



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

Alessandro Bruno Silva Garcia

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

São José do Rio Preto

2019

Alessandro Bruno Silva Garcia

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

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

Financiadora: FAPESP – Proc.2017/13688-1

CAPES

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

São José do Rio Preto

2019

G216a Garcia, Alessandro Bruno Silva
Aluminato de lantânio no planejamento de sistemas core@shell
luminescentes funcionalizados contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} para
aplicação em dispositivos conversores de luz / Alessandro Bruno Silva
Garcia. -- São José do Rio Preto, 2019
162 f. : il., tabs.

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

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

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Alessandro Bruno Silva Garcia

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

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

Financiadora: FAPESP – Proc.2017/13688-1

CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Orientadora

Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli

Unicamp – Campinas

Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi Nobre

UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Presidente Prudente

01 de março de 2019

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

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

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

ABSTRACT

In this work, new multi shell type inorganic-organic hybrids with potential application in light converters were developed. As an inorganic component, a core@shell system composed of LaAlO_3 doped with Tb^{3+} as core, a first layer of lanthanum oxide doped with Eu^{3+} and a second layer of aminofunctionalized SiO_2 was used. The lanthanum aluminate matrix was prepared from the modified Pechini methodology, and a systematic study of the percentage of dopant was performed for both Tb^{3+} and Eu^{3+} doping, and the optimum concentration was determined to be 9% and 11%, respectively. The amino functionalized SiO_2 coating, in turn, was performed by the modified Stöber method. From the reaction of the amino groups on the surface of the silica there was the anchoring of Schiff bases which were coordinated to the rare earth ion (Eu^{3+}); water molecules coordinated to the metal ion were then replaced by β -diketone type ligand. All steps involved in the preparation of the hybrid systems were monitored by suitable characterization techniques appropriated to each system, such as thermal analysis, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, vibration absorption spectroscopy in the IR region and photoluminescence. The Pechini methodology successfully produced the planned multishell systems, the final hybrid consisting of a lanthanum aluminate 5% doped with terbium(III) as core with an average diameter between 20 and 60 nm, covered with two non-crystalline layers doped with 5% of europium(III), and finally a 5% aminofunctionalized silica layer with a total thickness of almost 2 nm. The presence of Eu^{3+} in the shell and Tb^{3+} in the core facilitated the modulation of color according to the excitation. The functionalization and anchoring of complexes with Eu^{3+} was also successful, being possible to detect emissions of the core@shell system and also of the anchored complex. In this way, the materials produced are promising for application in light emitting devices.

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Células unitárias para o LaAlO_3 , sendo que no primeiro caso o alumínio está como átomo central, e no segundo o lantânio.	16
Figura 2. Reação de esterificação, método Pechini	18
Figura 3. A luminescência de um íon A em uma matriz hospedeira, onde EXC : excitação; EM emissão; CALOR : retorno não radiativo ao estado fundamental (a), Esquema do nível de energia do íon luminescente A , o asterisco (*) indica o estado excitado, R o retorno radiativo e NR o retorno não radiativo ao estado fundamental (b), diagrama de coordenada configuracional para emissão de um (esquerda) cromóforo orgânico e (direita) íon lantanídeo (c).	19
Figura 4. Distribuição radial hidrogenóide das funções dos elétrons 4f, 5s, 5p, 5d, 6s, 6p para o cério.	21
Figura 5. Níveis de energia das configurações $4f^n$ de íons Lantanídeos trivalentes.....	22
Figura 6. Espectros de emissão de NaLuO_2 e NaGdO_2 dopados com Eu^{3+} . Em $\text{NaLuO}_2\text{:Eu}^{3+}$ domínio da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e em NaGdO_2 , da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Acima de cada espectro está a representação esquemática da estrutura cristalina da matriz hospedeira.....	24
Figura 7. Sistemas do tipo core/shell, onde em a) tem-se uma representação da inserção de uma camada à superfície do núcleo, b) moléculas funcionais ancoradas à superfície do núcleo, c) camada completa de moléculas funcionais rodeando o núcleo, d) estruturas core/shell "ocas" através da dissolução ou calcinação do núcleo, e) encapsulamento de núcleos pequenos e f) partículas com multicamadas	31
Figura 8. Efeito da presença de grupos desativadores na superfície das partículas e influência dos sistemas core/shell $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}@ \text{Y}_2\text{O}_3$ no tempo de vida de estado excitado do íon emissor.....	32
Figura 9. Etapas desenvolvidas.	38
Figura 10. Fluxograma representativo para a titulação complexométrica	41
Figura 11. Solução contendo íon metálico ($\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{La}^{3+}$) complexado com alaranjado de xilenol e posterior complexação com EDTA.	41
Figura 12. Fluxograma representativo da preparação do aluminato de lantânio dopado ou não, obtido pelo método Pechini modificado em atmosfera dinâmica de ar.....	42
Figura 13. Representação do esquema utilizado para a calcinação das amostras dopadas com térbio em atmosfera redutora.	43
Figura 14. Fluxograma representativo da preparação do aluminato de lantânio dopado com Tb^{3+} obtido pelo método Pechini modificado em atmosfera redutora de CO na etapa de calcinação.....	44
Figura 15. Representação esquemática método Pechini	45
Figura 16. Fluxograma representativo da síntese das partículas core/shell.	46
Figura 17. Representação esquemática recobrimento com óxido	47
Figura 18. Representação esquemática recobrimento com SiO_2	49
Figura 19. Representação esquemática aminofuncionalização.....	50
Figura 20. Reação da ninidrina com amina primária presente na superfície das partículas funcionalizadas denominadas $\text{LaAlO}_3\text{:Tb}^{3+}@ \text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$	51
Figura 21. Espectros UV-Vis (a) das soluções padrões de ninidrina reagidas com APTS e da amostra $\text{LaAlO}_3\text{:Tb}^{3+}@ \text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ submetida às mesmas condições e (b) curva padrão construída a partir dos máximos de absorbância em função da concentração.....	52
Figura 22. Representação esquemática iminofuncionalização.....	53
Figura 23. Representação esquemática da etapa de complexação.	53
Figura 24. Representação esquemática da etapa de substituição (moléculas de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{dbm}$).....	54
Figura 25. Curvas de TGA-DSC para a resina polimérica contendo os cátions Al^{3+} , Eu^{3+} e La^{3+} , obtida via método Pechini modificado.	59
Figura 26. Difratogramas de raios X das amostras LAO:Eu_n , juntamente com a ficha JCPDS 82-478, no intervalo de 10 a 80 graus.....	61
Figura 27. Estrutura obtida para a fase LaAlO_3 (LAO) utilizando o software Diamond 4.1.3; no centro tem-se o átomo de lantânio e as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.	62
Figura 28. Variação dos planos com a concentração de dopante a), apenas o plano (0 1 2) de 23,35 a 23,65 b), apenas o plano (1 1 0) de 33 a 34 c), apenas o plano (2 0 2) de 41 a 41,6 d), apenas o plano (0 2 4) de 47,7 a 48,4 e), apenas o plano (1 2 2) de 53,8 a 54,5 f), apenas o plano (3 0 0) de 59,6 a 60,0 g).	63

