sendo necessário diminuir o limite de confiança a 70% para se obter a indexação das fases características as fichas JCPDS 36-1451 e JCPDS 34-392, segundo o programa acima citado. A dificuldade na caracterização pode ser explicada pela presença de picos com baixa intensidade (ANEXO 1).

Os difratogramas obtidos para a Amostra 3 estão na Figura 11 e no ANEXO 2 os valores de distância interplanar (d_{hkl}), intensidade relativa e largura a meia altura (FWHM) associados a cada um dos planos hkl relativos a cada pico dos difratogramas desta amostra.

Figura 11 - Difratoograma de raios X da Amostra 3 (casca intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%)) com fichas JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO e JCPDS 34-392, relativo ao Eu_2O_3 .

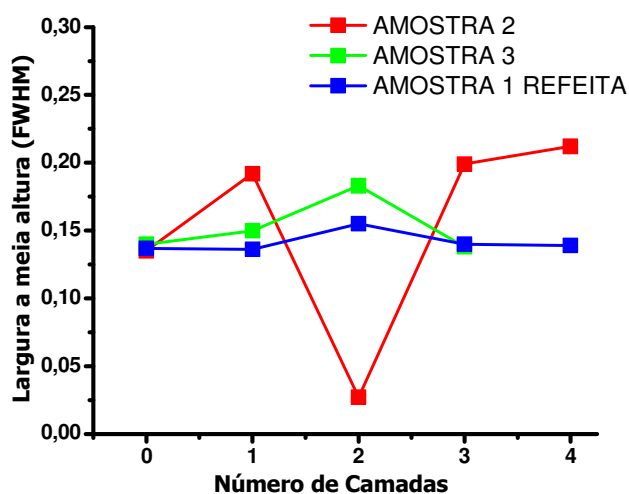


Na Amostra 3, observa-se a formação das fases relativas às fichas JCPDS 36-1451 e JCPDS 34-392 e apresentando 100% de confiabilidade para os picos indexados no Anexo 2 com pequenos desvios nos valores de distâncias interplanares, os quais foram mencionados anteriormente.

Na Figura 12 estão representados os gráficos da largura a meia altura obtidos a partir do programa *Crystallographica Serch-Match* versão 2.1.1.1 em função das amostras considerando o pico de reflexão de maior intensidade (plano hkl 101). Deve-se ressaltar que o valor da largura a meia altura é sempre maior para as amostras que apresentaram maior intensidade relativa de emissão: Amostra 1- ZnO@Eu_{2shell} , Amostra 2- ZnO@Eu_{4shell} e Amostra 3- ZnO@Eu@Zn . O aumento deste parâmetro juntamente com a diminuição da intensidade do pico de difração, normalmente remete a diminuição do grau de cristalinidade³⁷. Entretanto, com o material preparado neste trabalho, a inserção de camadas gera influência

tanto nos valores de intensidade quanto de largura a meia altura. A discussão desta observação será retomada no item 5.2 onde os resultados de Espectroscopia de Luminescência estão apresentados.

Figura 12 - Variação da largura a meia altura (FWHM) em função do incremento de camadas para cada amostra: Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%), (b) Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e (c) Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%).



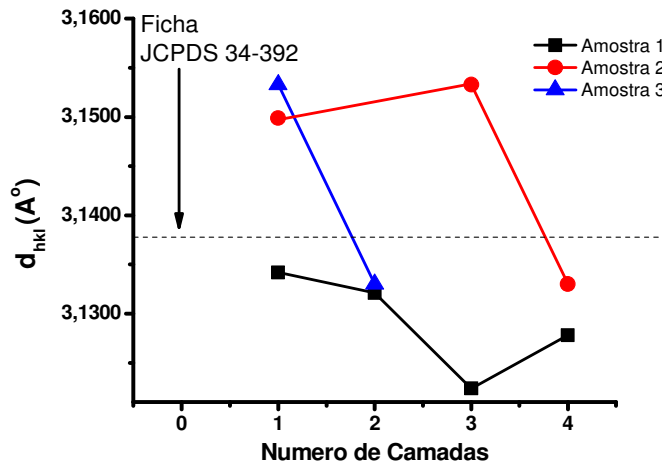
Na Tabela 8, têm-se os valores das distâncias interplanares (d_{hkl}) e intensidades relativas (I/I_0) obtidos a partir do programa *Crystallographica Serch-Match* versão 2.1.1.1 relativos ao pico de reflexão atribuído ao plano hkl 222 característico exclusivamente do óxido de európio identificado nas amostras. Observa-se que na apresentação dos dados completos sobre a indexação das fases, Tabelas 3, 4, 5 e 6 e Anexos 1 e 2, nem todas as amostras tiveram este plano listado devido à baixa intensidade relativa. Desta forma, a análise comparativa em relação a este plano, que dá informações específicas da fase óxido de európio, não pôde ser realizada para todos os casos. A partir dos valores listados na Tabela 7 verifica-se, considerando cada amostra separadamente, uma tendência de diminuição dos valores de distância interplanar com o aumento do número de camadas, e no caso da Amostra 3, com a intercalação. Para melhor visualizar este comportamento, na Figura 13 está representado na

forma gráfica o número de camadas em função do valor de d_{hkl} . No gráfico foi indicada a posição relativa ao valor indexado da Ficha JCPDS 34-392.

Tabela 8 - Distâncias interplanares e intensidades associadas ao plano hkl 222 característico da fase do óxido de európio (ficha JCPDS 34-392).

Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%)			
	2θ	d_{hkl} / Å	I/I₀
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 1 shell	28,455	3,1342	6
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 2 shell	28,474	3,1321	16
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 3 shell	28,564	3,1224	20
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 4 shell	28,514	3,1278	29
Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%)			
	2θ	d_{hkl} / Å	I/I₀
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 1 shell	28,309	3,1499	17
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 3 shell	28,278	3,1533	78
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 4 shell	28,466	3,1330	100
Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu₂O₃ e ZnO (2%)			
	2θ	d_{hkl} / Å	I/I₀
ZnO@Eu ₂ O ₃ @ZnO	28,347	3,1458	6
ZnO@Eu ₂ O ₃ @ZnO@Eu ₂ O ₃	28,448	3,1348	11

Figura 13- Gráfico do número de camadas em função do valor de d_{hkl} relativo ao plano hkl 222 característico da fase do óxido de európio (ficha JCPDS 34-392). No gráfico foi indicada a posição relativa ao valor indexado na Ficha cristalográfica.



A tendência na diminuição dos valores de distância interplanar relativas ao plano de difração característico da fase óxido de európio, conforme se aumenta o número de camadas, é uma evidência de que nesta fase está ocorrendo um processo compressivo da rede, conforme o procedimento é repetido ³⁸. Nota-se também um aumento nos valores das intensidades relativas (I/I_0) com o aumento das camadas, ou seja, tem-se um indicativo do provável incremento da quantidade de óxido de európio.

Com relação aos parâmetros estruturais, ou seja, microdeformação e tamanho de cristalito aplicou-se o método de Williamson-Hall, a partir dos valores de largura a meia altura encontrados para os cinco picos de maior intensidade. No método de Williamson-Hall constrói-se o gráfico de largura recíproca versus distância recíproca, e a partir da linearização da curva obtém-se o coeficiente angular e linear, os quais correspondem à microdeformação (ϵ) e tamanho de cristalito (D), respectivamente. Lembrando que a largura recíproca é $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$, e o recíproco das distâncias na rede é $d^* = 4 \sin \theta / \lambda$ oriundos da seguinte equação:

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{eq.1})$$

Onde β corresponde a largura a meia altura do pico de difração (FWHM), λ é o comprimento de onda dos raios X, k é uma constante de valor 1, D é o tamanho de cristalito e ϵ a microdeformação ³⁹.

Na Tabela 9 estão listados os valores encontrados destes parâmetros cristalográficos para todas as amostras, onde os cálculos foram feitos para as duas fases separadamente. Vale ressaltar que não foi feita a subtração do alargamento instrumental mediante a utilização de um padrão. No entanto, os valores estão sendo analisados de forma comparativa. Portanto, a influência do alargamento instrumental pode ser considerada sistemática e não deve prejudicar a análise. Outro ponto de destaque é que esses valores serão mais bem entendidos e ao mesmo tempo relacionados com dados posteriores de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Tabela 9 - Valores de microdeformação (ϵ) e tamanho de cristalito (D) estimados para as amostras pelo método Williamson-Hall separadamente para as duas fases de interesse.

Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%)			
	Fichas	Tamanho de Cristalito – D / nm	Microdeformação - ϵ ($\times 10^{-3}$)
ZnO	JCPDS 36-1451 - ZnO	77,52	0,22
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 1 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	80,00	0,27
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	39,22	0,87
	Total	119,2	1,14
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 2 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	80,00	0,32
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	54,94	0,67
	Total	134,9	0,99
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 3 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	81,97	0,38
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	47,62	0,79
	Total	129,6	1,17
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 4 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	68,96	0,30
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	38,31	0,36
	Total	107,3	0,66

Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%)

	Fichas	Tamanho de Cristalito – D / nm	Microdeformação - ϵ ($\times 10^{-3}$)
ZnO	JCPDS 36-1451 - ZnO	76,92	0,19
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 1 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	46,95	0,30
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	28,57	0,66
	Total	75,52	0,69
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 2 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	87,05	0,21
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	67,74	0,18
	Total	154,79	0,23
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 3 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	49,50	0,40
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	51,55	1,15
	Total	101,05	1,46
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 4 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	53,47	0,73
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	41,49	0,82
	Total	94,96	1,56

Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu₂O₃ e ZnO (2%)

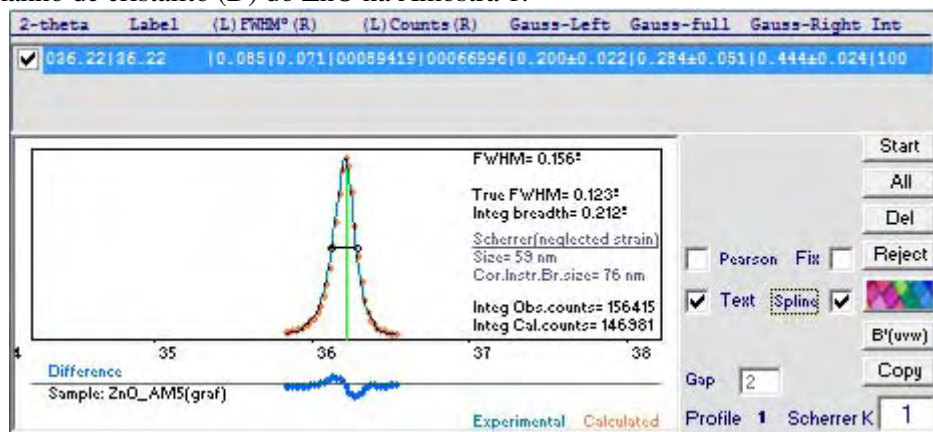
	Fichas	Tamanho de Cristalito – D / nm	Microdeformação - ϵ ($\times 10^{-3}$)
ZnO	JCPDS 36-1451 - ZnO	90,09	0,51
ZnO@Eu ₂ O ₃	JCPDS 36-1451 - ZnO	77,52	0,35
	JCPDS 34-392/36-1451	55,25	0,10
	Total	132,77	0,45
ZnO@Eu ₂ O ₃ @ZnO	JCPDS 36-1451 - ZnO	54,35	0,18
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	11,92	16,9
	Total	66,27	17,1
ZnO@Eu ₂ O ₃ @ZnO@Eu ₂ O ₃	JCPDS 36-1451 - ZnO	78,74	0,27
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	12,94	8,22
	Total	91,68	8,49

Os coeficientes angulares das retas obtidos por regressão são pequenos (quanto menor a microdeformação, maior fica a possibilidade de crescimento do grão) e positivos (reta crescente), ou seja, tal coeficiente proporcional a microdeformação (ϵ) apresenta valores

maiores com o aumento do grau de deformação. Este comportamento sugere que a rede sofreu uma compressão ⁴⁰.

Para a obtenção de maior confiabilidade para a comparação dos valores dos tamanhos de cristalitos (D), fez-se através do programa *XPowder12* versão 01.10, utilizando os métodos de Williamson-Hall e Scherrer, o cálculo para cada amostra e cada fase dos materiais presentes. A Figura 14 ilustra a tela do programa após análise via Scherrer do pico de difração mais intenso do ZnO relativo à Amostra 1.

Figura 14 – Ilustração do programa *XPowder12* versão 01.10, utilizando o método de Scherrer para cálculo do tamanho de cristalito (D) do ZnO na Amostra 1.



Como os valores encontrados nas duas metodologias foram bem reproduzíveis, optou-se por apresentar na Tabela 10 os dados oriundos do método de Scherrer.

Tabela 10- Valores de tamanho de cristalito (D) estimados para as amostras pelo método Scherrer separadamente para as duas fases de interesse.

Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%)		
	Fichas	Tamanho de Cristalito – D / nm
ZnO	JCPDS 36-1451 - ZnO	76,0
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 1 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	75,9
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	17,3
	Total	93,2
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 2 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	74,5
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	20,5
	Total	95,0
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 3 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	72,2
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	20,9
	Total	93,1
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 4 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	69,8
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	23,9
	Total	93,7
Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%)		
	Fichas	Tamanho de Cristalito – D / nm
ZnO	JCPDS 36-1451 - ZnO	80,6
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 1 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	77,5
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	15,4
	Total	92,9
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 2 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	90,0
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	14,4
	Total	104,4
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 3 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	74,6
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	22,6
	Total	94,5
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 4 shell	JCPDS 36-1451 - ZnO	71,9
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	22,9
	Total	97,5
Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu₂O₃ e ZnO (2%)		
	Fichas	Tamanho de Cristalito – D / nm
ZnO	JCPDS 36-1451 - ZnO	82,0
ZnO@Eu ₂ O ₃	JCPDS 36-1451 - ZnO	80,6

	JCPDS 34-392/36-1451	21,6
	Total	102,2
ZnO@Eu ₂ O ₃ @ZnO	JCPDS 36-1451 - ZnO	90,3
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	17,4
	Total	107,7
ZnO@Eu ₂ O ₃ @ZnO@Eu ₂ O ₃	JCPDS 36-1451 - ZnO	73,8
	JCPDS 34-392 – Eu ₂ O ₃	19,0
	Total	91,8

A análise do tamanho de cristalito (D) pode ser considerada mais confiável através do programa *XPowder12* versão 01.10, já que apresenta valores muito próximos nas duas metodologias aplicadas e por fazer a correção da radiação relativa ao $K_{\alpha 2}$, que contribui tanto para o aumento de intensidade, quanto de largura a meia altura de cada pico do difratograma.

Os valores de tamanho de cristalito (D) para as Amostras 1 e 2 (amostras recobertas com sucessivas camadas de Eu(III)) relativos a fase do ZnO diminuem com o aumento no número de camadas. A variação observada é devido à diminuição das intensidades dos picos relativos ao ZnO indo de 69,8 nm (ZnO@Eu_4shell) a 76,0 nm (ZnO) para a Amostra 1 e 71,9 nm (ZnO@Eu_4shell) a 80,6 nm (ZnO) para a Amostra 2. Já os valores obtidos para a fase do Eu₂O₃ apresentam-se crescentes com o aumento de camadas variando de 17,3 nm (ZnO@Eu_1shell) a 23,9 nm (ZnO@Eu_4shell) para a Amostra 1 e 15,9 nm (ZnO@Eu_1shell) a 22,9 nm (ZnO@Eu_4shell) para a Amostra 2. A somatória dos valores de tamanho de cristalito (D) das duas fases oscilou entre 93,1 nm (ZnO@Eu_3shell) a 95,0 nm (ZnO@Eu_2shell) para a Amostra 1 e 92,9 nm (ZnO@Eu_1shell) a 104,4 nm (ZnO@Eu_2shell) para a Amostra 2. Vale ressaltar os valores anômalos encontrados para a Amostra 2 - ZnO@Eu_2shell decorrentes da menor confiabilidade dos picos no processo de indexação das fases já mencionado.

Já para a Amostra 3 (camadas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%)) o comportamento é um pouco distinto das anteriores. Neste caso, verifica-se valores maiores para os tamanhos de cristalitos selecionando-se a ficha cristalográfica relativa ao ZnO , quando se tem a presença deste como camada mais externa ($\text{ZnO} = 82,0$ nm e $\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3\text{@ZnO} = 90,3$ nm), sendo que para a fase do Eu_2O_3 , após a inserção da primeira camada ($\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3 = 21,6$ nm), ao comparar-se com o valor de tamanho de cristalito da última, este é muito próximo, porém ligeiramente inferior ($\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3\text{@ZnO@Eu}_2\text{O}_3 = 19,0$ nm). Este comportamento provavelmente é um efeito direto da intercalação das camadas das diferentes fases, onde há uma influência mútua no crescimento das partículas, à medida que os processos de recobrimento são repetidos. A somatória dos valores de tamanho de cristalito (D) das duas fases oscilou entre 91,8 nm ($\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3\text{@ZnO}$) a 107,7 nm ($\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3\text{@ZnO@Eu}_2\text{O}_3$).