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

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

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Trabalhos da literatura onde a fase LaAlO₃ é preparada a partir de diferentes metodologias e a forma e tamanho de partícula resultantes em cada caso.	17
Tabela 2. Características gerais das transições observadas nos espectros de luminescência do európio(III) ²⁰²⁴	24
Tabela 3. Reagentes utilizados durante as sínteses.	39
Tabela 4. Equipamentos utilizados	40
Tabela 5. Amostras sintetizadas e forma como serão nomeadas no texto, referente a etapa inorgânica.	55
Tabela 6. Amostras sintetizadas e forma como serão nomeadas no texto, referente a etapa orgânica.	55
Tabela 7. Posições dos planos <i>h k l</i> para as amostras sintetizadas, juntamente com o padrão (82-478).....	62
Tabela 8. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos <i>hkl</i> extraídos do difratograma de raios X do LAO , assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃ , na tabela está destacado o pico de maior intensidade.	65
Tabela 9. Dados extraídos do difratograma da amostra LAO para a determinação do tamanho médio de cristalito.	65
Tabela 10. Posição dos picos em diferentes planos relacionados às amostras sintetizadas (LAO:Tb_n).....	68
Tabela 11. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos <i>h k l</i> extraídos do difratograma de raios X do LAO (CO) , assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃ ; na tabela está destacado o pico de maior intensidade.....	69
Tabela 12. Dados extraídos do difratograma da amostra LAO (CO) para a determinação do tamanho médio de cristalito.	70
Tabela 13. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos <i>h k l</i> extraídos do difratograma de raios X do LAO:Tb₅ , assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃	72
Tabela 14. Dados extraídos do difratograma da amostra LAO:Tb₅ para a determinação do tamanho médio de cristalito.	73
Tabela 15. Intensidades relativas das transições 0-1 e 0-2 obtidas utilizando os espectros de emissão das amostras LAO:Eu_n	99
Tabela 16. Razão entre as intensidades e áreas das transições 0-2 e 0-1.	99
Tabela 17. Tempo de vida (τ) do estado excitado ⁵ D ₀ obtidos considerando um ajuste monoexponencial, para as amostras LAO:Eu_n	106
Tabela 18. Tempo de vida (τ) do estado excitado ⁵ D ₄ obtidos considerando um ajuste monoexponencial, para as amostras LAO:Tb_n	107
Tabela 19. Tempo de vida (τ) do estado excitado ⁵ D ₄ (Tb ³⁺) e ⁵ D ₀ (Eu ³⁺) obtidos considerando um ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponenciais.	114
Tabela 20. Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor ⁵ D ₀ do íon Eu ³⁺	115
Tabela 21. Tempo de vida (τ) do estado excitado ⁵ D ₄ (Tb ³⁺) e ⁵ D ₀ (Eu ³⁺) obtidos considerando um ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponenciais.	120
Tabela 22. Eficiência de transferência de energia Tb ³⁺ →Eu ³⁺	121
Tabela 23. Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor ⁵ D ₀ do íon Eu ³⁺	121
Tabela 24. Tempo de vida (τ) do estado excitado ⁵ D ₄ (Tb ³⁺) e ⁵ D ₀ (Eu ³⁺) obtidos considerando um ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponenciais.	126
Tabela 25. Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor ⁵ D ₀ do íon Eu ³⁺	126
Tabela 26. Tempo de vida para o Tb ³⁺ presente no core, excitação fixada em 240 nm e emissão em 544 nm, para o Eu ³⁺ presente no shell, excitação fixada em 314 nm e emissão em 619 nm. para o Eu ³⁺ presente no complexo, excitação fixada em 240 nm e emissão em 612 nm.	132

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

SUMÁRIO

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

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

1. Introdução

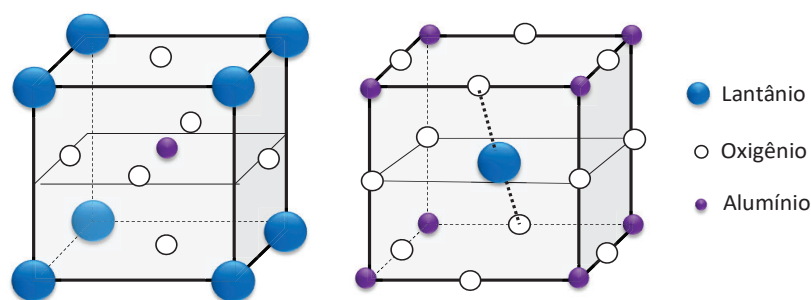
Materiais luminescentes, também chamados luminóforos, e em especial aqueles que possuem íons terras raras (TR) em sua composição, ou seja, a série dos lantanídeos mais o escândio e o ítrio, têm sido extensivamente estudados em função das suas inúmeras aplicações em dispositivos ópticos em geral.¹ No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

1.1 LaAlO_3 (aluminato de lantânio)

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

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

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



Fonte: Adaptado da referência 16.

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

Tabela 1. Trabalhos da literatura onde a fase **LaAlO₃** é preparada a partir de diferentes metodologias e a forma e tamanho de partícula resultantes em cada caso.

Material	Método	Forma	Tamanho	Referência
LaAlO₃	Precipitação em gel	Esférica	20 nm	15
La(Sr)AlO₃	Método Sol-Gel	Sem morfologia definida	500 nm a 25µm	9
LaAlO₃	Método de Combustão	Esferoidal	60 nm	12
LaAlO₃	Método Pechini	Aproximadamente esférica	20-90 nm	17

A **Tabela 1** apresenta algumas das metodologias de síntese empregadas para a obtenção de **LaAlO₃**, os fatores que resultam nas diferenças observadas são os precursores, assim como a temperatura e tempo dos tratamentos térmicos. No próximo tópico será abordada a metodologia de síntese utilizada neste trabalho para a obtenção do **LaAlO₃** dopado e não dopado com lantanídeos.

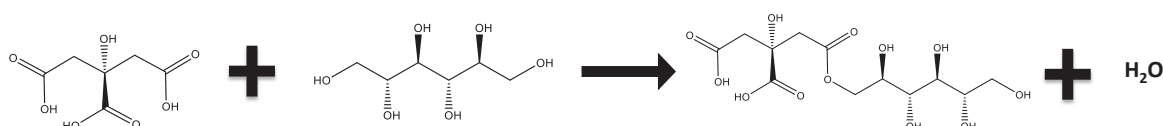
1.2 Método Pechini

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

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

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

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



Fonte: Adaptado da referência 19.

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

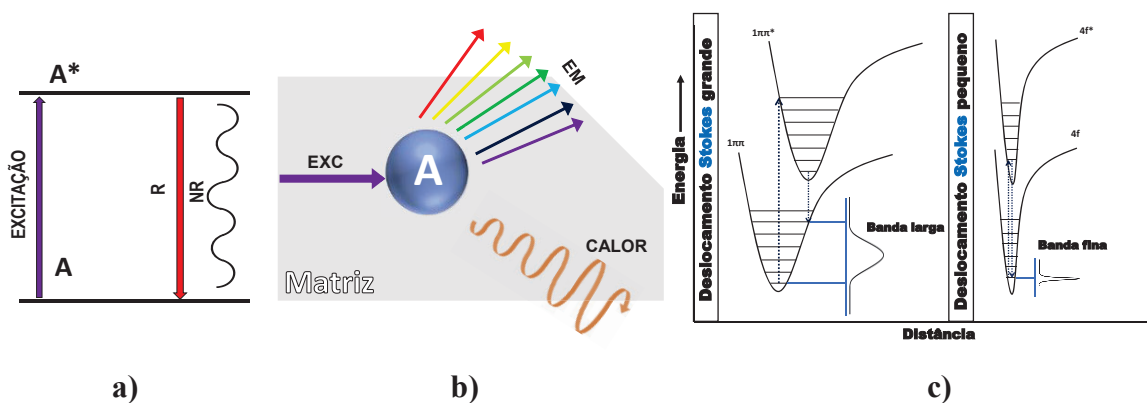
Outra abordagem, que também resulta em alto rendimento com controle de forma e tamanho das partículas, e que também foi utilizada em etapa inicial neste trabalho, é o método sol-gel; vale ressaltar que embora muitos autores tratem o método Pechini como sendo sol-gel, aqui fazemos a distinção, já que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

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

1.3 Materiais luminescentes

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

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



Fonte: Adaptado das referências 20 e 21

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

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

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

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

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

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

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

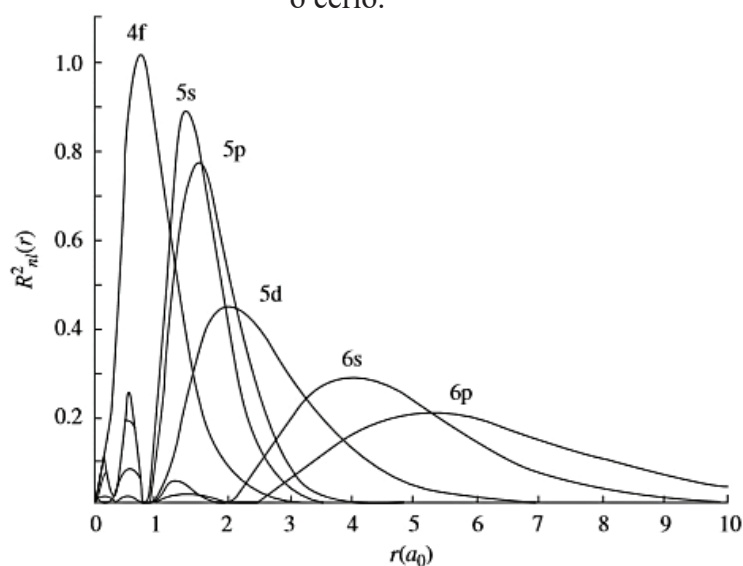
abordarão as propriedades espectroscópicas dos ativadores que foram utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