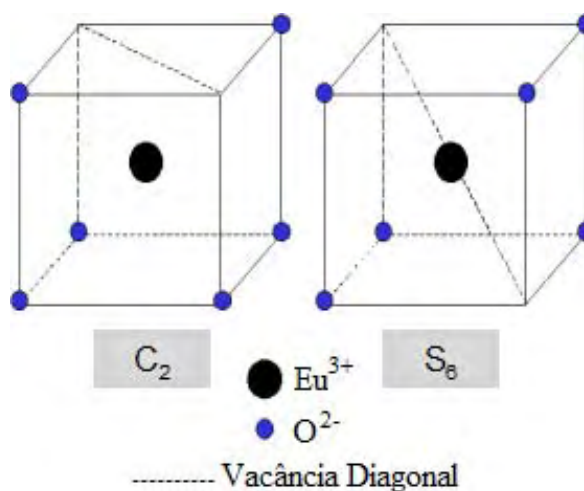
Contudo, verifica-se que além das variações nas distâncias interplanares, que devem estar correlatas ao fato do sistema sofrer um processo de compressão com o incremento de camadas, os valores de tamanho de cristalito apresentam aumentos para a fase que compõe a última camada. Esse fato pode estar relacionado ao tempo de forno que cada amostra ficou exposta no decorrer do processo de síntese favorecendo o crescimento dos microcristalitos.

5.2. Espectroscopia de Fotoluminescência

As partículas *Core/Shell* foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de fotoluminescência com excitação no UV-Vis.

A partir dos dados de difração de raios X discutidos anteriormente, foi verificado que o óxido de európio produzido, na temperatura de síntese de 750°C, possui sistema cristalino cúbico – Tipo C (Ia-3, No.206 I.T.), o que influi nas propriedades ópticas do material. Nesse sistema, cada Eu(III) fica rodeado por seis íons óxi localizados nos vértices de um cubo, sendo que dois dos vértices estão vazios e podem tanto se localizar em um mesmo plano do cubo ou em planos opostos formando em ambos os casos uma diagonal, resultando em dois sítios com diferentes simetrias, C_2 e S_6 , respectivamente. A cela unitária consiste de dois tipos de camadas de Eu(III) alternadas, uma composta somente por sítios C_2 e a outra composta de igual número de sítios S_6 e C_2 ; a razão de C_2 para S_6 é de 3 para 1. Estes sítios estão representados na Figura 15 ⁴¹.

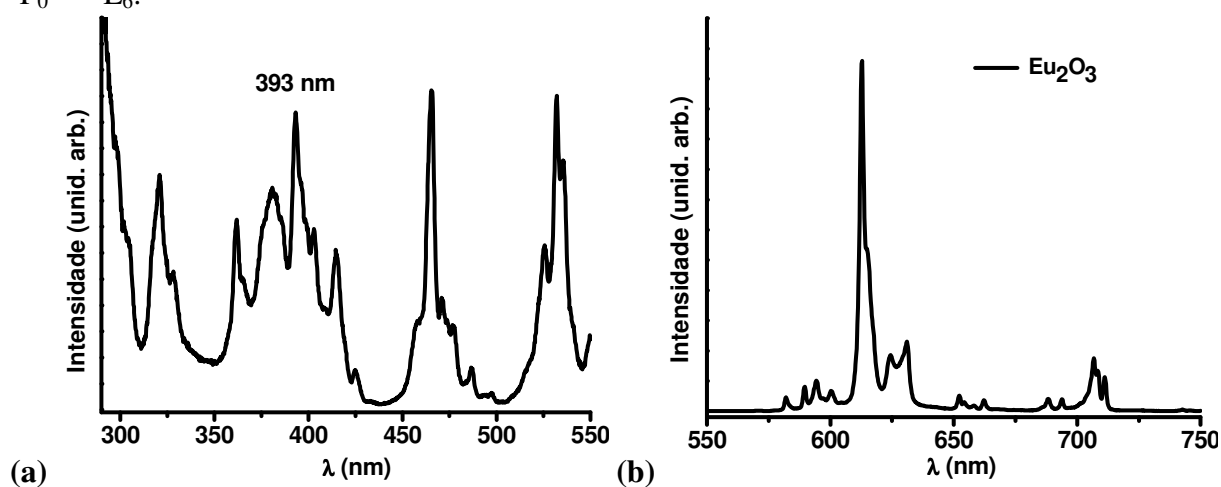
Figura 15 - Dois sítios de diferentes simetrias do íon de terra-rara trivalente (Eu(III)) em Eu_2O_3 do tipo-C (sistema cúbico).



Fonte: Modificado da Referência 41.

Na Figura 16 têm-se os espectros de (a) excitação e (b) de emissão do óxido de európio comercial. Cabe ressaltar que estes espectros serão utilizados aqui apenas para uma análise comparativa às amostras contendo Eu_2O_3 preparadas neste trabalho utilizando as mesmas condições (largura das fendas) e equipamento.

Figura 16 - Espectros à temperatura ambiente do Eu_2O_3 comercial (Sigma-Aldrich, 99,99 %): a) de excitação fixando o comprimento de onda de emissão no máximo da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, em 610 nm; b) de emissão fixando-se a excitação em 393 nm a qual corresponde à transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$.



O espectro de excitação do óxido de európio comercial, Figura 16a, apresenta as transições finas características de Eu(III) com destaque para o máximo em 393 nm relativo à transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$. Abaixo de 330 nm observa-se o início de uma banda larga, cujo máximo deve estar fora do intervalo de detecção, mas que corresponde à banda de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Já com relação ao espectro de emissão, Figura 16b, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4) são observadas nas regiões de 580, 590 a 600, 600 a 640, 650 a 670 e 680 a 720 nm, respectivamente. Este é um perfil espectral característico de íon Eu ocupando sítio sem centro de inversão, no caso C_2 , pela maior intensidade relativa da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com relação à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. No entanto, como é sabido que a estrutura cúbica do óxido de európio também deve apresentar sítios com centro de inversão, originários da simetria S_6 ,

transições desta natureza também devem estar presentes nas regiões características de cada grupo.

Nas Figuras 17 a 19 têm-se os espectros de excitação das amostras 1, 2 e 3, respectivamente, obtidas neste trabalho, fixando-se a emissão no máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu(III).

Figura 17 - Espectros de excitação à temperatura ambiente fixando-se a janela de emissão em 610 nm da Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%).

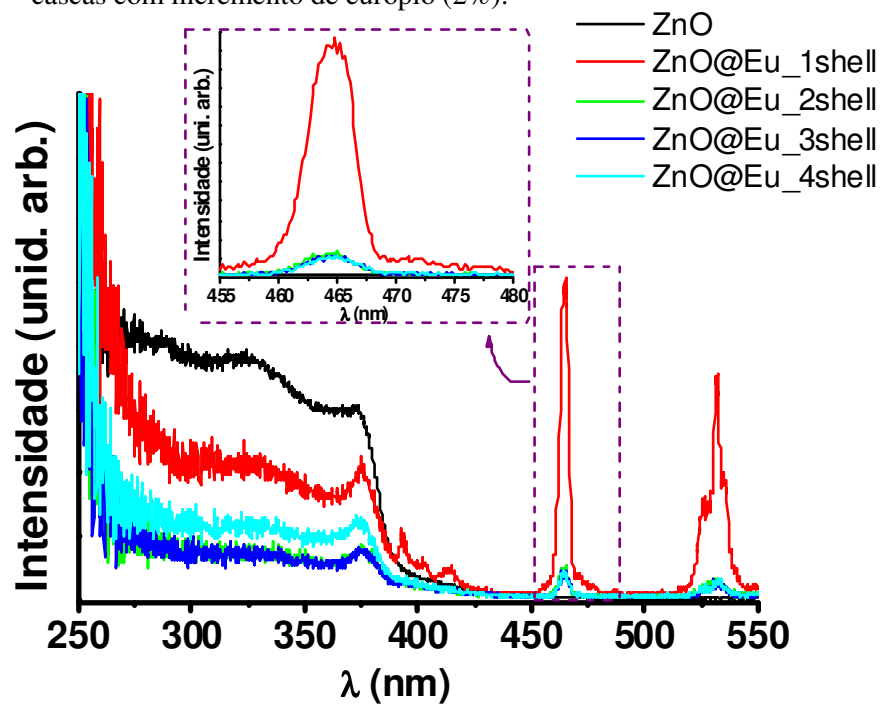


Figura 18 - Espectros de excitação à temperatura ambiente fixando-se a janela de emissão em 610 nm da Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%).

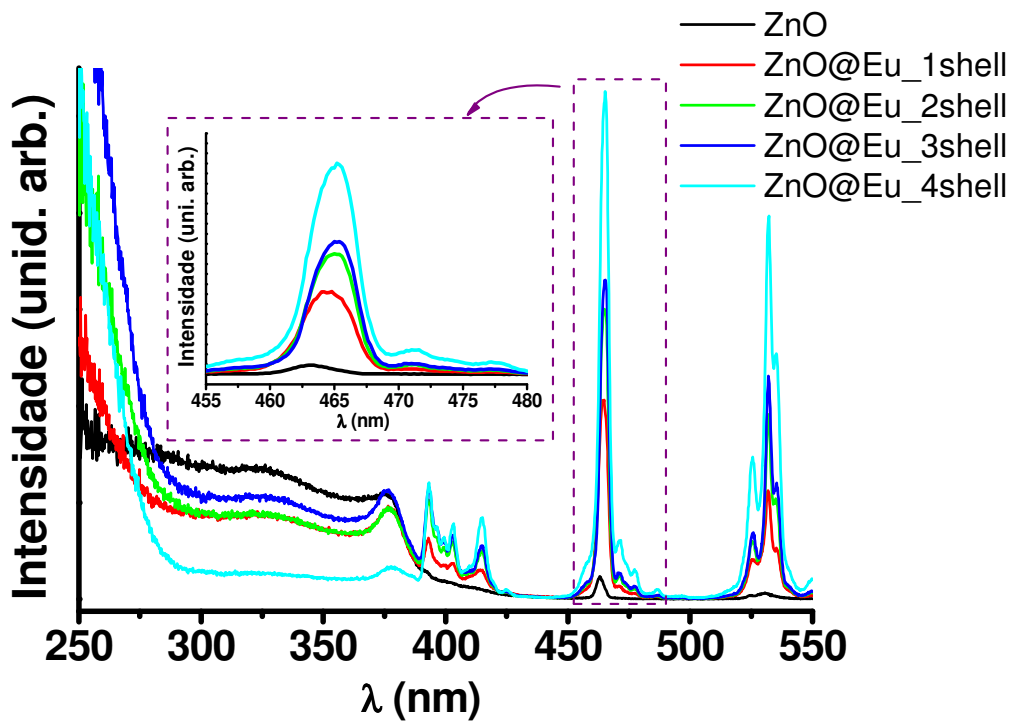
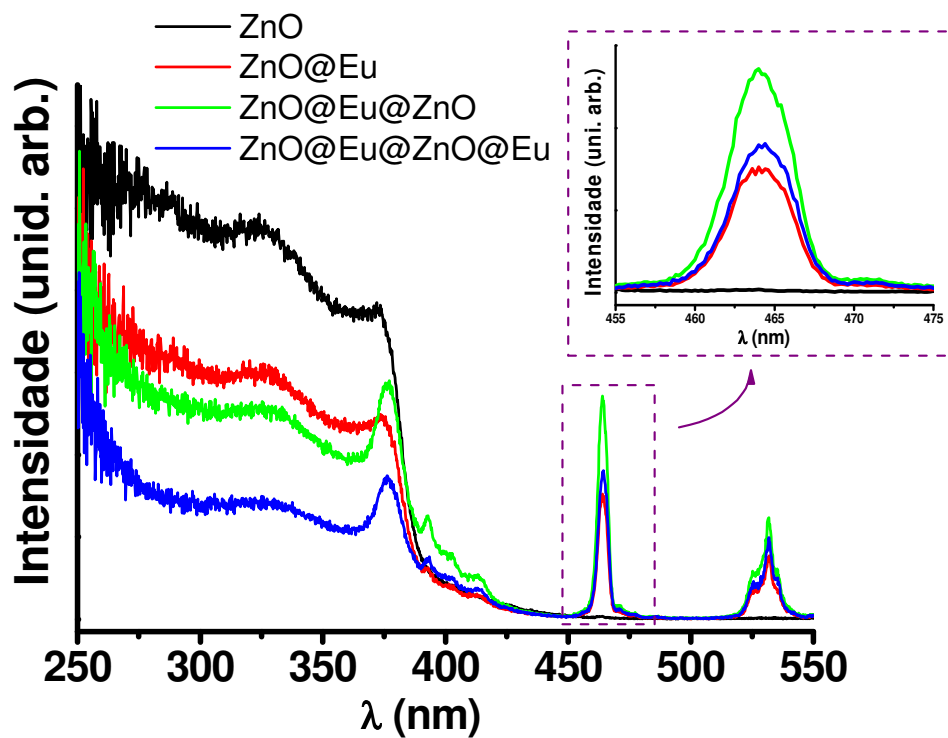


Figura 19 - Espectros de excitação à temperatura ambiente fixando-se a janela de emissão em 610 nm da Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%).



Para todas as amostras preparadas, observa-se no espectro de excitação da primeira camada de óxido de zinco, uma borda de absorção abaixo de 375 nm característica da transição BV-BC (banda de valência-banda de condução) e que corresponde ao chamado *bandgap* do semiconductor ZnO. No entanto, à medida que as camadas de óxido de európio, amostras 1 e 2, vão sendo acrescentadas, ou a intercalação é promovida, amostra 3, a banda BV-BC vai tendo gradativamente sua intensidade relativa às transições *f-f* do íon Eu diminuída, além da mudança do seu perfil em função da sobreposição destas transições do íon terra rara. Deve-se lembrar também que a banda de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ pode se manifestar na mesma região da banda BV-BC do óxido de zinco, embora não seja possível identificá-la. Nos detalhes ampliados em cada figura, pode-se observar que o aumento das camadas de óxido de európio, Figura 18, leva a um aumento da intensidade relativa das transições *f-f*, com ênfase para o máximo relativo à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, em 464 nm, como seria esperado. Na Figura 17, verifica-se a supressão da luminescência a partir da formação da segunda camada de európio. Ao se fazer a intercalação, Figura 19, a amostra com maior intensidade relativa é aquela em que o óxido de zinco fica como a camada mais externa, o que indica que ao acrescentar-se a última camada de óxido de európio, há supressão da luminescência.

Desta forma, a partir dos espectros de excitação, escolheram-se duas posições para serem utilizadas na aquisição dos espectros de emissão, ou seja, em 393 nm, relativa à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e 464 nm, correspondente ao máximo de excitação e que se refere à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ambas do íon Eu(III). Nas Figuras 20 a 22 e 23 a 25, respectivamente, estão os espectros obtidos utilizando-se ambas as excitações.

Ao excitar-se as amostras em 393 nm, Figuras 20 a 22, posição esta mais próxima da borda de absorção do ZnO, observa-se a emissão do íon Eu(III). De uma maneira geral as amostras apresentam emissões com máximos por volta de 568, 588, 610, 651 e 705 nm

atribuídas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente. Principalmente a amostra 2 tem perfil de emissão bastante semelhante ao espectro observado para o óxido de európio comercial, Figura 16. Vale ressaltar que para as amostras 1 e 3, ocorre uma diminuição da resolução espectral devido a transição escolhida para a excitação ser de baixa intensidade relativa comparada às demais, além de estar mais próxima do *bandgap* do ZnO. Assim, a emissão mais evidente nestes casos é referente à ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. No entanto, é possível verificar que esta transição não apresenta os desdobramentos característicos visualizados na amostra 2 e no óxido de európio comercial, indicando o provável confinamento destas partículas em um sistema com abaixamento da simetria cúbica. Esta observação é suportada pelos dados obtidos nos difratogramas de raios X (item anterior) onde se observa que o pico relativo ao plano *hkl* 222 ($2\theta = \pm 28,4$ graus), o qual é exclusivo da ficha JCPDS 34-392 (sistema cristalino cúbico e grupo espacial Ia-3, n. 206), sofre deslocamentos com a inserção de camadas.

Quando a excitação é fixada em 464 nm, posição esta distante do *bandgap* do ZnO e portanto exclusiva do Eu(III), Figuras 23 a 25, verifica-se a emissão bem definida de todos os grupos de transições, ou seja, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, com máximos em 560, 592, 610, 655 e 704 nm, respectivamente, para todas as amostras. E sob esta excitação, com intensidade maior, confirma-se que nas amostras 1 (a partir do 2º processo de recobrimento) e 3 o Eu(III) deve estar ocupando sítios de menor simetria ao comparar-se com o perfil espectral da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com desdobramentos bem definidos na amostra 2 e também no óxido de európio comercial.

Figura 20 - Espectros de emissão a temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 393 nm da Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%).