Lantanídeos

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

21,23,26

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



Fonte: Reproduzido da referência 24

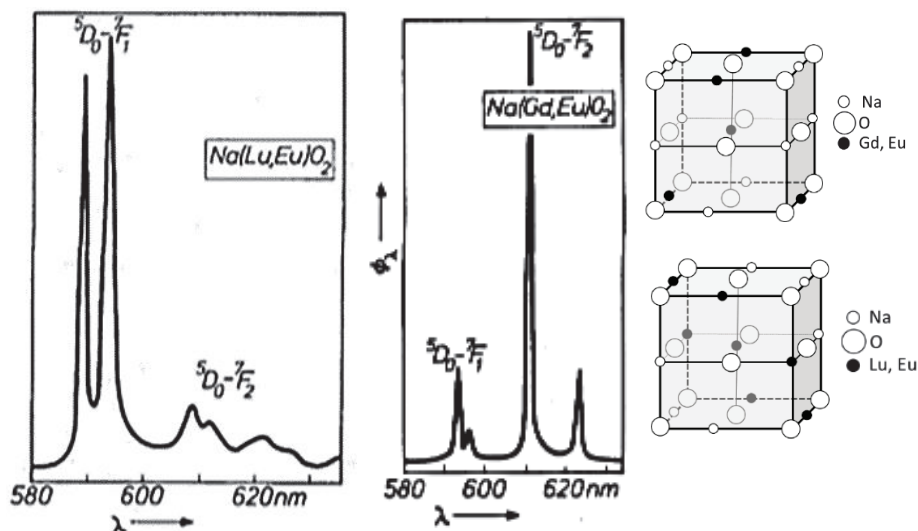
As inúmeras aplicações das terras raras são devidas às suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. As propriedades químicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum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

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

A emissão do íon Eu^{3+} , quando presente em matrizes inorgânicas, se manifesta em um conjunto de bandas estreitas, quase linhas, na região vermelha no espectro eletromagnético, características das transições dos estados excitados 5D_0 para os níveis fundamentais 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) da configuração $4f^6$; o termo 0 no nível 5D_0 indica que existem $2J+1$ subníveis, onde $J = 0$, sendo portanto observado apenas 1 subnível. Desta forma, não é desdobrado em subníveis na presença de um campo cristalino, já os níveis 7F_J ($J \neq 0$) são divididos em subníveis, seguindo a expressão $2J+1$.

Se o íon lantanídeo ocupa uma posição sem centro de inversão, ocorre a mistura dos estados J de paridades opostas (para os níveis de $4f^n$) decorrente do campo cristalino. Devido à mistura desses termos as transições de dipolo elétrico (DE) agora não são mais estritamente proibidas e surgem como (fracas) linhas no espectro. Na **Figura 6** tem-se como exemplo clássico os espectros de emissão do $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{NaGdO}_2:\text{Eu}^{3+}$, onde ambas as matrizes hospedeiras apresentam a estrutura sal de rocha, mas com uma diferença estrutural entre os íons metálicos Lu^{3+} e Na^+ . Para o NaLuO_2 , os íons terra raras ocupam sítios centro simétricos; já para o NaGdO_2 o íon terra rara ocupa sítio octaédrico. Entretanto, devido à disposição dos átomos, não se verifica a presença de um sítio centro simétrico. Devido à presença do sítio com centro de inversão, o $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}^{3+}$ exibe a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dominante, e as outras transições ocorrem com intensidades menores; já para o NaGdO_2 a transição dominante observada refere-se a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, já que neste caso a perda do centro de inversão favorece a mistura de J , e portanto, transições de dipolo elétrico induzido. Na **Tabela 2** tem-se de maneira resumida as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon emissor Eu^{3+} , juntamente com algumas características de cada uma, com foco nas visualizadas nos espectros obtidos até o intervalo de 550 a 750 nm ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4).²⁶

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



Fonte: Adaptado da referência 26.

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

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

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

Fonte: Reproduzido da referência 20.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tempo de vida

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

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

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

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

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

1.4 Aluminato de lantânio dopado com íons lantanídeos.

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

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

Liu *et al.*³⁰ reportaram a síntese do luminóforo $\text{LaAlO}_3:\text{Sm}^{3+}$ pelo método Pechini, o qual sob excitação com luz UV ou feixes de elétrons de baixa tensão, emitem na região amarela do espectro eletromagnético com boas coordenadas de cromaticidade. As propriedades de catodoluminescência (CL) de $\text{LaAlO}_3:\text{Sm}^{3+}$ são comparáveis com os dos correspondentes luminóforos comerciais, o que o qualifica para uma potencial aplicação em dispositivos FED (*Field Emission Display*). Por outro lado, Maczka *et al.*³¹ relatam que ao se codopar esta matriz com Dy^{3+} e Eu^{3+} observa-se emissão de luz na região do azul ao vermelho, sendo a mais intensa a emissão amarelo-esverdeada. Neste trabalho, os autores também incluem medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX), no qual constatou-se material com alto grau de cristalinidade e utilizando a equação de Scherrer foi determinado o tamanho médio de cristalito de 63,4, 54,8, 51,9 e 49,9 nm para LaAlO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{AlO}_3$, $\text{La}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{AlO}_3$ e $\text{La}_{0,8}\text{Dy}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{AlO}_3$, respectivamente. Também se encontra na literatura relatos da matriz LaAlO_3 dopada com Eu^{3+} , por exemplo via método da combustão, sendo que nesse sistema estudado a concentração ótima de Eu^{3+} foi de 5%, acima da qual ocorre a supressão da luminescência por concentração ou o chamado efeito *quenching*³². Além de apresentar emissão sob excitação no UV, caso a matriz LaAlO_3 seja dopada com Tm^{3+} , por exemplo, como estudado por Deren *et al.*³³, verifica-se o processo de emissão anti-stokes ou conversão ascendente (*up-conversion*). Neste trabalho citado, especificamente, são discutidos os mecanismos possíveis de três ou mais fótons de absorção do estado excitado e o relaxamento cruzado em função da estrutura eletrônica do íon Tm^{3+} , havendo emissão no azul ao se incidir radiação de 980 nm.

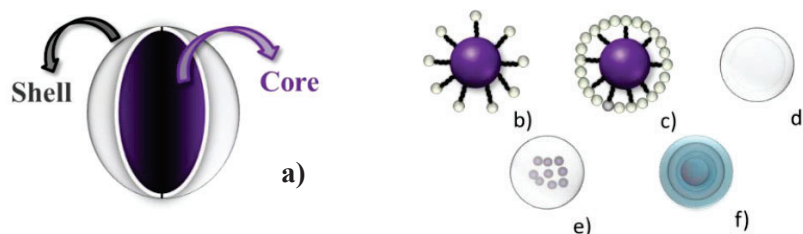
Em termos de desempenho do luminóforo pretendido, não só características como forma e tamanho das partículas são importantes, mas também os fatores que afetam a intensidade da

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

1.5 Core/shell

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

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

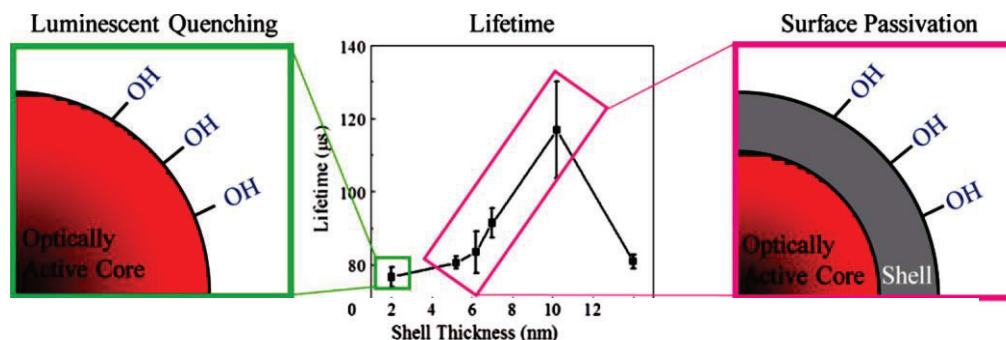


Fonte: Adaptado da referência 37

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

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

Figura 8. Efeito da presença de grupos desativadores na superfície das partículas e influência dos sistemas *core/shell* $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}@\text{Y}_2\text{O}_3$ no tempo de vida de estado excitado do íon emissor.



Fonte: Reproduzido da referência 46.

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

Zhu *et al.*⁴⁹ descreveram que as heteronanoestruturas *core/shell* $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{YBO}_3$ apresentam fotoluminescência (PL) muito mais intensa do que nanopartículas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, sob as mesmas condições. Neste trabalho a razão molar (S), de recobrimento nas estruturas *core/shell*, é um fator crítico no aumento de fotoluminescência. As heteronanoestruturas apresentaram a maior eficiência de PL quando $S = 1/7$, cuja intensidade PL foi 27% maior que a das nanopartículas não recobertas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Quando $S > 1/7$, a intensidade de PL diminuiu com o aumento da percentagem molar de recobrimento, indicando que se tem uma espessura limite para que os processos de perda sejam minimizados.

Lin *et al.*^{50, 51} prepararam nanopartículas de CeF_3 , $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{LaF}_3$, as quais exibem a emissão característica de Ce^{3+} (5d-4f) e Tb^{3+} (f-f), respectivamente. Quando as nanopartículas de $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ foram revestidas com LaF_3 , a intensidade de emissão foi melhorada em 28% em relação àquelas de $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$. Os processos de perda de energia na superfície das nanopartículas foram significativamente diminuídos pelo encapsulamento com LaF_3 , que proporcionou uma barreira para a migração de energia para a superfície externa do

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

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

1.6 Óxido de Lantânio (La₂O₃)

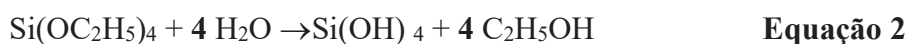
Um dos compostos propostos para compor o *shell* foi o **La₂O₃**, o qual apresenta estrutura cristalina do tipo hexagonal com grupo espacial P3m1, estando o lantânio em um sítio não centro simétrico.⁵⁴ Sendo esse um óxido do tipo sesquióxido, o qual por ser transparentes no visível e infravermelho, não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

1.7 Sílica (SiO₂)

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

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

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



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

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

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

1.8 Híbridos inorgânico-orgânicos

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

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

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

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

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

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

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

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

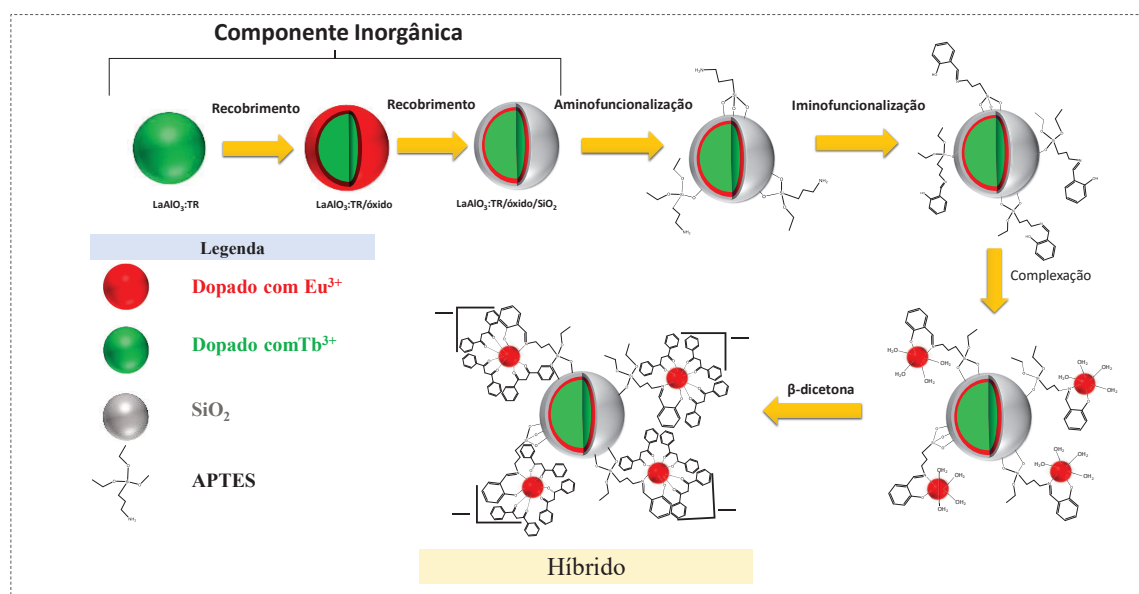
contribuir para perdas não radiativas, tais como as β -dicetonas. Essa classe de compostos apresenta alta absortividade molar e também podem transferir energia para os **TR** ⁶⁸.

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

2. Objetivos

Durante essa etapa do projeto o objetivo central foi a síntese de um composto híbrido inorgânico orgânico, composto por duas matrizes dopadas com diferentes íons ativadores (**Eu³⁺** e **Tb³⁺**) formando um sistema do tipo *core/shell* com um posterior recobrimento com sílica, apresentando na sua superfície um complexo contendo um íon lantanídeo. Na **Figura 9** tem-se uma representação esquemática da estratégia de preparação dos sistemas híbridos produzidos neste trabalho.

Figura 9. Etapas desenvolvidas.



Fonte: Autoria própria.

3. Materiais e métodos

A seguir estão listados os reagentes utilizados durante as sínteses de todos os materiais, **Tabela 3.**

Tabela 3. Reagentes utilizados durante as sínteses

<i>Reagentes</i>	Fórmula Molecular	Fonte	Pureza (%)	Massa Molecular (g/mol)
<i>Óxido de Lantânio</i>	La₂O₃	Acrosorganics	99,9	325,82
<i>Óxido de Európio</i>	Eu₂O₃	Aldrich	99,99	351,92
<i>Óxido de Têrbio</i>	Tb₄O₇	Aldrich	99,9	747,69
<i>Ácido Cítrico</i>	C₆H₈O₇	Nuclear	99,5	192,13
<i>Sorbitol</i>	C₆H₁₄O₆	Aldrich	99	182,17
<i>Ácido Nítrico</i>	HNO₃	Nuclear	65-67	63,01
<i>Nitrato de alumínio nonahidratado</i>	Al(NO₃)₃.9H₂O	Acrosorganics	99	375,13
<i>Isopropóxido de alumínio</i>	C₉H₂₁AlO₃	Acrosorganics	98	204,25
<i>Etanol</i>	C₂H₆O	Aldrich	99	46,06
<i>Ácido Acético</i>	CH₃COOH	Synth	99	60,05
<i>Brometo de potássio</i>	KBr	Synth	99	119,00
<i>Alaranjado de Xilenol</i>	C₃₁H₂₈N₂Na₄O₁₃S	Vetec	-	760,59
<i>Tetraetilortosilicato (TEOS)</i>	SiC₈H₂₀O₄	Sigma-Aldrich	99	208,33
<i>3-aminopropiltriétoxissilano (APTS)</i>	C₉H₂₃NO₃Si	Sigma-Aldrich	99	221,37
<i>Salicilaldeído</i>	C₇H₆O₂	Sigma-Aldrich	98	122,12
<i>Dibenzoilmetano (Hdbm)</i>	C₁₅H₁₂O₂	Sigma-Aldrich	98	224,26
<i>Metóxido de potássio</i>	CH₃OK	Sigma-Aldrich	95	225,81
<i>Carvão ativado</i>	C	Synth	-	12,01
<i>Ácido etilenodiamino tetraacético</i>	C₁₀H₁₆N₂O₈	Synth	-	292,2

Fonte: Autoria própria.

Na tabela a seguir estão apresentados os equipamentos utilizados durante todas as etapas de síntese desenvolvidas.

Tabela 4. Equipamentos utilizados

<i>Equipamento</i>	Marca modelo	Função
<i>Agitador Magnético com aquecimento</i>	TECNAL / TE-0851	Mistura das reações
<i>Forno tipo mufla</i>	SPlabor / SP1200	Tratamento térmico
<i>Estufa</i>	-	Tratamento térmico brando
<i>Centrífuga</i>	-	Separação e Lavagem
<i>Agitador de tubos</i>	Phoenix / AP50	Lavagem das partículas
<i>Cuba de ultrassom</i>	CRISTÓFOLI / USC071726	Suspensão das partículas
<i>Banho termostatzado</i>	TECNAL / TE-2005	Utilizado no refluxo
<i>Micropipeta</i>	GILSON / PIPETMAN Classic	Volumes na escala micro

Fonte: Autoria própria.

A seguir tem-se a descrição do preparo das soluções precursoras dos terras raras.

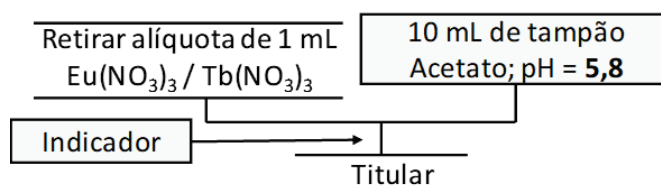
3.1 Prepara das soluções de nitratos de Terras Raras

Todas as soluções de íons terras raras foram preparadas solubilizando os óxidos em ácido nítrico (2 mol.L^{-1}), as quais passaram por processo de evaporação até o aumento de pH entre 4 e 5. Todas as soluções preparadas foram padronizadas, ou seja, Eu^{3+} , Tb^{3+} e La^{3+} , tiveram suas concentrações determinadas utilizando o procedimento descrito a seguir.