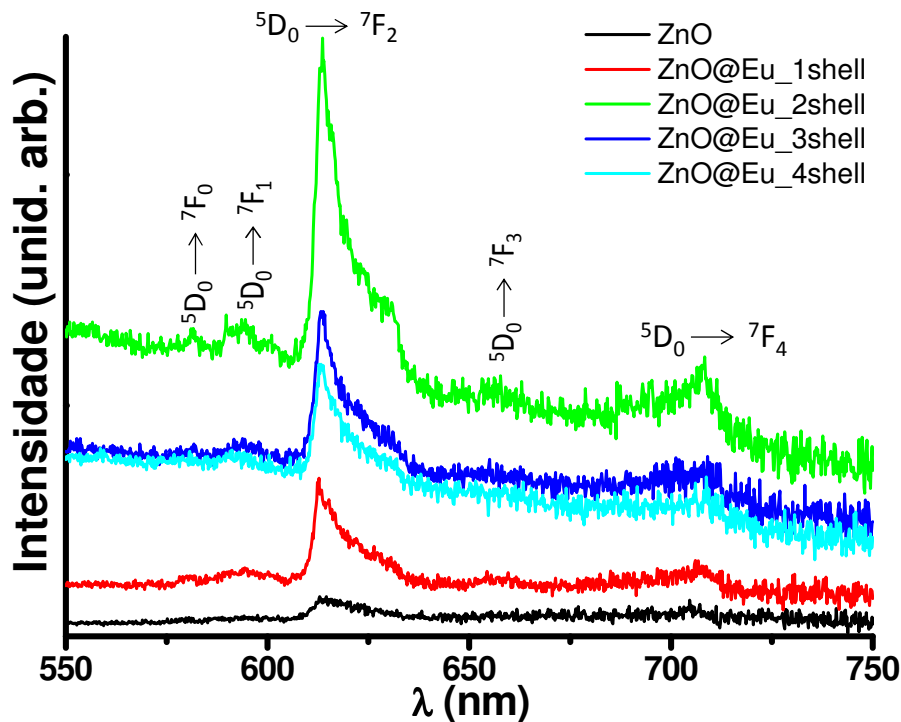


Figura 21 - Espectros de emissão a temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 393 nm da Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%).

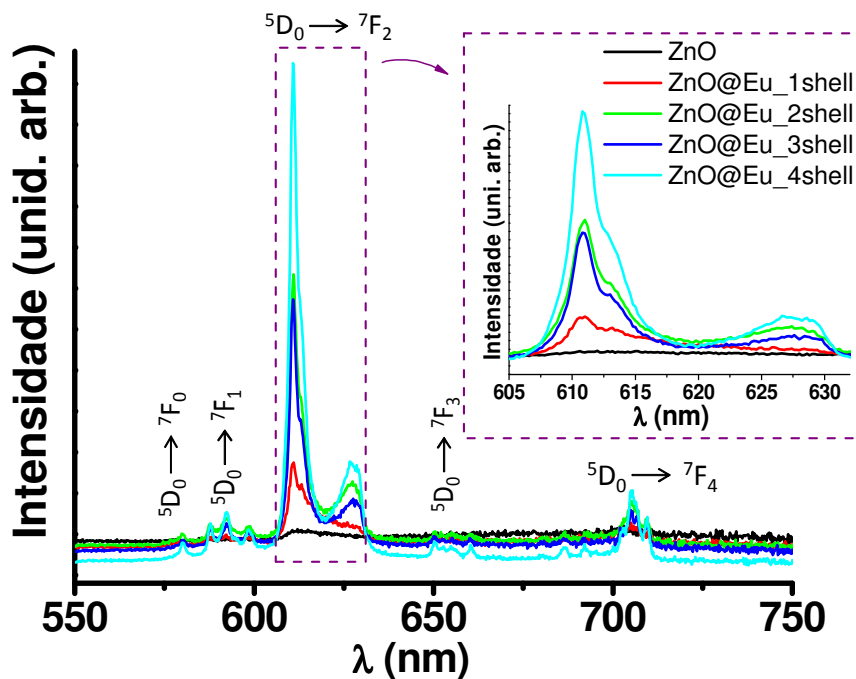


Figura 22 - Espectros de emissão a temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 393 nm das amostras: (a) Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%), (b) Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e (c) Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%).

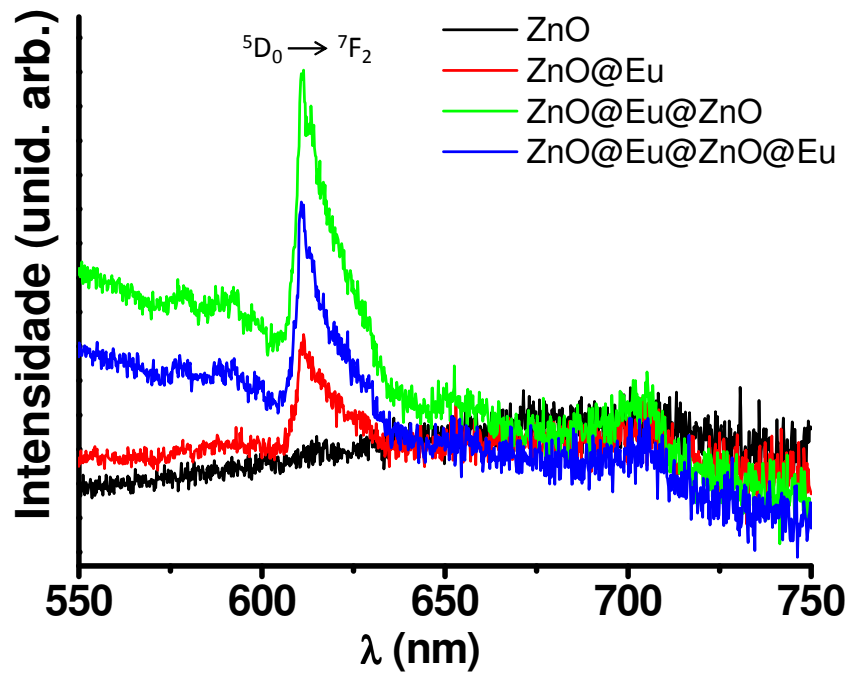


Figura 23 – Espectros de emissão à temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 464 nm, da Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%).

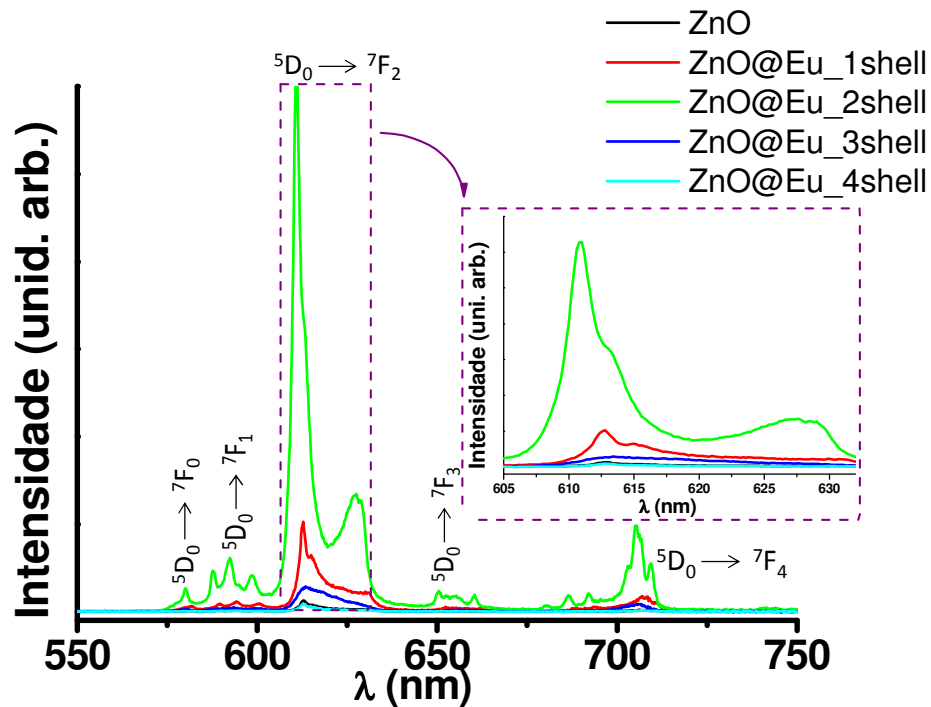


Figura 24 – Espectros de emissão à temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 464 nm, da Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%).

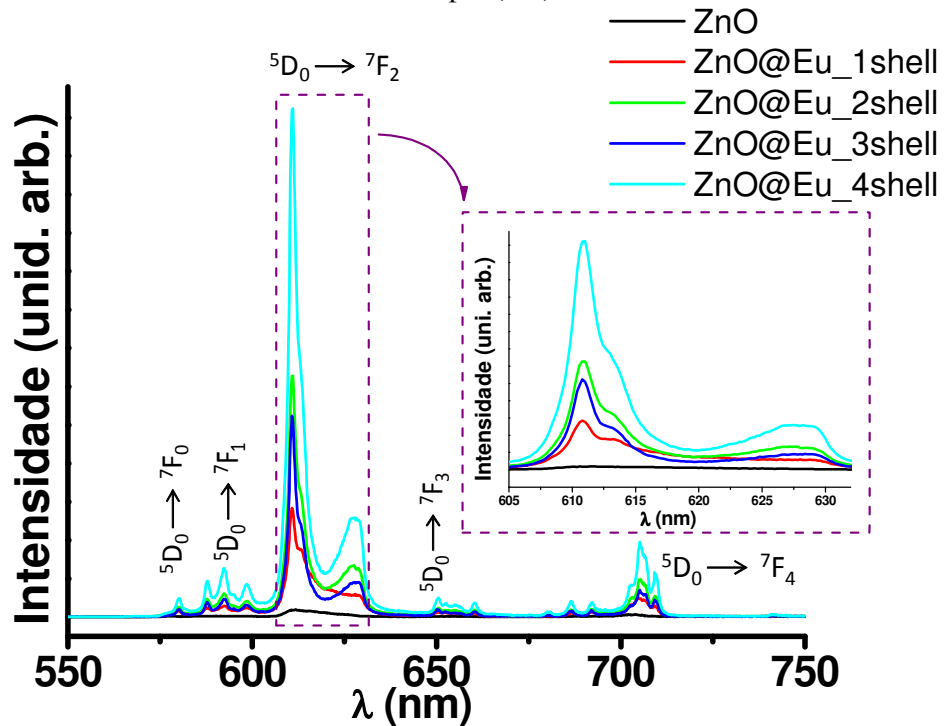
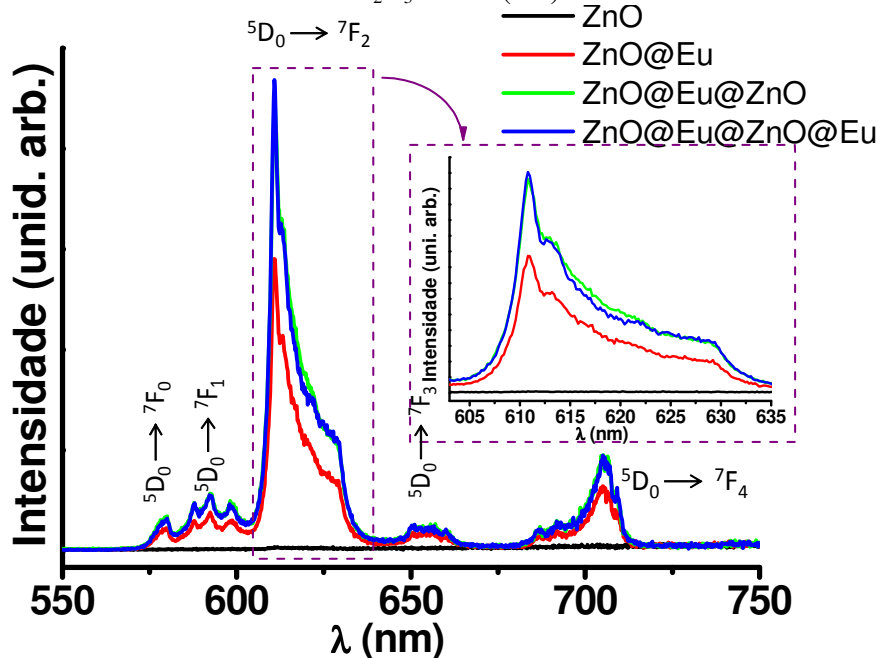


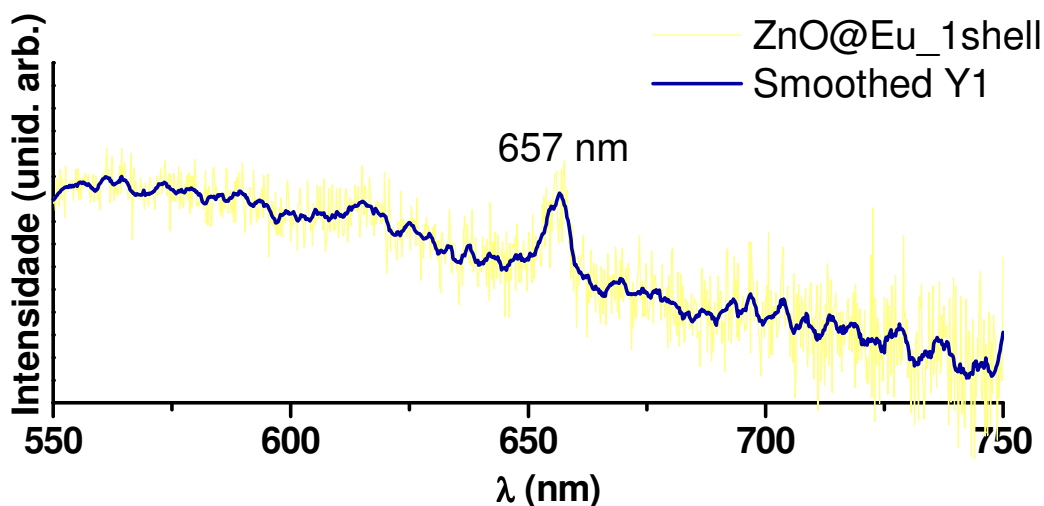
Figura 25 – Espectros de emissão à temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 464 nm, da Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%).



Apenas para averiguar se há ou não alguma correlação entre a fase óxido de zinco e óxido de európio foi feito o espectro de emissão fixando-se o comprimento de onda de excitação em

325 nm, Figura 26. A qualidade espectral, devido à baixa intensidade, é baixa, e, portanto fez-se necessário um tratamento gráfico (*smooth*) para atenuação de ruídos. Neste espectro é detectado um sinal na região de 657 nm a qual coincide com a posição da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ do Eu(III). No entanto, deve-se considerar que a transferência de energia entre o *bandgap* do óxido de zinco e este estado do íon európio seria muito pouco provável, sendo que possivelmente se trata simplesmente de espalhamento de luz nesta região pelo material.

Figura 26 - Espectros de emissão à temperatura ambiente fixando-se a janela de excitação em 325 nm para Amostra 1: ZnO@Eu_1shell com tratamento gráfico (*smooth*).



Esta análise dos espectros de luminescência geraram dúvidas quanto ao real incremento de camadas durante o processo de síntese em algumas amostras (Amostra 1: ZnO@Eu_2, 3 e 4 *shell*, Amostra 2: ZnO@Eu_3*shell* e Amostra 3: ZnO@Eu@ZnO@Eu) visto que estas apresentam intensidade relativa de emissão igual ou inferior as amostras que as precedem. Entretanto, quando se faz um comparativo com os dados de espectroscopia de absorção de reflectância difusa, os quais são mais bem detalhados na sequência do trabalho, pode-se verificar que:

- Amostra 1: ocorre incremento de Eu_2O_3 da 1ª até a 4ª camada com provável maior aproximação dos íons Eu nas últimas camadas. Justificando assim, a diminuição da luminescência (*Quenching* ou supressão por concentração);
- Amostra 2: ocorre contínuo incremento de Eu_2O_3 após cada etapa de síntese com provável maior aproximação dos íons Eu na camada 3. Justificando assim, a diminuição da luminescência (*Quenching* ou supressão por concentração).
- Amostra 3: a intercalação das camadas de Eu_2O_3 com uma camada de ZnO provavelmente diluiu a quantidade de Eu, resultando em uma maior intensidade relativa de emissão.

Na Figura 27 e Tabela 11 têm-se os ajustes gerados a partir do programa PeakFit 4.12 © utilizando o modelo (função) Gaussiana (Equação 2) com $R^2 > 0,99$ para todas as amostras na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

$$f(x) = A e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(x-x_0)^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde A define a altura, x_0 a posição do máximo (centro da Gaussiana) σ a largura ⁴².