Para a titulação preparou-se o indicador a partir da homogeneização de uma massa de KBr, adicionando-se 3% em massa de alaranjado de xilenol. A análise quantitativa dos íons foi realizada através de titulação complexométrica, utilizando ácido acético/acetato de sódio como tampão ($\text{pH} = 5,82$) e tendo como indicador o alaranjado de xilenol, sendo esse indicador capaz de formar complexos com íons metálicos, o qual tem mudança em sua cor em relação ao indicador livre, provocando mudanças do vermelho ao amarelo.⁷⁰

Transferiu-se 1,00 mL da solução do íon terra rara para um erlenmeyer, adicionando-se 10,00 mL da solução tampão de acetato ($\text{pH} 5,8$) e o indicador alaranjado de xilenol; essa solução foi titulada com uma solução de EDTA (etilenodiaminotetracético), lembrando que este é um agente que forma complexos com metais na proporção de 1:1. Na **Figura 10** tem-se um fluxograma representativo do procedimento de titulação.

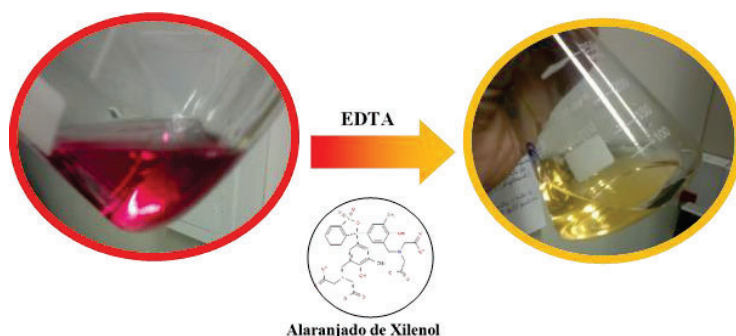
Figura 10. Fluxograma representativo para a titulação complexométrica



Fonte: Autoria própria.

Já na **Figura 11** tem-se uma imagem representativa das mudanças nas cores das soluções para o indicador alaranjado de xilenol na presença e ausência de metal.

Figura 11. Solução contendo íon metálico ($\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{La}^{3+}$) complexado com alaranjado de xilenol e posterior complexação com EDTA.



Fonte: Autoria própria.

3.2 Síntese via método Pechini

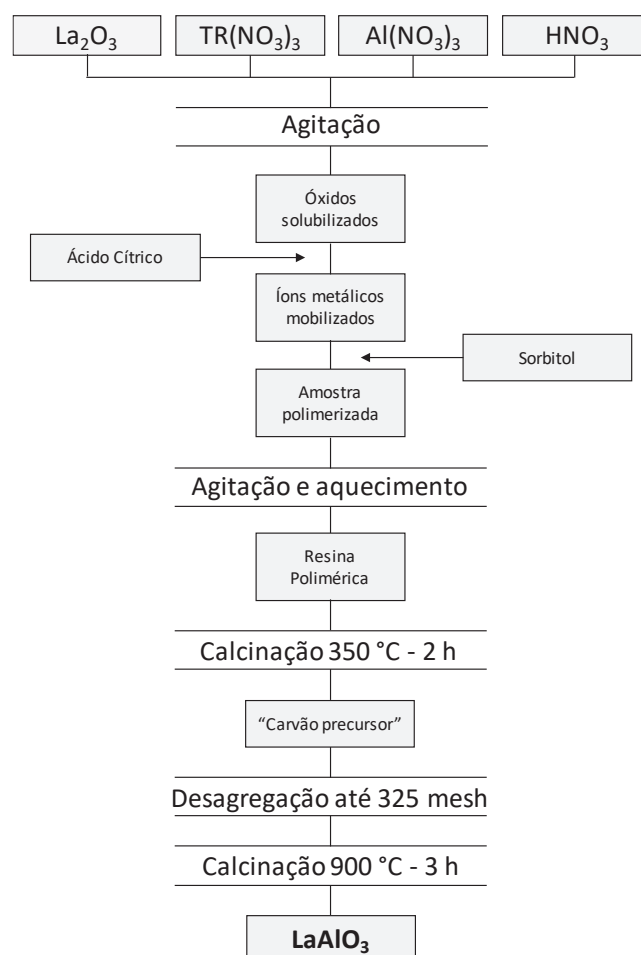
3.2.1 Procedimento utilizado para a síntese via método Pechini modificado

O procedimento utilizado para a obtenção das partículas utilizando a metodologia Pechini, segue a rota de síntese desenvolvida por Magio Pechini¹⁴, onde neste presente trabalho alterou-se o poliálcool, ou seja, etilenoglicol foi substituído por sorbitol (**SB**), devido à constatação em estudos desenvolvidos no grupo de pesquisa de que esta modificação resulta em melhores características fotoluminescentes para óxidos dopados, tais como $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$.⁷¹ Inicialmente os óxidos e o nitrato de alumínio foram solubilizados em solução de ácido nítrico (2 mol.L^{-1}). Após 10 min foi adicionado ácido cítrico (**AC**) na proporção de 2:1 (**AC:M**), onde **M** = Metal; a solução foi então aquecida próximo a 80°C por mais 10 min; decorrido o tempo foi adicionado sorbitol na proporção 3:1 (**SB:M**) e a solução foi mantida em aquecimento até evolução dos gases (NO_2 e N_2O_4 , provenientes do ácido nítrico adicionado inicialmente). Com a eliminação dos gases, o material aumenta seu volume,

expandindo-se, o que caracteriza o ponto final da síntese. Esse material passa então por um tratamento térmico inicial a 350 °C durante 2 h, para a eliminação de grande parte da matéria orgânica, resultando em um material de coloração escura também denominado “*Puff*”, o qual é posteriormente desagregado em almofariz e passado em peneira de 325 *mesh*. O *Puff* então é tratado termicamente a 900 °C durante 3 h para obtenção da fase LaAlO_3 ; para o caso da matriz dopada, o procedimento descrito anteriormente tem o acréscimo dos íons dopantes na etapa inicial de solubilização em ácido nítrico.

Como descrito na introdução, o método Pechini é característico de duas reações simultâneas de formação dos citratos e posterior esterificação, sendo que o procedimento utilizado para a síntese da matriz é apresentado na **Figura 12**.

Figura 12. Fluxograma representativo da preparação do aluminato de lantânio dopado ou não, obtido pelo método Pechini modificado em atmosfera dinâmica de ar.



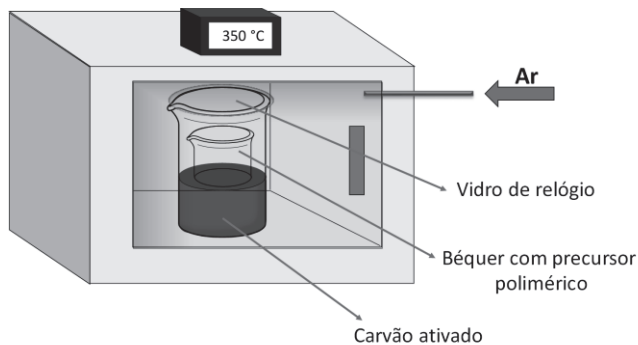
Fonte: Autoria própria.

Para as amostras contendo Tb^{3+} como dopante, empregaram-se dois métodos de calcinação dos precursores poliméricos; o primeiro é semelhante ao descrito anteriormente. O segundo método envolve a utilização de carvão ativado durante as calcinações para gerar monóxido de carbono no meio.