Uma vez que os espectros foram obtidos à temperatura ambiente as comparações aqui feitas não estão isentas da influência do alargamento dos picos em função da componente vibracional. Comparando-se os dados obtidos a partir do ajuste, a componente com máximo em torno de 610 nm, presente nos espectros, observa-se que realmente o máximo desta transição, não sofre grandes deslocamentos para as amostras 2 e 3. Para a amostra 1, esta componente sofre mudança de posicionamento a partir da segunda camada. As demais componentes originárias da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresentam maiores deslocamentos, comprovando o que foi discutido anteriormente sobre um provável abaixamento da simetria,

principalmente para as amostras 1 e 3. Na verdade, havendo um abaixamento de simetria no caso das amostras 1 e 3 no decorrer do aumento das camadas, mais componentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ podem estar sendo permitidas pelo relaxamento da regra de Laporte, além também de um possível alargamento em função da desordem local ou mesmo contribuição vibracional. Assim, não é mais possível visualizar componentes bem definidas da ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para as amostras 1 e 3.

Figura 27 - Ajustes gerados a partir do programa PeakFit 4.12 utilizando o modelo (função) Gaussiana com $R^2 > 0,99$ para a Amostra 2: a) ZnO@Eu_1shell e b) ZnO@Eu_4shell.

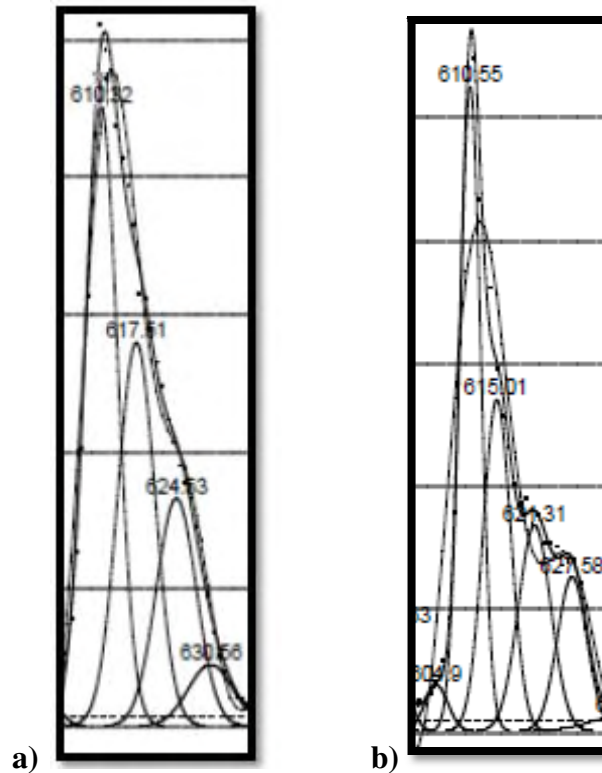


Tabela 11 - Dados extraídos da deconvolução da banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para todas as amostras após cada etapa de recobrimento.

Amostra 1 - Camadas com incremento de európio (2%)					
Camadas	Pico	Área / Unid. Arb. (x10⁴)	Amplitude / Unid. Arb. (x10⁴)	Centro / nm	Largura / nm
1	1	21,3	4,83	609,43	1,25
	2	49,5	0,30	612,58	2,59
	3	32,2	0,49	614,10	5,27
	4	36,5	7,16	621,99	7,69
	5	4,62	4,88	630,54	6,10
2	1	74,8	0,38	610,81	1,59
	2	176	0,54	612,17	5,54
	3	11,1	6,56	613,15	1,36
	4	69,2	6,71	622,26	8,22
	5	56,3	9,79	627,95	4,59
3	1	6,19	5,13	612,67	3,77
	2	109,5	1,98	616,75	7,88
	3	5,20	1,49	625,65	9,25
	4	5,19	1,66	629,69	8,89
4	1	6,76	4,39	612,74	1,32
	2	2,79	4,09	614,02	5,08
	3	2,78	1,97	622,00	9,27
	4	4,22	1,04	630,57	3,25
Amostra 2 - Camadas com incremento de európio (4%)					
1	1	11,9	3,29	607,51	3,40
	2	58,8	0,21	610,69	2,68
	3	73,5	0,13	613,78	5,11
	4	59,0	7,16	620,12	7,74
	5	34,7	4,88	627,53	6,66
2	1	23,0	5,09	607,51	4,24
	2	153	0,51	610,85	2,78
	3	90,5	0,21	613,80	4,07
	4	81,6	8,12	620,65	9,44
	5	70,8	0,12	627,68	5,69
3	1	27,0	5,78	608,72	4,38
	2	92,0	0,41	610,78	2,11
	3	63,8	0,18	613,33	3,32
	4	77,9	5,33	619,41	13,73
	5	44,2	7,40	627,84	5,60
4	1	53,4	0,12	608,01	4,32
	2	307	0,012	610,87	2,57
	3	152	0,43	613,65	3,28
	4	170	0,13	620,30	12,19
	5	131	0,22	627,73	5,59
Amostra 3 – Camadas intercaladas de Eu₂O₃ e ZnO (2%)					
1	1	2,73	0,06	605,5854	4,03
	2	0,34	7,36	610,8539	4,29
	3	0,22	4,27	615,725	4,92
	4	0,17	2,85	621,0389	5,49
	5	0,13	2,00	627,0108	5,91
2	1	5,17	1,64	607,3982	2,97
	2	0,30	9,41	610,7683	3,02
	3	0,45	7,58	614,1015	5,55
	4	0,33	4,61	620,0042	6,71

	5	0,22	3,05	626,7008	6,93
3	1	6,82	1,92	608,1736	3,33
	2	0,18	8,04	610,6828	2,10
	3	0,46	7,88	613,1624	5,51
	4	0,38	4,48	619,4291	7,89
	5	0,23	2,98	626,7773	7,31

5.3. Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa

Foram obtidos espectros de reflectância difusa para todas as amostras e também para o ZnO comercial, visto que este, apresenta *bandgap* conhecido e pode atuar como comparativo para validação da metodologia empregada na realização de tais cálculos.

Nas Figuras 28 a 30 têm-se os espectros de reflectância difusa medidos e normalizados para todas as amostras obtidas. O *bandgap*, intervalo entre banda de valência – banda de condução (BV-BC) encontra-se na região do ultravioleta e pode ser calculado através de medidas de absorção óptica. No caso de amostras sólidas e insolúveis, medidas de reflectância, as quais são consideradas equivalentes às de absorção, além do *bandgap* do material, também fornecem informações sobre a natureza de transições eletrônicas do íon európio presentes no sistema.

De uma maneira geral, não se observa grandes variações no perfil dos espectros de reflectância obtidos para as amostras contendo Eu(III), Figuras 29 a 30. No entanto, analisando-se detalhadamente a região compreendida entre 350 e 550 nm, é possível observar as transições características da absorção de Eu(III), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ em 534 nm (18.726 cm^{-1}) e 465 nm (21.505 cm^{-1}) respectivamente. Deve-se esclarecer que não estão apresentados todos os espectros de reflectância difusa para todas as camadas sintetizadas relativas à Amostra 1, Figura 29, uma vez que esta amostra teve que ser refeita e não foi possível a aquisição de novos espectros por problemas no equipamento utilizado. Entretanto, mantiveram-se os dados por observar que estas apresentavam muita similaridade para todas as análises feitas.

Figura 28 - Espectros de reflectância difusa no UV-VIS para a Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%).

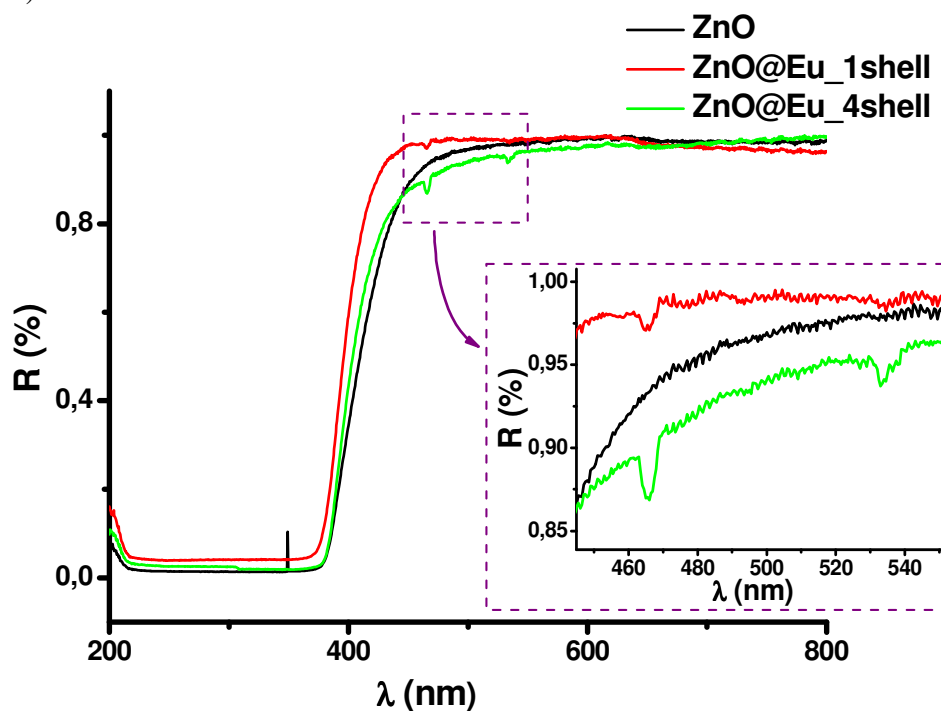


Figura 29 - Espectros de reflectância difusa no UV-VIS para a Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%).

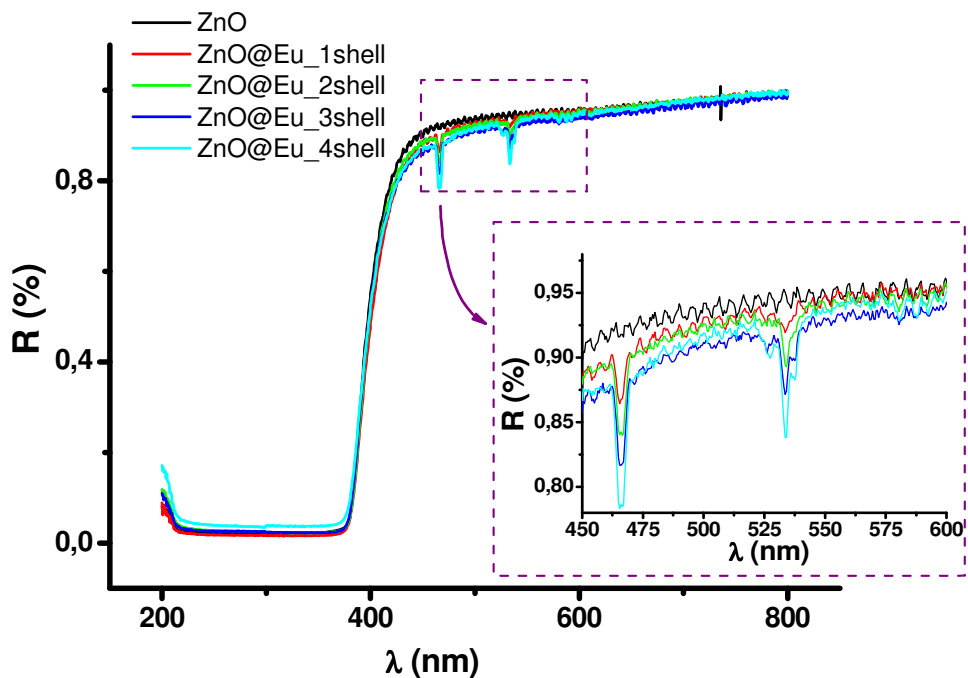
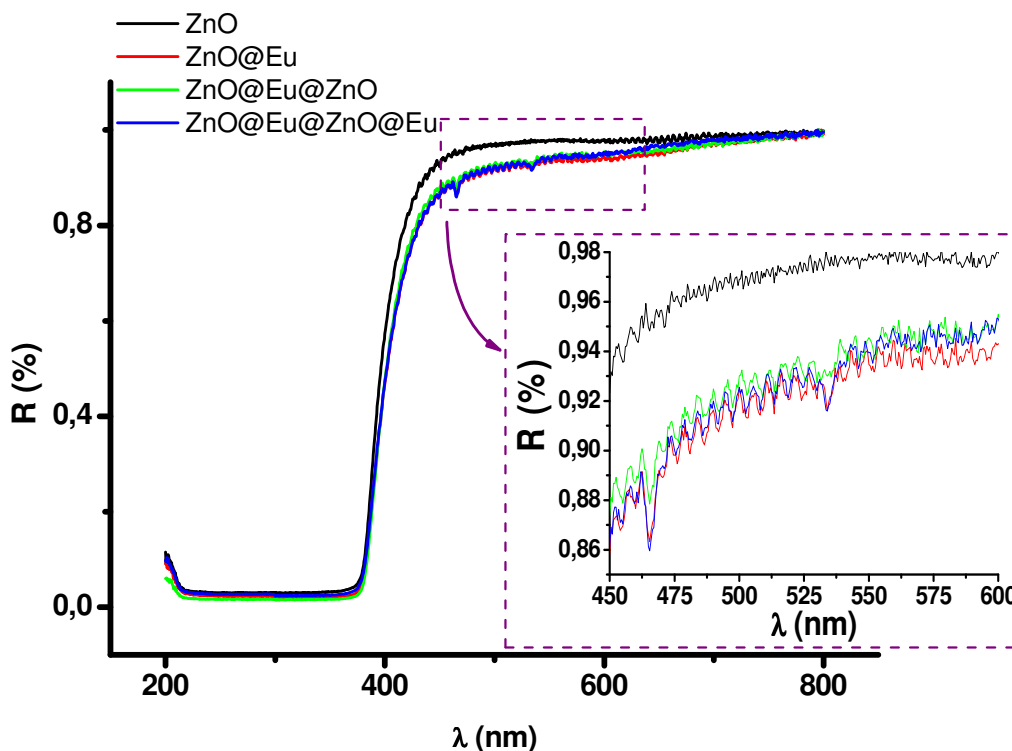


Figura 30 - Espectros de reflectância difusa no UV-VIS para a Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%).

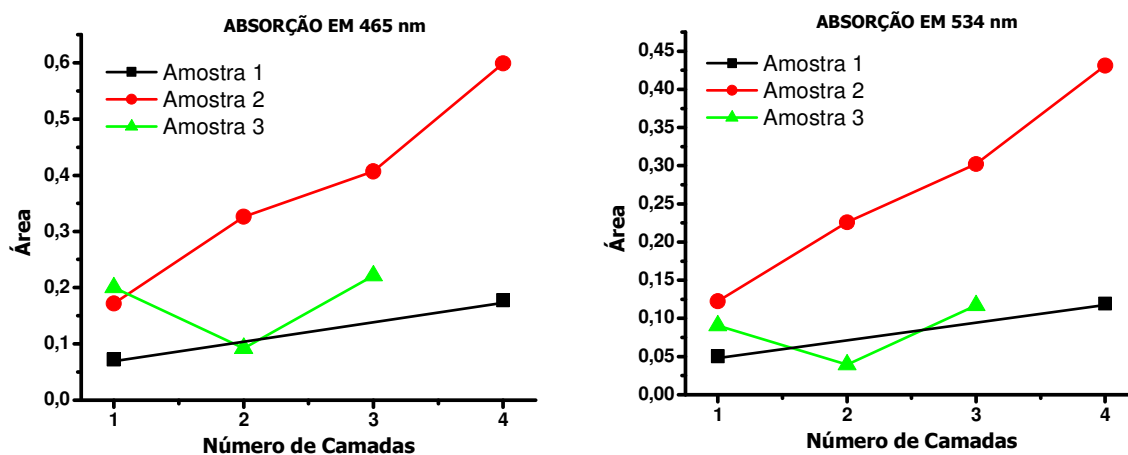


Como previsto, à medida que a concentração de Eu(III) aumenta com incremento de camadas, ocorre um aumento da intensidade de suas transições. Na Tabela 12, têm-se o cálculo da área das absorções observadas com máximo em 534 e 465 nm e na Figura 31 a representação gráfica da evolução da área em função do número de camadas para cada amostra. A amostra 2 é a que apresenta um aumento bastante regular da área de absorção, e bem superior a das outras amostras, indicando o aumento na concentração de Eu(III) a cada camada crescida. Por outro lado, a Amostra 3, onde se tem camadas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%), verifica-se áreas de absorção do Eu(III) muito próximas para os sistemas que apresentam a casca (*shell*) mais exterior de Eu_2O_3 , ou seja, primeira e terceira camadas, sendo um provável indicativo da homogeneidade no crescimento das camadas.

Tabela 12 - Cálculo da área das absorções do Eu(III) com máximo em 534 e 465 nm para: Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%), Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%).