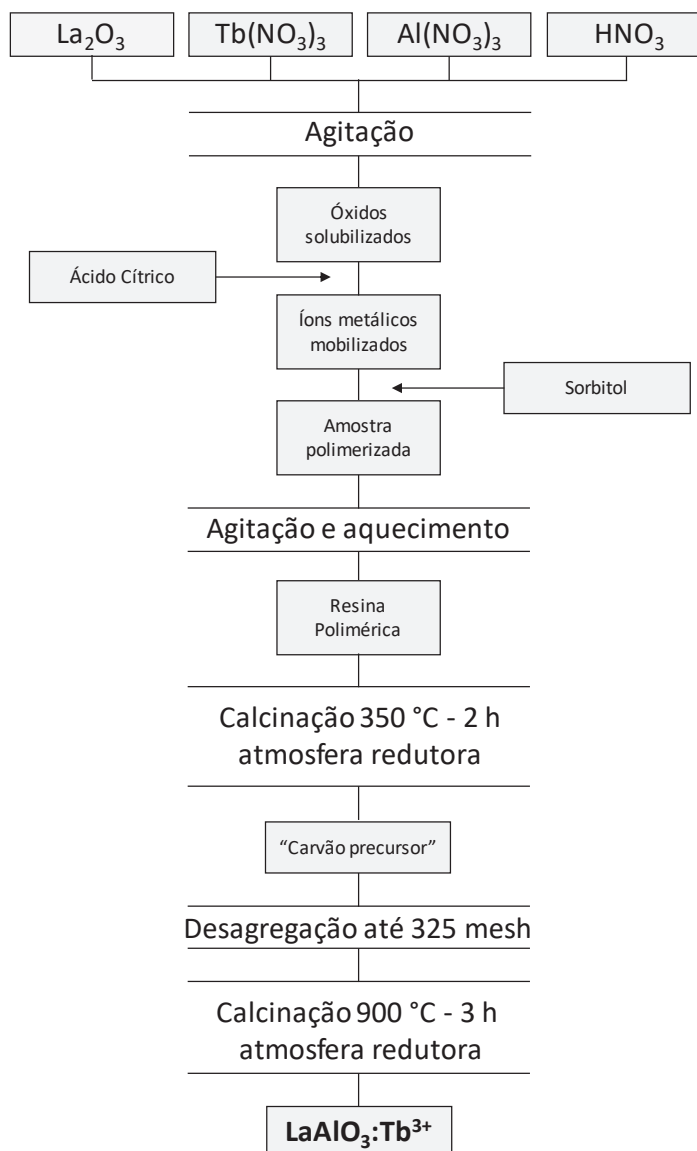
A presença de CO resulta em atmosfera redutora, sendo que esse tipo de sistema é utilizado porque o térbio pode estar nos estados de oxidação 3+ e 4+, e a estabilização do estado 4+, ocasionada pela presença apenas de O_2 , resulta na diminuição da intensidade de emissão desses compostos, uma vez que o mesmo não apresenta emissão na região do visível. Visando avaliar a influência desse sistema na síntese, a seguir tem-se a metodologia empregada para obtenção de $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ calcinado em atmosfera redutora. A metodologia até a obtenção do precursor polimérico é semelhante à descrita anteriormente, a mudança é verificada durante a calcinação. Inicialmente o precursor polimérico foi colocado em um recipiente contendo carvão ativado em seu interior, sendo o mesmo coberto com um vidro de relógio para manter a atmosfera durante a calcinação. Desta forma, sob fluxo de ar, esse precursor foi pré-calcinado a 350 °C, em um sistema semelhante ao esquematizado na **Figura 13**, durante 2 h. O material resultante foi triturado até malha de 325 mesh, e transferido para um sistema similar ao utilizado na calcinação em 350 °C (sendo que os béqueres e o vidro de relógio foram substituídos por cadinhos), sendo então calcinado a 900 °C durante 3 h. Na **Figura 14** tem-se o fluxograma representativo da preparação do aluminato de lantânio dopado obtido pelo método Pechini modificado.

Figura 13. Representação do esquema utilizado para a calcinação das amostras dopadas com térbio em atmosfera redutora.



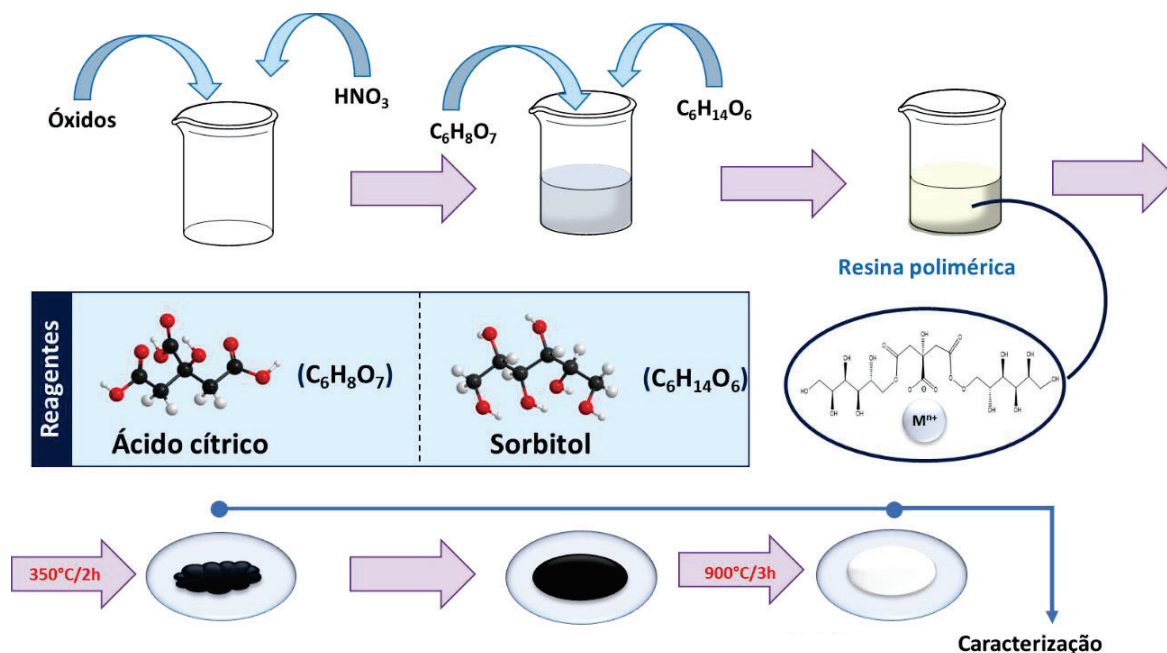
Fonte: autoria própria

Figura 14. Fluxograma representativo da preparação do aluminato de lantânio dopado com Tb^{3+} obtido pelo método Pechini modificado em atmosfera redutora de CO na etapa de calcinação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 15. Representação esquemática método Pechini



Fonte: Autoria própria.

Uma amostra padrão de $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5% foi preparada de modo a simular o material ao qual compoñheria o *shell*, o qual foi obtido via método Pechini, sob atmosfera com fluxo de ar.

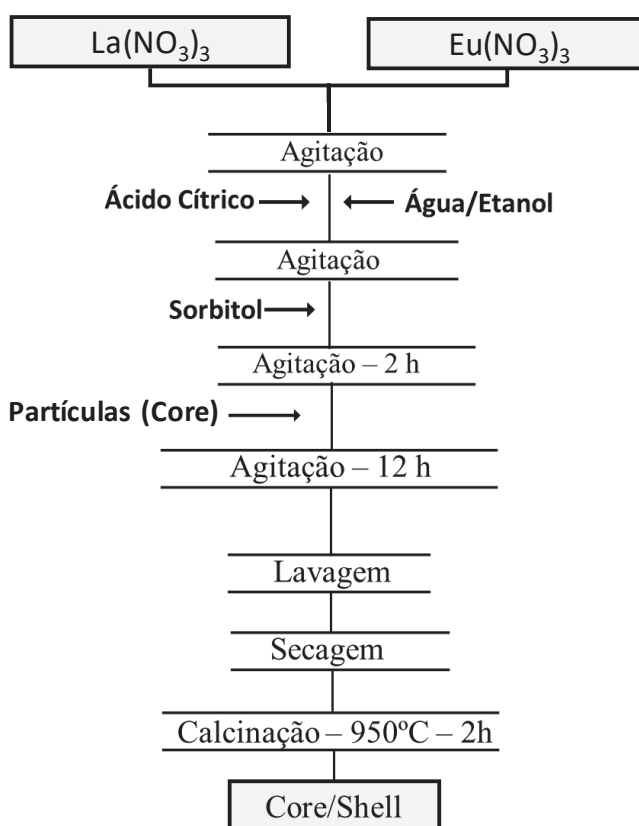
3.3 Core/shell

Nos recobrimentos realizados, para as matrizes obtidas via método Pechini modificado dopadas com Eu^{3+} ou Tb^{3+} , optou-se por estabelecer como concentração padrão 5% em mol de TR, tanto para o *core* quanto para o *shell*, nos casos onde este também foi dopado. Para o caso do *shell* não dopado, utilizou-se o *core* dopado com európio(III), devido as suas características como sonda espectroscópica. Vale ressaltar que ao longo do texto manteve-se a referência ao *shell* como tendo a composição La_2O_3 , apesar dos resultados interpretados a partir das técnicas de caracterização mais à frente discutidas não comprovarem a formação desta fase. No entanto, a menção do óxido de lantânio na nomenclatura das amostras foi mantida pelo fato do cálculo aplicado, para promover o recobrimento ter sido baseado na estequiometria, considerando a formação desta fase óxido. Desta forma, as seguir serão apresentadas as metodologias para obtenção das partículas recobertas.