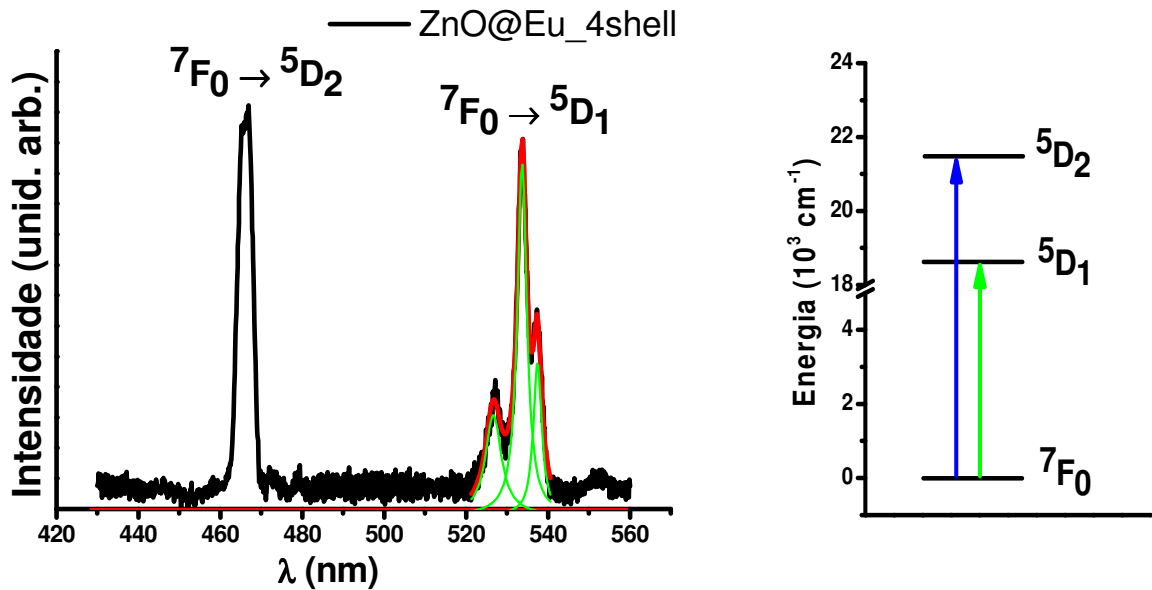
Absorção em 465 nm					Absorção em 534 nm				
Amostra 1	1shell	2shell	3shell	4shell	Amostra 1	1shell	2shell	3shell	4shell
Área	0,07198	---	---	0,17771	Área	0,05029	---	---	0,11947
Amostra 2	1shell	2shell	3shell	4shell	Amostra 2	1shell	2shell	3shell	4shell
Área	0,17178	0,32626	0,40696	0,59919	Área	0,12221	0,22588	0,30214	0,43115
Amostra 3	1shell	2shell	3shell	4shell	Amostra 3	1shell	2shell	3shell	4shell
Área	0,20007	0,09249	0,22161	---	Área	0,09045	0,03957	0,11692	---

Figura 31 - Representação gráfica da evolução da área das bandas de absorção de Eu(III) com máximo em 465 e 538 nm em função do número de camadas para: Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%), Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%) cujos valores estão na Tabela 7.



Na Figura 32, tem-se uma ampliação da região entre 450 e 550 nm do espectro da Amostra 2 após 4 processos de recobrimento do ZnO com Eu_2O_3 ($\text{ZnO@Eu}_4\text{shell}$) onde, a partir de tais dados, pôde-se construir o diagrama de níveis de energia representativo para o Eu(III) no sistema estudado, o qual está apresentado na Figura 33 à direita.

Figura 32 - Ampliação da região entre 450 e 550 nm do espectro de reflectância difusa no UV-VIS da Amostra 2 após 4 processos de recobrimento do ZnO com Eu_2O_3 (ZnO@Eu_4shell). À direita, está representado o diagrama de níveis de energia para o íon Eu(III) no composto.



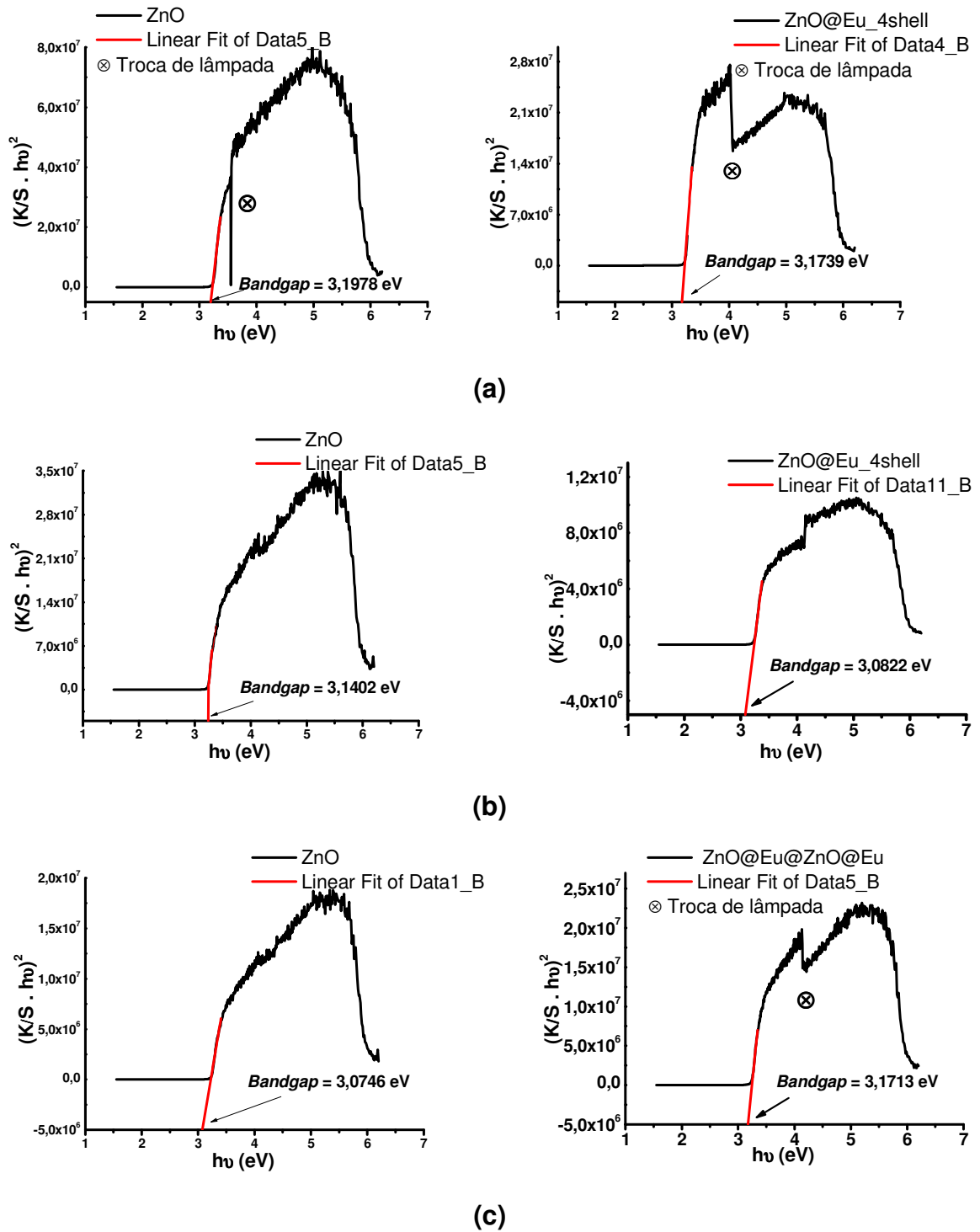
A seguir estão apresentados os gráficos de $(K/S \cdot hv)^n \times hv$ relativos ao cálculo de *bandgap* (Figura 33), onde K/S é a relação dos coeficientes de absorção e espalhamento (Equação 1 – Equação de Kubelka-Munk onde se constrói uma relação linear entre intensidade espectral e concentração da amostra) e n assume o valor de 2 para transição direta e 0,5 para indireta ⁴³.

$$K/S = (1-R)^2 / 4R \quad (1)$$

O valor da reflectância observada para as diferentes energias é indicado por R e a transformação do comprimento de onda (nm) em unidade de energia (eV) resulta no hv .

O valor do *bandgap* do material é obtido através da extrapolação da porção linear da curva para o valor de ordenada zero.

Figura 33 - Gráficos de $(K/S \cdot h\nu)^2 \times h\nu$ obtidos a partir dos resultados das medidas de reflectância difusa para as amostras antes e depois dos processos de recobrimento: (a) Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%), (b) Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e (c) Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%).



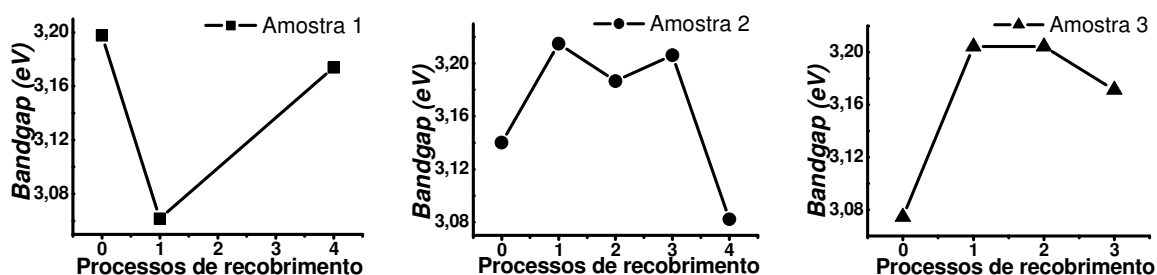
Estudos da estrutura de bandas de energia do semicondutor ZnO mostram que o material apresenta transição do tipo direta e portanto $n = 2$ ^{44, 45}. Os valores de *bandgap* para todas as amostras estão listados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de *bandgap* obtidos através da extrapolação da reta dos gráficos, como os que estão representados na Figura 34.

Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%)	
	<i>Bandgap / eV</i>
ZnO	3,1978 ± 0,0319
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 1 shell	3,0617 ± 0,0306
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 4 shell	3,1739 ± 0,0317
Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%)	
	<i>Bandgap / eV</i>
ZnO	3,1402 ± 0,0314
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 1 shell	3,2149 ± 0,0321
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 2 shell	3,1867 ± 0,0319
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 3 shell	3,2061 ± 0,0321
ZnO@Eu ₂ O ₃ _ 4 shell	3,0822 ± 0,0308
Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu₂O₃ e ZnO (2%)	
	<i>Bandgap / eV</i>
ZnO	3,0746 ± 0,0307
ZnO@Eu ₂ O ₃	3,2043 ± 0,0320
ZnO@Eu ₂ O ₃ @ZnO	3,2078 ± 0,0321
ZnO@Eu ₂ O ₃ @ZnO@Eu ₂ O ₃	3,1713 ± 0,0317
Padrão ZnO (Vetec®) (Teste da confiabilidade do método adotado)	3,3010 ± 0,0330

Esses valores foram comparados graficamente, Figura 34.

Figura 34 - Comparação dos valores de *bandgap* ($n = 2$ – Direto) após os processos de recobrimento para as amostras: Amostra 1 – cascas com incremento de európio (2%), Amostra 2 – cascas com incremento de európio (4%) e Amostra 3 – cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%).

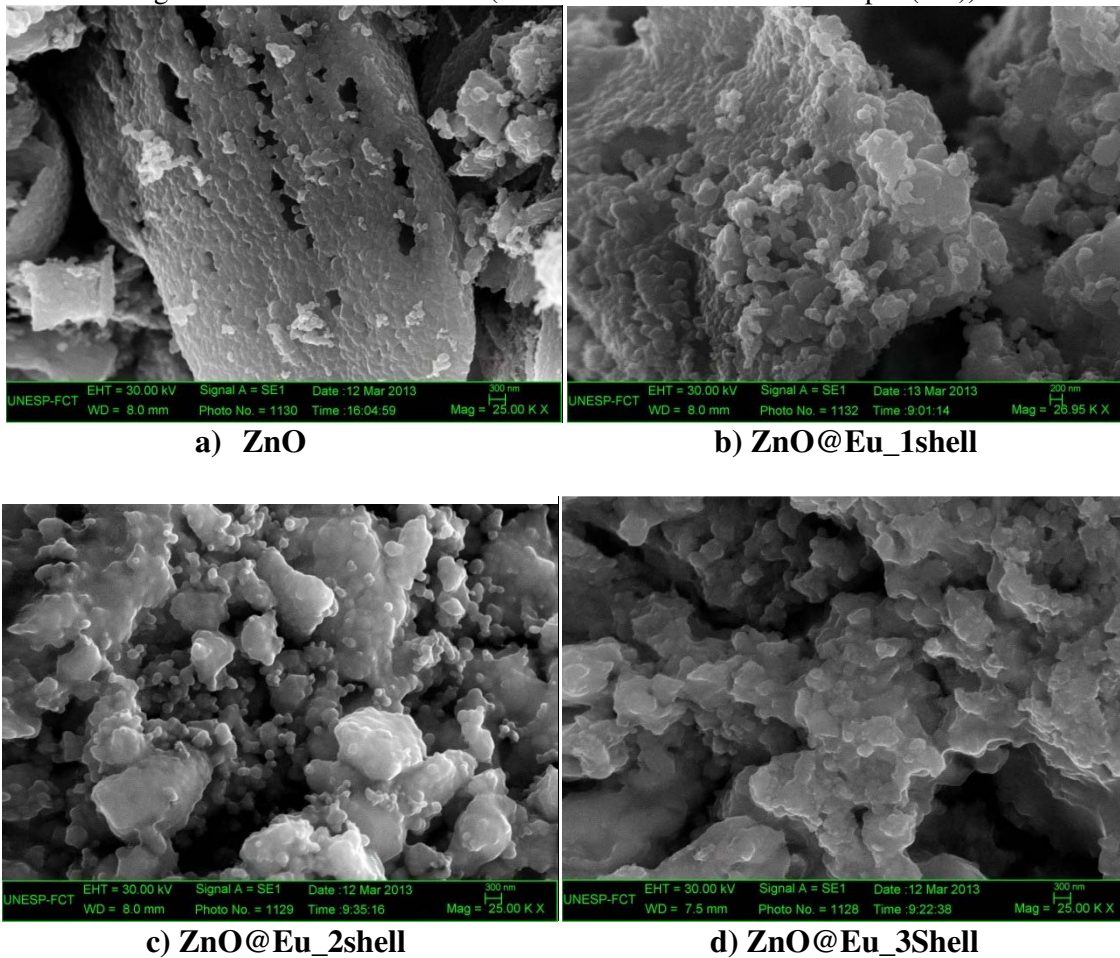


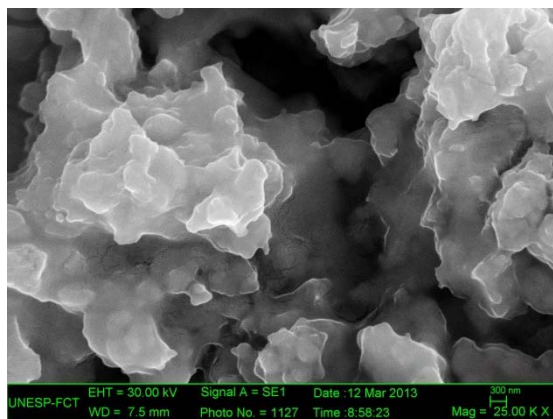
A comparação dos valores estimados de *bandgap*, Figura 34, revela que não há uma variação linear considerando o aumento de número de camadas para cada amostra. Vale ressaltar que existem muitos fatores que alteram o *bandgap* de um material, tais como tamanho médio de partícula, presença de fases espúrias e concentração da camada externa (*shell*)⁴⁶. Entretanto, ao relacionar esses valores com dados obtidos via DRX e Luminescência, verificamos que as amostras $\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3$ _ 4 shell ($3,0822 + 0,0308$ eV) e $\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3$ _ 1 shell ($3,0617 \pm 0,0306$ eV) apresentam maior intensidade relativa de emissão, provavelmente devido a uma diluição da quantidade de Eu na formação da última camada, resultando assim em um valor de *bandgap* próximo do obtido para a amostra de ZnO reprocessada ($3,0746 \pm 0,0307$ eV). Para as demais amostras verifica-se valores em torno de 3,2 eV, as quais apresentaram diminuição da intensidade relativa de emissão de luminescência pela quantidade de Eu_2O_3 (*Quenching* ou supressão por concentração). Não é possível concluir que apenas a concentração e tipo de camada influencie o comportamento do *bandgap* do composto. Contudo, o ZnO não perde em nenhuma das amostras sua característica de semiconductor. Desta forma estes dados são necessários, pois fornecem informações fundamentais sobre as propriedades eletrônicas de cada sistema preparado, mapeando a faixa de atuação como semiconductor e, portanto, viabilizando uma avaliação da sua adequação para tipos diferentes de aplicação.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram obtidas imagens de MEV com magnificação de 25.000 vezes (Mag) e potencial de 30.000 V (EHT) para as Amostras 1, 2 e 3 (cascas com incremento de európio em 2%, 4% e camadas intercaladas de ZnO e Eu_2O_3 (2%), respectivamente), Figuras 35, 36 e 37.

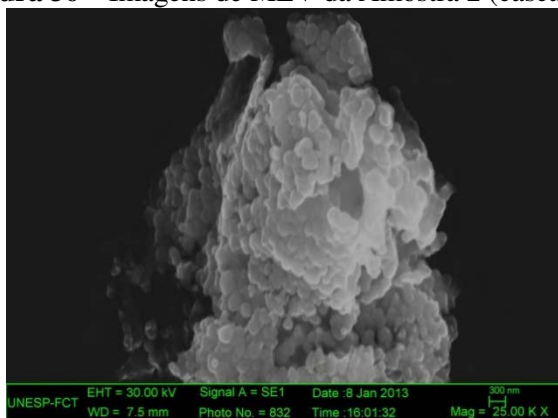
Figura 35 – Imagens de MEV da Amostra 1 (cascas com incremento de európio (2%).)



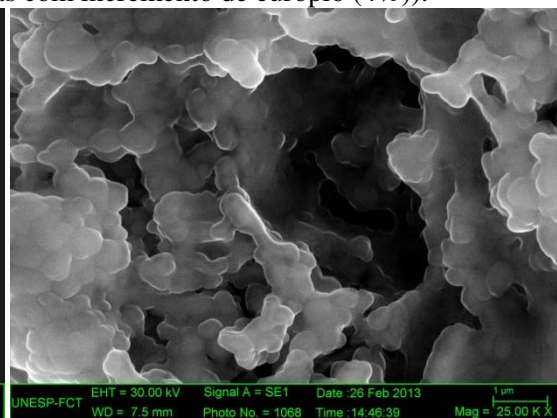


d) ZnO@Eu_4Shell

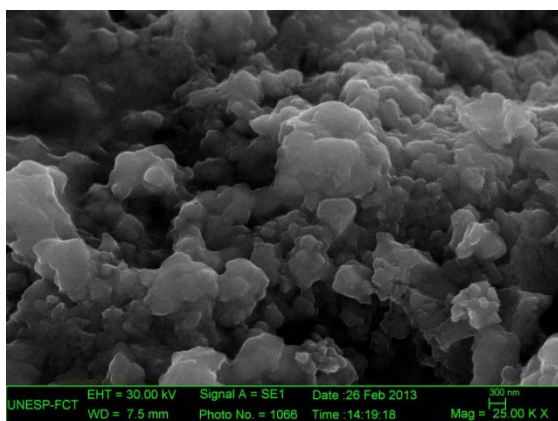
Figura 36 – Imagens de MEV da Amostra 2 (cascas com incremento de európio (4%).).



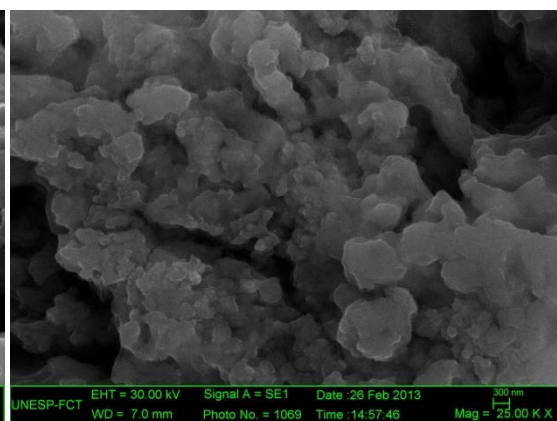
b) ZnO



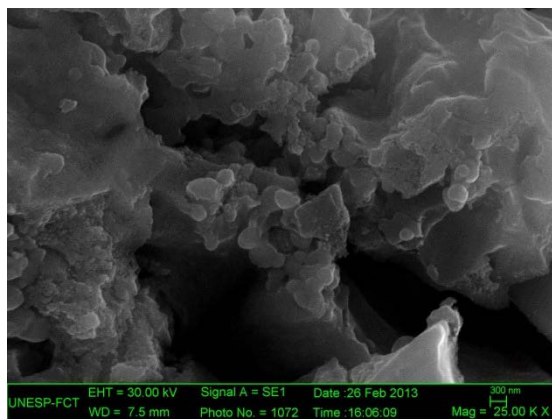
b) ZnO@Eu_1shell



c) ZnO@Eu_2shell

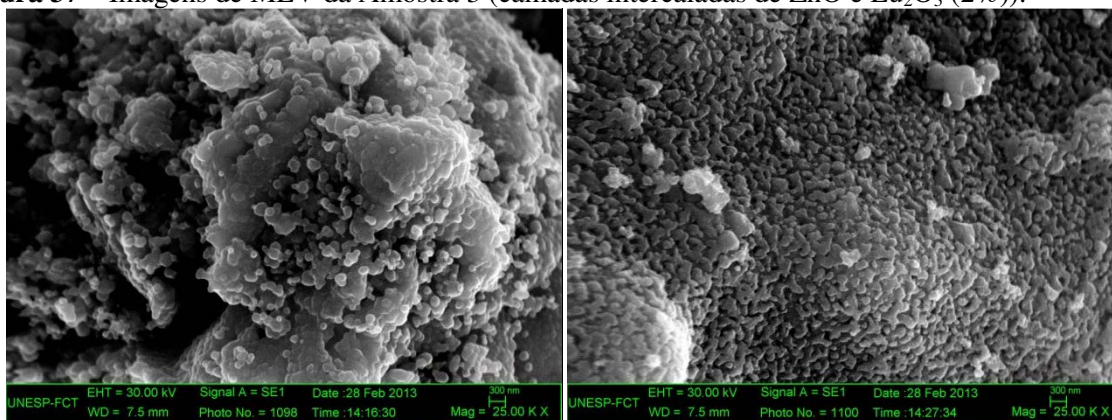


d) ZnO@Eu_3Shell



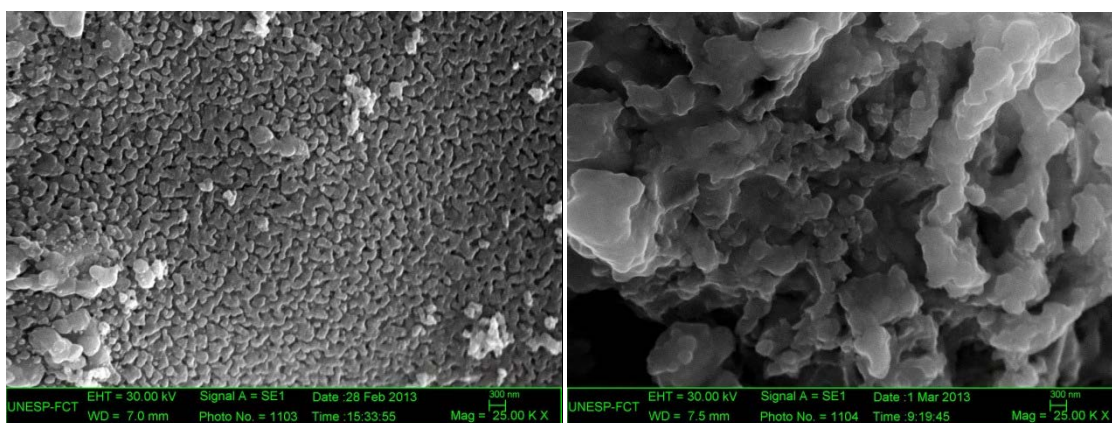
d) ZnO@Eu_4Shell

Figura 37 – Imagens de MEV da Amostra 3 (camadas intercaladas de ZnO e Eu_2O_3 (2%)).



a) ZnO

b) ZnO@Eu₂O₃



c) ZnO@Eu₂O₃@ZnO

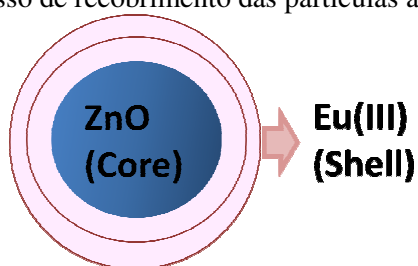
d) ZnO@Eu₂O₃@ZnO@Eu₂O₃

As micrografias evidenciam a existência de partículas densamente aglomeradas com diferentes tamanhos (variação de 100 a 300 nm de diâmetro para as partículas do ZnO

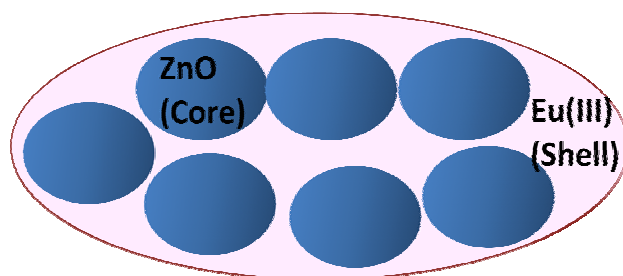
preparado pelo método do precursor polimérico). É possível observar que os diâmetros das partículas são muito superiores aos tamanhos de cristalitos determinados por DRX. Sabe-se que partículas com tamanhos nanométricos, quando analisadas por MEV apresentam tamanhos diferentes dos indicados nos dados de DRX. Isso ocorre devido às partículas serem compostas por grande número de nanocristalitos primários agregados. Observa-se também que, com o aumento das camadas o recobrimento ocorre na superfície dos aglomerados (ilustração na Figura 38), como já era esperado pelos dados de DRX a formação das duas fases de interesse, acarretando visivelmente na perda do perfil esférico das partículas do ZnO.

As imagens da Amostra 3 - b) ZnO@Eu₂O₃ e c) ZnO@Eu₂O₃@ZnO (Figura 37) são muito semelhantes com pequeno aumento do tamanho dos aglomerados, após a inserção de mais uma casca. Verifica-se a não presença de esferas (como no a) ZnO), indicando que as partículas de ZnO adicionadas ao sistema aderem-se a camada de Eu₂O₃ e assim, têm-se uma provável diluição do ambiente químico do Eu(III), como sugeriam os dados de luminescência.

Figura 38 – Ilustração do processo de recobrimento das partículas aglomeradas.



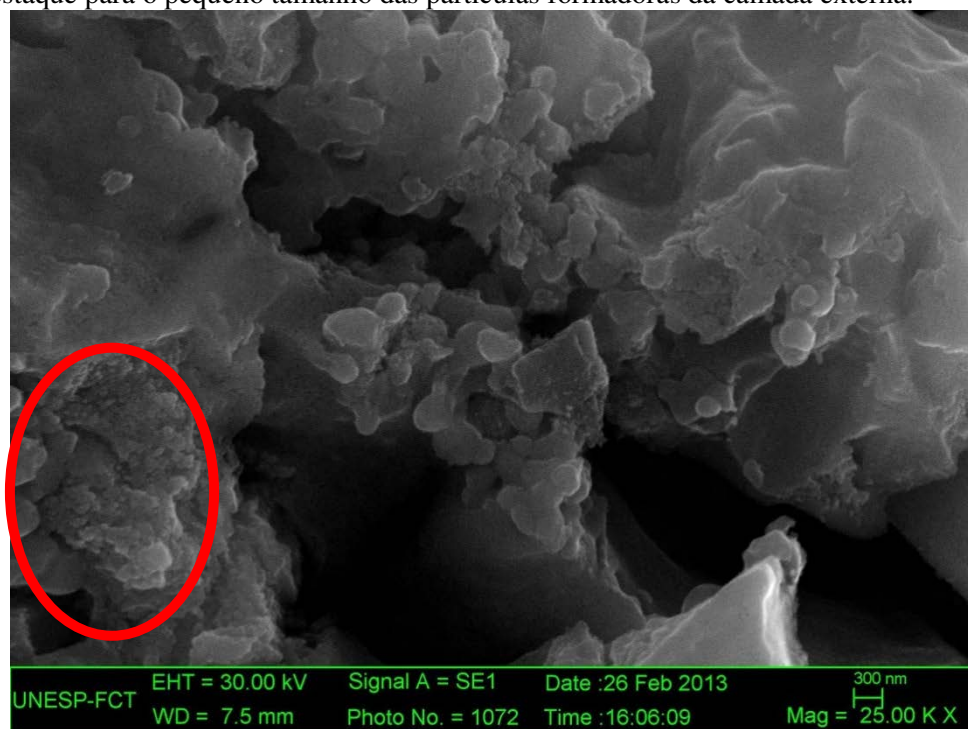
a) Partículas recobertas teoricamente



b) Partículas recobertas experimentalmente

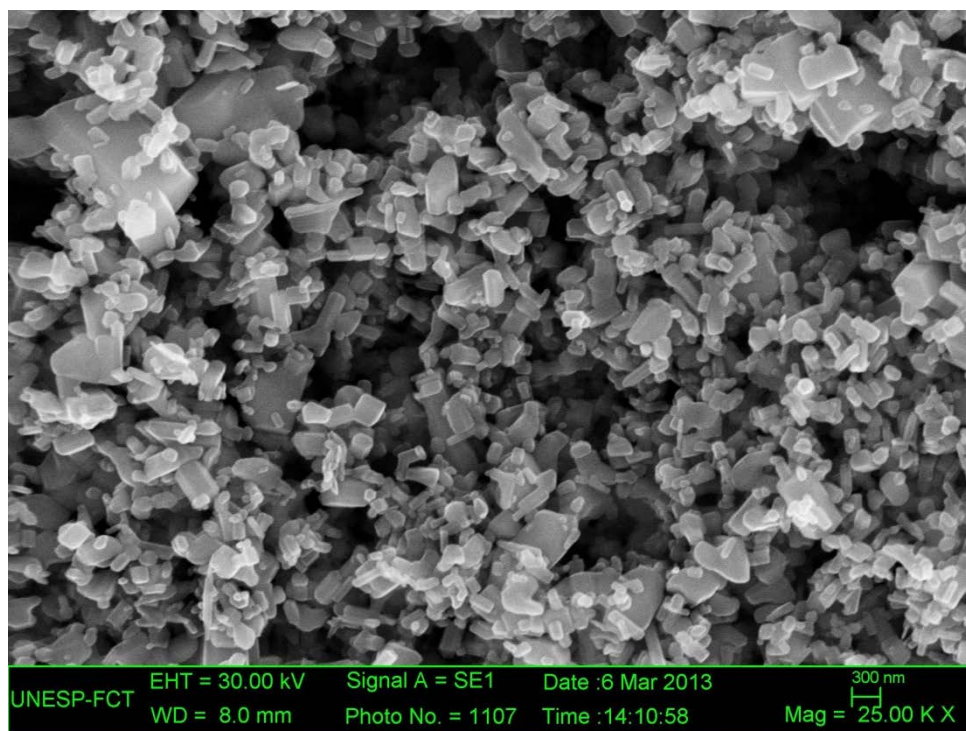
Na Figura 39, apresenta-se a micrografia da Amostra 2 após 4 processos de recobrimento em maior tamanho para se destacar os pequenos diâmetros (em torno de 20 nm) das partículas que compõe a camada externa (Eu_2O_3) previamente indicados nos dados de DRX.

Figura 39 – Imagens de MEV da Amostra 2 - ZnO@Eu_4Shell (casacas com incremento de európio (4%)) com destaque para o pequeno tamanho das partículas formadoras da camada externa.



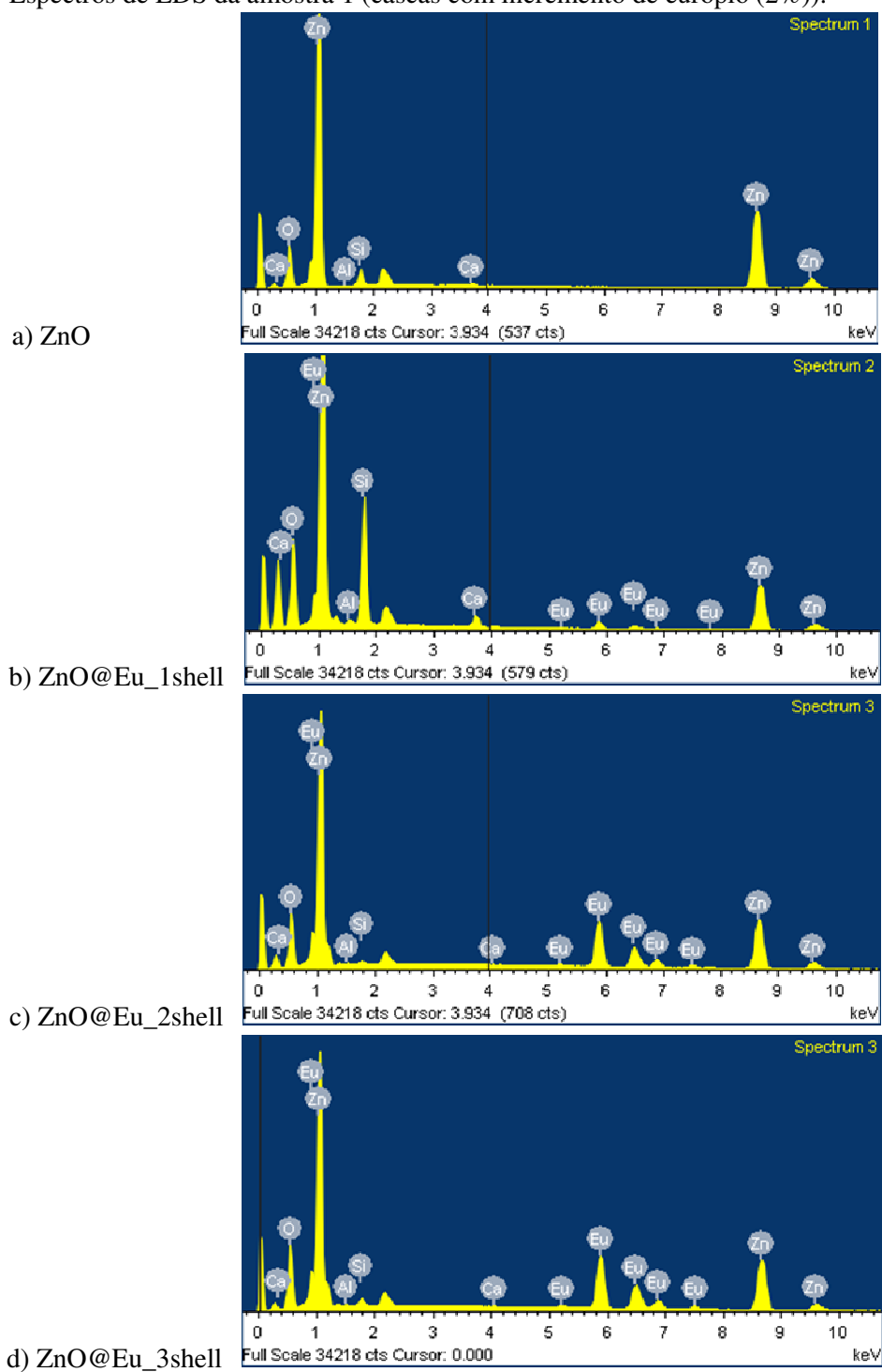
Com o intuito de comparação com as amostras preparadas, fez-se análise de MEV para o óxido de zinco comercial (Vetec®), Figura 40. Nota-se que as partículas obtidas pelo método dos precursores poliméricos apresentam melhor homogeneidade na distribuição dos tamanhos e formas das partículas.