3.3.1 Recobrimento a 0,75%, 1 e 2% em mol de La_2O_3

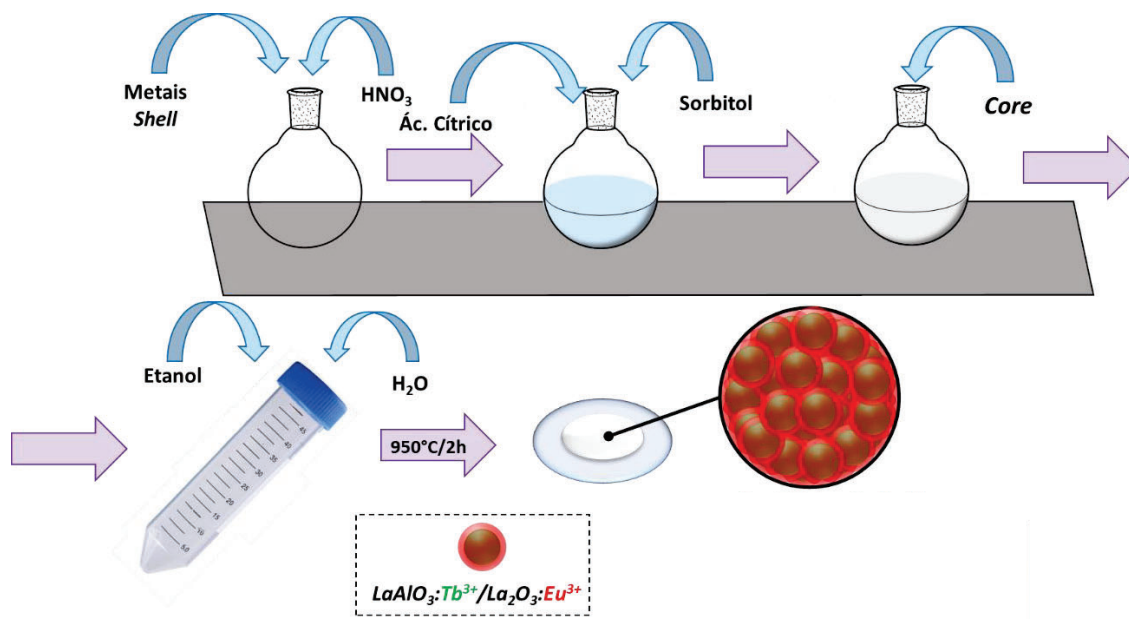
O método empregado para o recobrimento foi semelhante ao método Pechini, descrito para obtenção das partículas, quando comparados aos reagentes de partida.⁷² Os óxidos desejados na formação da camada externa, no caso, óxido de lantânio e óxido de lantânio dopado com európio(III), em quantidades estequiométricas, foram solubilizados em ácido nítrico e posteriormente adicionados 3 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, foi adicionado sorbitol, mantendo-se a solução resultante em agitação por 2 horas. Na sequência foram adicionadas as partículas previamente preparadas (*core*), deixando-se por 12 horas em agitação. A extração das partículas foi feita por centrifugação e posterior calcinação a 950°C por 2 horas em atmosfera dinâmica de ar. Na **Figura 16** tem-se o fluxograma representativo deste procedimento. Um ponto fundamental para a formação das partículas foi o controle do pH do sistema próximo a 5, para evitar solubilização do *core*.

Figura 16. Fluxograma representativo da síntese das partículas *core/shell*.



Fonte: Autoria própria.

Figura 17. Representação esquemática recobrimento com óxido



Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Recobrimento a 5%, 10% e 25% em mol de $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%)

A metodologia empregada para a obtenção de partículas recobertas com $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foi semelhante ao descrito anteriormente para o recobrimento com La_2O_3 (Seção 3.3.1), onde apenas foi incluída a solubilização dos óxidos de európio juntamente com óxido de lantânio (formadores do *shell*). Variou-se a concentração da camada de $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ entre 5% e 25%, sendo que as propriedades consideradas mais adequadas do ponto de vista estrutural e óptico foram observadas para a amostra recoberta com uma camada de 5% em mol de $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%), que resultou no estudo subsequente.

3.3.3 Recobrimento das partículas de $\text{LaO}:\text{Tb}$ com diferentes camadas de $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Com o intuito de verificar a influência do número de camadas de $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nas propriedades espectroscópicas, tanto do Eu^{3+} quanto do Tb^{3+} , este foi variado de 1 a 3. Um número maior de camadas, teve como intuito favorecer uma deposição mais homogênea. Sendo assim, o mesmo procedimento descrito anteriormente foi utilizado, escolhendo-se um percentual de recobrimento de 5% por camada, esta concentração é a menor das sintetizadas, dessa forma após todos os recobrimentos a camada apresentaria concentração de 15 %, um

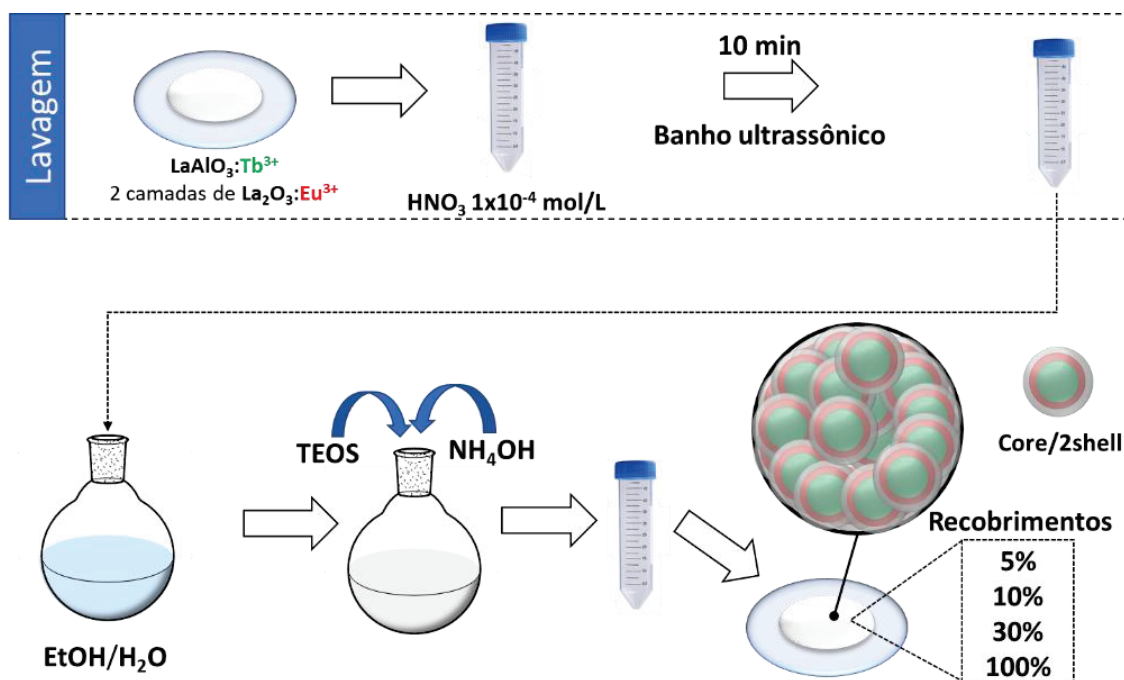
valor intermediário entre as amostras da etapa anterior. O material resultante foi $\text{LaAlO}_3\text{:Tb}^{3+}$ recoberto com até 3 camadas de 5% em mol de $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (5%). De modo a verificar a influência dos tratamentos térmicos realizados em cada etapa de recobrimento com camadas visando deposição de óxidos, uma amostra do luminóforo $\text{LaAlO}_3\text{:Tb}^{3+}$ (5%), utilizado como *core*, foi calcinada três vezes, sequencialmente, reproduzindo as condições do que é feito nas etapas de recobrimento. Assim foram produzidas as amostras denominadas T. T. 1, T. T. 2 e T. T. 3, onde T. T. significa tratamento térmico e o número de vezes que o material foi tratado termicamente.

Para evitar um gasto excessivo de tempo nas variações de parâmetros, para as etapas seguintes, que envolvem a formação dos sistemas híbridos, foram produzidos materiais com número de camadas, percentual de recobrimento e percentual de dopagem fixos. Desta forma, dentre os sistemas até então preparados, a amostra escolhida para as etapas seguintes foi a de $\text{LaAlO}_3\text{:Tb}^{3+}$ (5%) recoberta com duas camadas a 5% em mol de $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (5%). As justificativas para a escolha destes parâmetros estão apresentadas em Resultados e Discussões.