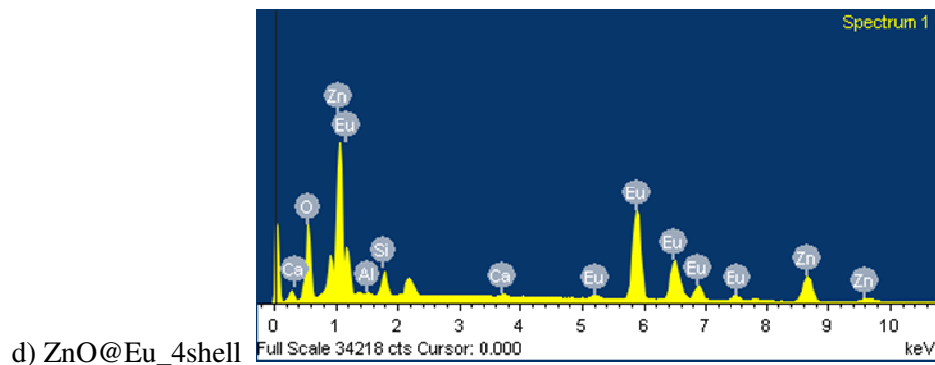
Figura 40 – Imagens de MEV do óxido de zinco comercial (Vetec®).



Para se caracterizar a composição das partículas visualizadas nas micrografias, fez-se os espectros de energias dispersivas (EDS) de todas as amostras, Figura 41 e Anexos 3 e 4. Notam-se os picos com os valores típicos de energia dos elementos cálcio, silício e alumínio, que são provenientes do suporte utilizado (lamínula de micrografia) em todos os espectros. Vale destacar que o próprio software do MEV/EDS desconsidera o pico do recobrimento utilizado, justificando assim a não presença dos picos relativos ao ouro. A presença do zinco é confirmada pelos picos em 1,01 KeV, linha $L\alpha$, e em 8,63 KeV, linha $K\alpha$. Já o elemento európio se evidencia pelos picos 1,13 KeV, linha $M\alpha$, e em 5,84 KeV, linha $L\alpha$.

Figura 41- Espectros de EDS da amostra 1 (cascas com incremento de európio (2%).).





Os dados são para uma pequena região das partículas micrografadas e, portanto torna-se difícil correlacionar com a concentração das camadas preparadas, entretanto, evidencia a presença dos elementos de interesse. Para a determinação quantitativa, seria preciso utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados e a realização de algumas correções matemáticas. Entretanto, uma análise superficial dos picos do Zn (8,63 KeV) e Eu (5,84 KeV) situados na parte final dos espectros (região que se encontram as raias de maior energia e de melhor resolução) fornece grandes indícios do elemento que compõe a camada externa analisada em cada espectro. Isso se evidencia comparando as intensidades relativas destes picos após cada processo de recobrimento, Figura 41 e Anexos 3 e 4. Observa-se que com o aumento de camadas de Eu_2O_3 (amostras 1 e 2) os picos relativos ao európio aumentam. Já para o caso da intercalação de camadas (amostra 3), o pico relativo ao elemento que compõe a camada final aumenta. Com isso, a técnica de EDS mostrou-se eficiente para evidenciar a superfície das partículas, fornecendo dados coerentes com o que se discutiu a partir da análise das imagens de microscopia.

6. CONCLUSÕES

Antes de avaliar os resultados obtidos no decorrer do desenvolvimento deste trabalho, é importante ressaltar que, após uma série de tentativas e variações de parâmetros de síntese, que foi a etapa determinante para que o projeto pudesse ter andamento, conseguiu-se estabelecer uma rotina de preparo das partículas *Core/Shell* a partir de um controle do pH do meio. Desta forma, considera-se este o fator de maior importância para a execução da rota experimental adaptada e obtenção de todas as amostras aqui apresentadas.

Estabelecida então a rotina de síntese, as caracterizações realizadas para todas as amostras preparadas geraram resultados que puderam então auxiliar na interpretação dos sistemas produzidos. Desta forma, a partir da análise por DRX destas amostras, foi possível confirmar a formação das fases dos óxidos de zinco e de európio e os parâmetros estruturais obtidos indicam que a rede deve estar sendo comprimida com a inserção de camadas.

Já análise dos espectros de luminescência juntamente com os difratogramas de raios X indicaram que o Eu(III), componente este da fase Eu_2O_3 , deve estar ocupando um retículo cristalino com simetria cúbica distorcida. Verificou-se também que é muito pouco provável a transferência de energia $\text{ZnO} \rightarrow \text{Eu}$.

A comparação dos dados de luminescência com os de reflectância difusa indicaram a provável formação das camadas externas (aumento da concentração de Eu(III), após cada etapa de recobrimento) e diminuição da intensidade relativa de emissão devido ao efeito *Quenching* ou supressão por concentração. No entanto, as propriedades eletrônicas dos sistemas preparados indicaram a permanência da característica de semicondutor.

A análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi elucidativa no sentido de que se observou que, com o aumento das camadas, o recobrimento ocorre na

superfície dos aglomerados, com comprovação da presença dos componentes químicos de interesse por EDS.

Dentre as partículas preparadas, pode-se destacar a Amostra 3 – ZnO@Eu₂O₃@ZnO em aplicações voltadas para a característica luminescente do material, visto que obteve-se resultados de emissão (em 464 nm), semelhantes às partículas que continham o dobro da quantidade de európio. Destaca-se também que, para usos em dispositivos as amostras: Amostra 1 - ZnO@Eu₂O₃_ 1 shell ($3,0617 \pm 0,0306$) e Amostra 2 - ZnO@Eu₂O₃_ 4 shell ($3,0822 \pm 0,0308$) apresentaram menores valores de *bandgap*, indicando que o Eu₂O₃ modifica o comportamento eletrônico do ZnO.

Desta forma, a partir do trabalho desenvolvido considera-se viável a aplicação do Método Pechini para produção de partículas do tipo *Core/Shell* por fornecer pós com alta pureza e ser um método com reagentes de baixo custo.

7. PERSPECTIVAS

Algumas possibilidades de estudos futuros surgiram durante a elaboração deste trabalho, todas elas com o intuito de melhorar o entendimento das propriedades dos materiais sintetizados.

Com relação às propriedades luminescentes do íon terra rara, uma perspectiva seria a variação da dopagem para investigar mais detalhadamente como a concentração afeta o sistema em relação à emissão do európio (buscando minimizar efeitos de *Quenching* ou supressão por concentração). Neste mesmo sentido, ressalta-se também a possibilidade da síntese e análise de sistemas com outros íons.

Para todas as amostras estudos espectroscópicos mais aprofundados para se determinar parâmetros de intensidade, tais como tempo de vida e eficiência quântica juntamente com estudos complementares e um refinamento estrutural trariam novos esclarecimentos sobre os sistemas.

Para melhorar o recobrimento, tentar procedimentos na síntese que resultem em uma maior desaglomeração das partículas a serem recobertas, como por exemplo, utilizar um ultrassom.

Outra possibilidade de estudo é quanto a inversão do sistema *Core/Shell* utilizando Eu_2O_3 como caroço e ZnO como cascas. Vale destacar também a análise dos materiais utilizando o mesmo tempo de forno.

8. REFERÊNCIAS

-
- ¹ REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, 2ª ed. São Paulo, Livraria da Física, 2004.
- ² SWART, J. W. **Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações**, 1ª ed. Campinas, UNICAMP, 2008.
- ³ KWON, Y. J.; KIM, H. K.; LIM, C. S.; SHIM, K. B. Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route. **Journal of Ceramic Processing Research**.v. 3, n. 3, p.146–149, 2002.
- ⁴ RODRIGUES, A. **Desenvolvimento de nanoestruturas de ZnO para aplicação em biosensor de glicose**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- ⁵ MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Revista Química Nova**. v. 33, n. 4, p. 810 - 815, 2010.
- ⁶ FERREIRA, N. S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- ⁷ FERNANDES, M. **Estudo de vacâncias e falhas de empilhamento em ZnO Wurtzita**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências) Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
- ⁸ Disponível em: < http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide >. Acesso em: jun. 2011.
- ⁹ Disponível em:<<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~fabiano/EE530/PDF/Texto%20%20F%EDsica%20dos%20Semicondutores.pdf>>, Acesso em: jul. 2012.
- ¹⁰ BARROS, B. S.; MELO, P. S.; GAMA, L.; ALVES-JR, S.; FAGURY-NETO, E.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+} . **Revista Química Nova**. v. 51, n. 317, p. 63 - 69, 2005.
- ¹¹ PIRES, A. M. **Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês**. 1995. 147f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.
- ¹² Disponível em: < <http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1358-2.pdf> >, Acesso em: jul. 2011.
- ¹³ GONÇALVES, A. S.; LIMA, A. M.; DAVOLOS, M. R. Óxido de zinco dopado com gálio preparado pelo método Pechini. **Revista Eclética Química**. v. 27, n. especial, p. 293 – 304, 2002.

- ¹⁴ KWON, Y. J.; KIM, H. K.; LIM, C. S.; SHIM, K. B. Synthesis of surface-modified colloidal semiconductor nanocrystals and study of photoinduced charge separation and transport in nanocrystal-polymer composites. **Physica E: Low dimensional Systems and Nanostructures**. v. 14, p. 237-241, 2002.
- ¹⁵ SANTOS, E. B. L.; **Sinergismo de propriedades em semicondutores com estrutura hierárquica**. 2008. Tese (Doutorado) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- ¹⁶ OLIVEIRA, L. H.; **Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas de SiO₂-GeO₂ VAD encapsulada com EuO₃**. 2008. 57 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- ¹⁷ KALELE, 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.
- ¹⁸ Disponível em: < http://www.geocities.ws/daniviannailha/Tabela_Periodica.jpg >, Acesso em: jan. 2013.
- ¹⁹ Disponível em: < https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5492>, Acesso em: jan. 2013.
- ²⁰ Disponível em: < http://www.lambda.maxwell.ele.puc-rio.br/10657/10657_4.PDFXXvmi=fqMMkV4UhGrK7PFkvgSZIKthLjwNKJL1azOuuSqMATxHKe2guVfeGKwr45gPO3R0CGu7AWUbQtSCIVSeS9szT1Z27iOVmHWZns7Xp29hv3Tf0MtSwwsRZvQ6PG3cn0bMsjLTmVbT0590SDTPBnIATzHJgKWFL9rfsd9PakJapSbjv5a8tSIosq9Jb6pXfRdI6mxgHir8bDsIJDQdwAD01MKdSab93oR9LqqtJSDVv6EgJvtg67h7U2kNewWfVPpI >, Acesso em: jan. 2013.
- ²¹ NAKAGAWA, F. T. et al. Estudos Espectroscópicos de Sais de 2- Tenoiltrifluoroacetato de Uranilo Dopados com Európio (III). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu, Paraná. **Resumos...** Joinville: CBECIMAT, 2006. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-302-104.pdf>> Acesso em: jul. 2011.
- ²² LEONARD, J. P.; GUNNLAUGSSON, T. Luminescent Eu(III) and Tb(III) Complexes: Developing Lanthanide Luminescent-Based Devices. **Journal of Fluorescence**. v. 15, n. 4. July. 2005.
- ²³ NASSAR, E. J; SERRA, O. A.; AGUIAR, E. F. A. Troca Iônica no Estado Sólido de Európio³⁺ em Zeólita Y: Influência do Tempo de Reação. **Rev. Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 121-124, 1998.
- ²⁴ CHEN, F.; HSU, C.; LU, C. Photoluminescence properties of YBO₃:Eu³⁺ phosphors prepared via the solvothermal synthesis under supercritical conditions. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 505, n.1 p. 1-5. 2010.

-
- ²⁵ GASPAROTTO, G. **Luminescência e propriedades estruturais de LiTaO₃ nanoestruturado dopado com európio(III) ou európio(III) e magnésio.** 2007. 91f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2007.
- ²⁶ LIMA, S. A. M.; SIGOLI, S. A.; DAVALOS, M. R.; JAFELICCI JR, M. Europium(III)-containing zinc oxide from Pechini method. **Journal of Alloys and Compounds.** v. 344, n. 1, p. 280–284, 2002.
- ²⁷ DOMINGUES, S.; PEREIRA, T. J.; FLORENTINO, A. O.; CAVALHEIRO, A. A.; SAEKI, M. J. Caracterização Estrutural da Cerâmica Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-δ} pelo Método de Rietveld. **Rev. Cerâmica,** v. 53, p. 205-211. 2007.
- ²⁸ CHAVES, A.C.; CÂMARA, M. S. C.; SALES, L. L. M.; ARAÚJO, A. G.; SANTOS, I. M. G.; MELO, D. M. A.; LONGO, E. Influência do vanádio nas propriedades morfológicas estruturais e fotoluminescentes do titanato de zinco (Zn₂TiO₄). **Rev. Cerâmica,** v. 51, p. 296-301. 2005.
- ²⁹ ANTONELLI, E.; BERNARDI, M. I. B.; HERNANDES, A. C. Pós nanométricos de BaZrO₃: preparação e caracterização de cerâmicas. **Rev. Cerâmica,** v. 51, p. 428-433, jul. 2005.
- ³⁰ WANG, H.; YU, M.; LIN, C. K.; LIN, J. Core-shell structured SiO₂@YVO₄:Dy³⁺/Sm³⁺ phosphor particles: Sol-gel preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 300, p.176–182, 2006.
- ³¹ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica,** 8^a ed. São Paulo, Thomson, 2006.
- ³² Jr., C. P. P.; OWENS, F. J. **Introduction to Nanotechnology,** A Wiley-Interscience Publication, United States of America, 2003.
- ³³ PIRES, A. M.; SERRA, O. A.; DAVOLOS, M. R. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 374, p. 181-184, 2004.
- ³⁴ LUCATO, M. U. **Análise quantitativa por técnicas de reflectância e fotoacústica no infravermelho médio com transformada de fourier e utilização de calibração multivariada.** 2005. 25-26f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- ³⁵ MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: Uma introdução,** 1^a ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2002.
- ³⁶ NOBRE, M. A. L. **Estudo da formação de fases no sistema ZnO.Sb₂O₃ por síntese química e efeito de cátions de metais de transição sobre a cristalinidade.** 1995. 135f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) Departamento de química, Universidade federal de São Carlos. São Carlos, 1995.

³⁷Disponível em:< <http://www.prp.unicamp.br/pibic/congressos/xixcongresso/resumos/070632.pdf>>, Acesso em: jan. 2013.

³⁸Disponível em:< http://www.gwar.com.br/admin/uploads/downloads/8/1308666824_0.17630276_difracao.pdf>, Acesso em: jan. 2013.

³⁹ HERRMANN, M.; ENGEL, W.; GIIBEL, H. **Micro strain in HMX investigated with powder x-ray diffraction and correlation with the mechanical sensitivity**. Copyright (c)JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2002, Advances in X-ray Analysis, Volume 45. 215.

⁴⁰ MEDEIROS, A. M. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel protéico**. 2007. 84f. Dissertação (mestrado em Ciências de Materiais) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2007.

⁴¹ FOREST, H.; BAN, G. Evidence for Eu³⁺ emission from two symmetry sites in Y₂O₃:Eu³⁺. **Journal of the Electrochemical Society**. v.116, n.4, p.474-478, 1969.

⁴² Disponível em:< <http://www.fsc.ufsc.br/~canzian/oficina/roteiro/Gauss.htm>>, Acesso em: jun. 2013.

⁴³ FLORIANO, E. A. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Rev. Cerâmica**, v. 55, p. 88-93, 2009.

⁴⁴ DIAS, C. A. C. M. Produção e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco Intrínsecos e Dopados com Alumínio e Boro. **Ver. Matéria**, v. 11, n. 3, p. 267 – 272, 2006.

⁴⁵ SILVA, T. G. **Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico**. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

⁴⁶ SILVA, A. C. S. **Zn₇Sb₂O₁₂ Contendo Ce(III), Pr(III) e Eu(III): Investigação de suas propriedades estruturais e ópticas para potencial aplicação como cintilador**. 2012. 69-72f. Dissertação (Mestrado em Química).Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

ANEXOS

ANEXO 1 – Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* observados nos difratogramas de raios X da Amostra 2. Onde A = JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO (sistema cristalino hexagonal e grupo espacial P63mc, n. 186) e B = JCPDS 34-392, relativo ao Eu₂O₃ (sistema cristalino cúbico e grupo espacial Ia-3, n. 206).

ZnO_Am2					
2θ	d_{hkl} / Å	I	FWHM	Ficha	<i>hkl</i>
26.666	3,3401	105	0.131		
31.779	2,8134	6639	0.132	A	100
34.454	2,6009	5046	0.133	A	002
36.274	2,4745	11255	0.135	A	101
47.581	1,9095	2376	0.144	A	102
56.625	1,6241	3462	0.154	A	110
62.908	1,4762	2866	0.165	A	103
66.395	1,4068	495	0.311	A	200
67.977	1,3779	2337	0.168	A	112
69.098	1,3582	1165	0.167	A	201
72.622	1,3008	212	0.171	A	004
76.969	1,2380	341	0.138	A	202

ZnO@Eu_1shell_Am2					
2θ	d_{hkl} / Å	I	FWHM	Ficha	<i>hkl</i>
19.899	4,4583	29	0.220	B	211
28.309	3,1499	296	0.256	B	222
31.653	2,8244	1040	0.193	A	100
32.812	2,7272	107	0.396	B	400
34.324	2,6104	791	0.194	A	002
36.139	2,4834	1712	0.192	A	101
37.020	2,4263	19	0.284	B	420
42.233	2,1381	21	0.221	B	481
47.422	1,9155	462	0.211	AB	102/440
56.482	1,6279	595	0.204	A	110
62.775	1,4790	518	0.207	AB	103/721
66.275	1,4091	90	0.226	A	200
67.855	1,3801	425	0.213	AB	112/651
68.980	1,3603	242	0.218	AB	201/800
72.506	1,3026	34	0.227	AB	004/653
76.861	1,2393	54	0.227	A	202

ZnO@Eu_2shell_Am2					
2θ	d_{hkl} / Å	I	FWHM	Ficha	hkl
10.666	8,2879	37	0.021		
12.634	7,0005	37	0.018		
22.283	3,9860	76	0.017		
23.478	3,7860	69	0.017		
26.708	3,3347	77	0.018		
33.071	2,7077	69	0.017	B	400
35.965	2,4950	185	0.027	A	101
48.019	1,8932	61	0.021		
53.525	1,7107	54	0.017	B	620
58.905	1,5666	67	0.018	B	440
62.854	1,4773	80	0.018	AB	103/721
62.919	1,4760	53	0.019	AB	103/721
68.205	1,3739	60	0.018	AB	112/651

ZnO@Eu_3shell_Am2					
2θ	d_{hkl} / Å	I	FWHM	Ficha	hkl
28.278	3,1533	327	0.245	B	222
31.613	2,8279	311	0.208	A	100
32.793	2,7287	102	0.253	B	400
34.285	2,6133	234	0.210	A	002
36.096	2,4863	418	0.199	A	101
47.295	1,9204	146	0.303	AB	102/440
55.879	1,6440	66	0.225		
56.439	1,6290	152	0.211	A	110
62.713	1,4803	114	0.225	AB	103/721
67.794	1,3812	90	0.224	AB	112/651
68.937	1,3610	41	0.238	AB	201/800

ZnO@Eu_4shell_Am2

2θ	d_{hkl} / Å	I	FWHM	Ficha	hkl
20.012	4,4332	69	0.265	B	211
28.466	3,1330	798	0.255	B	222
31.798	2,8118	408	0.217	A	100
32.978	2,7139	285	0.262	B	400
34.476	2,5993	312	0.214	A	002
36.296	2,4730	678	0.212	A	101
38.909	2,3127	34	0.266	B	332
42.428	2,1287	67	0.264	B	431
47.427	1,9154	391	0.327	AB	102/440
51.870	1,7612	36	0.275	B	611
56.099	1,6381	252	0.240	B	622
56.677	1,6227	297	0.234	A	110
57.564	1,5998	56	0.267	B	631
58.898	1,5667	47	0.289	B	444
62.951	1,4752	243	0.232	AB	103/721
66.449	1,4058	39	0.245	A	200
68.027	1,3770	207	0.242	AB	112/651
69.172	1,3570	132	0.287	AB	201/800
70.379	1,3366	21	0.310	B	741
72.738	1,2990	28	0.281	AB	004/653
75.224	1,2621	21	0.282	B	831
76.407	1,2455	52	0.260	B	662
78.771	1,2139	34	0.309	B	840

ANEXO 2 – Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* observados nos difratogramas de raios X da Amostra 3. Onde A = JCPDS 36-1451, relativo ao ZnO (sistema cristalino hexagonal e grupo espacial P63mc, n. 186) e B = JCPDS 34-392, relativo ao Eu₂O₃ (sistema cristalino cubico e grupo espacial Ia-3, n. 206).

ZnO_Am3					
2θ	<i>d_{hkl}</i> / Å	I	FWHM	Ficha	<i>hkl</i>
31.796	2,8120	2105	0.136	A	100
34.470	2,5998	1492	0.139	A	002
36.285	2,4737	3142	0.140	A	101
47.575	1,9097	544	0.162	A	102
56.606	1,6246	616	0.173	A	110
62.869	1,4770	431	0.183	A	103
66.322	1,4082	58	0.176	A	200
67.916	1,3790	347	0.193	A	112
69.029	1,3594	160	0.204	A	201
76.940	1,2382	35	0.183	A	202

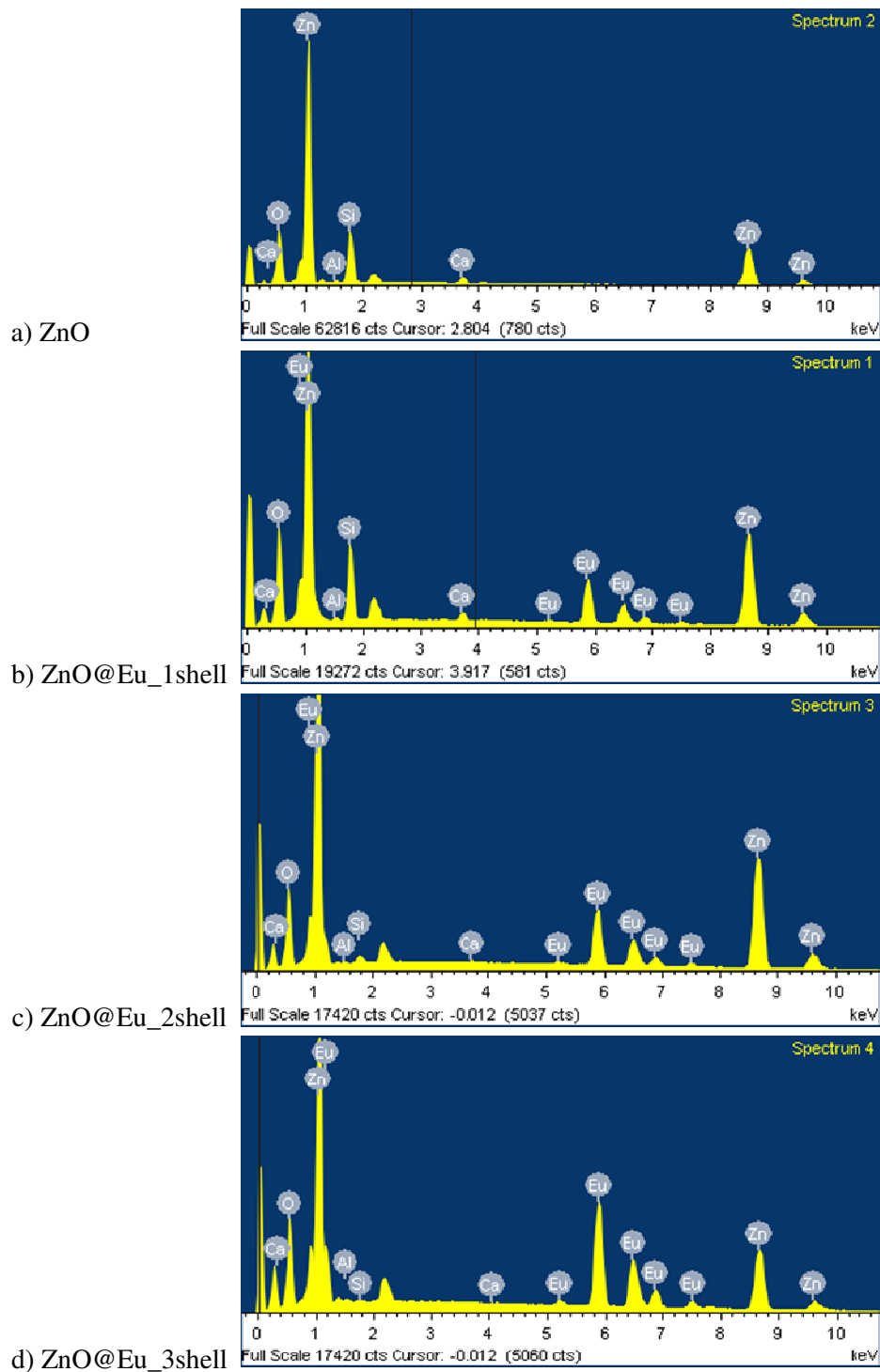
ZnO@Eu_Am3					
2θ	<i>d_{hkl}</i> / Å	I	FWHM	Ficha	<i>hkl</i>
31.490	2,8386	325	0.145		
31.841	2,8082	147	0.132	A	100
34.168	2,6220	264	0.147	A	002
35.991	2,4933	551	0.150	A	101
47.313	1,9197	89	0.166	AB	102/440
56.384	1,6305	124	0.166	AB	110/622
62.670	1,4812	88	0.172	AB	103/721
67.749	1,3820	56	0.179	AB	112/651

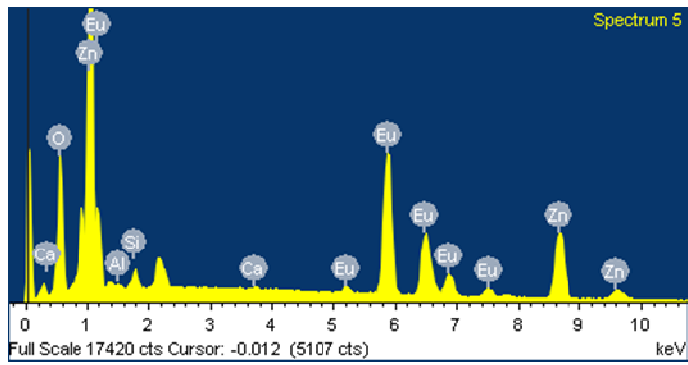
ZnO@Eu@Zn_Am3					
2θ	<i>d_{hkl}</i> / Å	I	FWHM	Ficha	<i>hkl</i>
28.347	3,1458	110	0.217	B	222
31.701	2,8202	1257	0.179	A	100
32.914	2,7190	34	0.375	B	400
34.370	2,6071	900	0.182	A	002
36.184	2,4804	1917	0.183	A	101
47.459	1,9141	415	0.201	A	102
56.497	1,6275	531	0.202	A	110
62.784	1,4788	407	0.216	AB	103/721
66.254	1,4095	63	0.211	A	200
67.854	1,3801	338	0.219	AB	112/651
68.977	1,3603	156	0.220	AB	201/800
72.535	1,3021	25	0.194	A	004
76.872	1,2391	31	0.226	A	202

ZnO@Eu@Zn@Eu_Am3

2θ	d_{hkl} / \AA	I	FWHM	Ficha	hkl
28.448	3,1348	560	0.226	B	222
31.802	2,8115	2990	0.135	A	100
33.013	2,7110	54	0.153	B	400
34.475	2,5994	2237	0.136	A	002
36.294	2,4731	5017	0.138	A	101
47.599	1,9088	1145	0.152	A	102
56.649	1,6235	1595	0.160	A	110
62.934	1,4756	1308	0.170	AB	103/721
66.426	1,4062	213	0.175	A	200
68.003	1,3774	1069	0.174	A	112
69.130	1,3577	556	0.174	AB	201/800
72.646	1,3005	54	0.150	AB	004/653
76.996	1,2375	113	0.141	A	202

ANEXO 3 – Espectros de EDS da amostra 2 (cascas com incremento de európio (4%).)

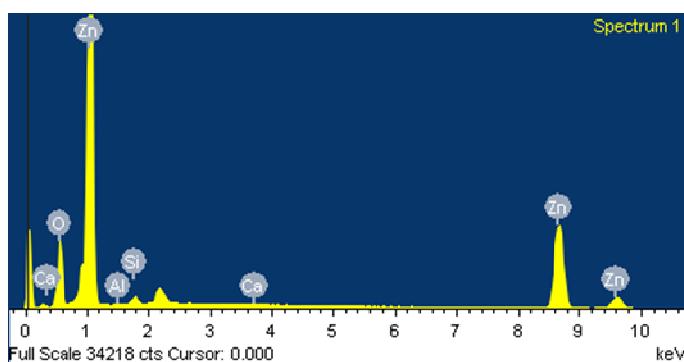




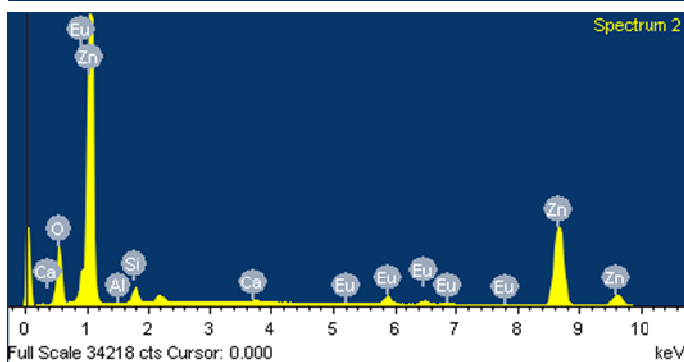
e) ZnO@Eu_4shell

ANEXO 4 – Espectros de EDS da amostra 3 (cascas intercaladas de Eu_2O_3 e ZnO (2%).

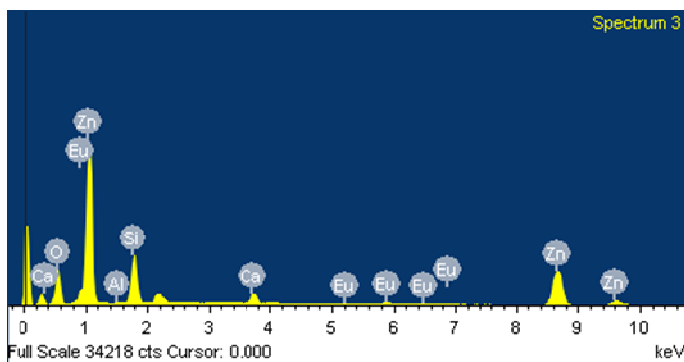
a) ZnO



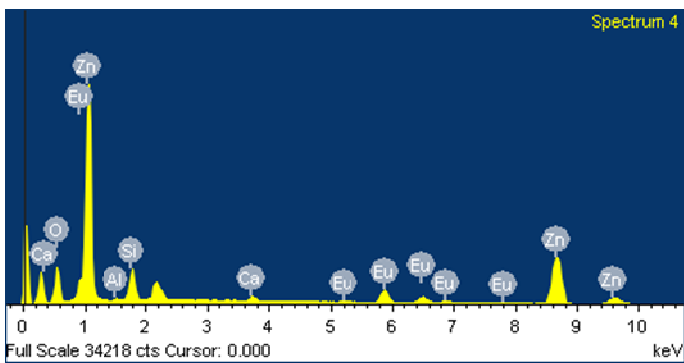
b) $\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3$



c) $\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$

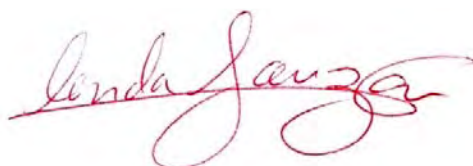


d) $\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3@\text{ZnO@Eu}_2\text{O}_3$



Autorizo a reprodução xerográfica para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 24 / 06 / 2013

A handwritten signature in red ink, appearing to read 'Linda Souza', written in a cursive style. The signature is positioned above a horizontal line.

Assinatura