3.3.4 Recobrimento das partículas com SiO_2

A metodologia utilizada para a síntese das partículas recobertas com sílica foi a Stöber. As partículas *core/shell*, ou seja, $\text{LaAlO}_3\text{:Tb}^{3+}$ (5%) recoberta com duas camadas a 5% de $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (5%), foram adicionadas em um tubo de centrífuga contendo HCl diluído (1×10^{-4} mol.L⁻¹), mantidas em agitação ultrassônica por 10 min, com posteriores lavagens com água (2 vezes) e etanol (2 vezes). Esse “ataque” ácido teve como objetivo a “limpeza” da superfície das partículas. Após a lavagem as partículas foram suspensas em água:etanol (v/v 1:1), com posterior adição de TEOS (nas proporções 5, 10, 30 e 100% em massa), o qual foi adicionado lentamente, tendo seu volume final dividido por 9, e a cada 5 min adicionado esse valor. Depois das 9 adições foi adicionado 1 mL de NH_4OH concentrado², essa solução foi então mantida em agitação vigorosa por 6 h. Decorrido o tempo as partículas foram lavadas com $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (1:1) e secas em dessecador. Os recobrimentos com sílica foram de 5, 10, 30 e 100% em massa. A amostra *core/shell-SiO₂* escolhida para as próximas etapas foi a recoberta a 5% com SiO_2 , e passará a ser denominada $\text{LaAlO}_3\text{:Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$.

Figura 18. Representação esquemática recobrimento com SiO₂

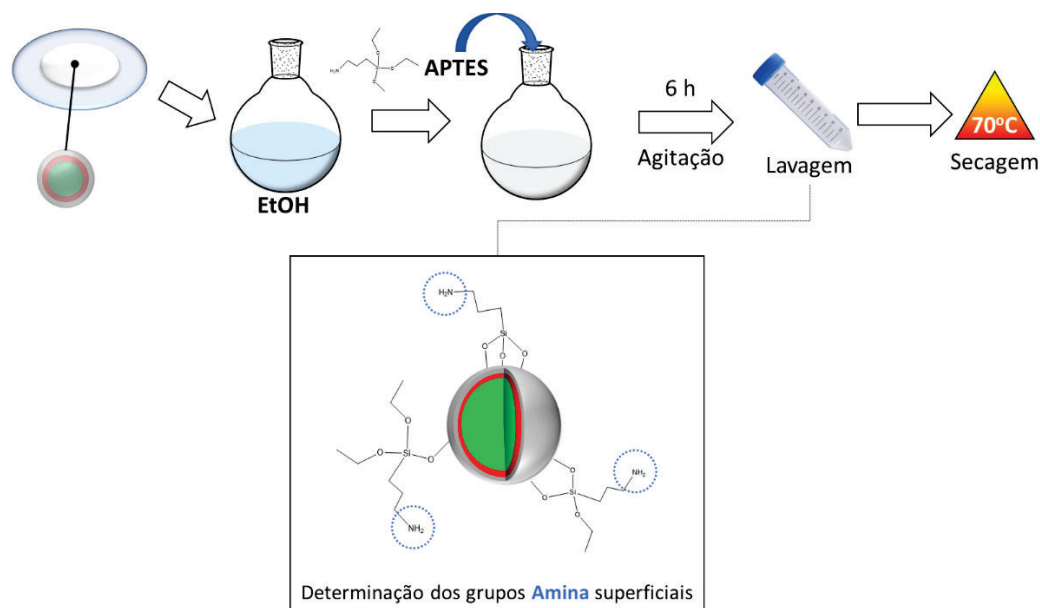


Fonte: Autoria própria.

3.4 Aminofuncionalização, $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

Para a construção do híbrido final é necessário a inclusão de um “intermediário” que propicie a interação entre os componentes inorgânico e orgânico. Para esse sistema optou-se em utilizar o APTES ((3-aminopropil) trietoxisilano), o qual apresenta grupos que podem interagir com a superfície das partículas recobertas resultando em sua aminofuncionalização. Dessa forma as partículas *core/shell-SiO₂*, ou seja, $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$, foram suspensas em etanol, com posterior adição de APTES, as quais foram mantidas em agitação por 6 h; decorrido o tempo foram centrifugadas e lavadas com etanol (3 vezes), secas em estufa a 70°C, resultando no *core/shell* aminofuncionalizado $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Para as etapas posteriores se faz necessário a determinação da concentração de amins primárias, dessa forma utilizou-se o reagente de ninidrina para a estimativa da concentração dos grupos amino, cujo procedimento está descrito a seguir.

Figura 19. Representação esquemática aminofuncionalização

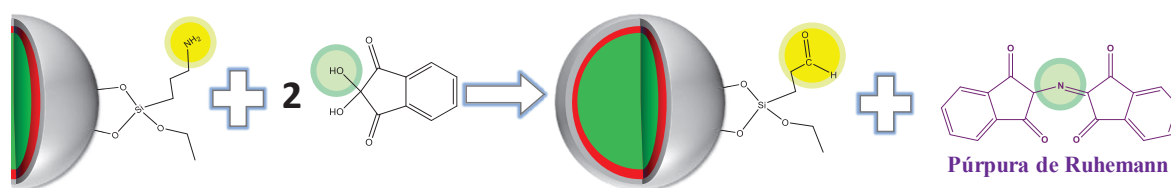


Fonte: Autoria própria.

3.4.1 Quantificação dos grupamentos amino utilizando reagente Ninidrina

Para a estimativa dos grupos amino presentes nas partículas $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, utilizou-se o reagente ninidrina, o qual é usualmente aplicado em bioquímica na determinação quali e quantitativa de amins primárias. O produto resultante da reação entre o grupo amino e a ninidrina apresenta coloração violeta e é denominado púrpura de Ruhemann, cuja reação está ilustrada na **Figura 20**. A absorbância do complexo formado varia com a concentração seguindo a relação de *Lambert-Beer* ($\text{Abs} = \epsilon \cdot l \cdot [\text{X}]$, onde Abs é absorbância, ϵ a absorvidade molar, l o caminho óptico e $[\text{X}]$ a concentração do complexo em mol.L^{-1}). A reação entre duas moléculas de ninidrina e uma amina primária gera o complexo de interesse, o qual teve sua absorbância medida para diferentes concentrações de APTES.

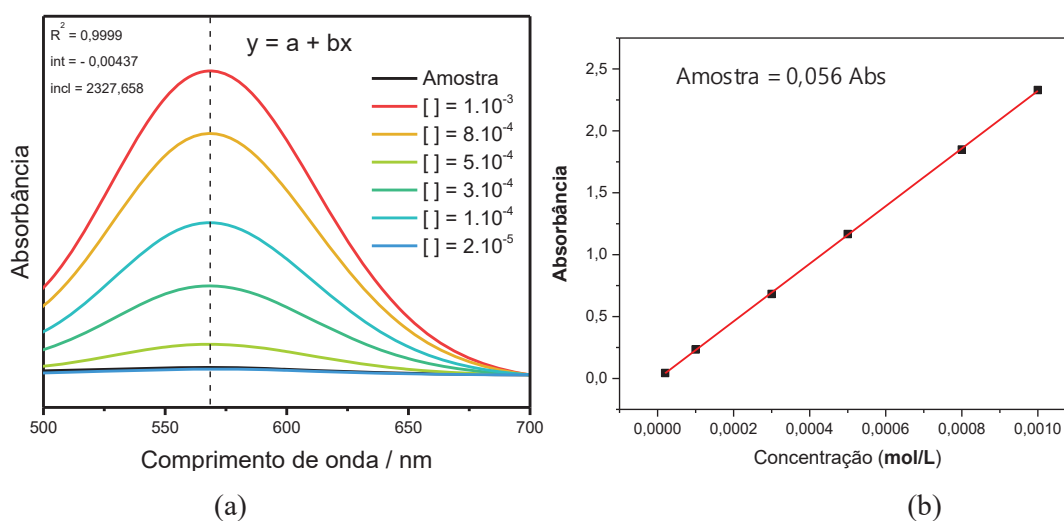
Figura 20. Reação da ninidrina com amina primária presente na superfície das partículas funcionalizadas denominadas $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.



Fonte: Autoria própria.

Em um balão é adicionado APTS resultando em uma solução com a concentração de 1×10^{-3} mol/L, juntamente com 1,00 mL de solução de ninidrina (5% em etanol) e 5 mL de tampão fosfato ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 6,5), mantidas em aquecimento por 1h a 70°C . Decorrido o tempo, a solução teve seu volume completado e foi diluída nas concentrações apresentadas na **Figura 21**. Para o preparo da amostra, para realizar a medida, foi feito um procedimento similar, onde a mesma foi mantida em solução contendo 1 mL de ninidrina e 5 mL de tampão fosfato, aquecida, e após decorrido o tempo as partículas foram lavadas e transferidas para um balão e o volume completado. As absorvâncias de todas as soluções foram medidas utilizando espectrômetro de UV-Vis, **Figura 21 a)**, sendo o máximo de absorção observado em 568,5 nm.

Figura 21. Espectros UV-Vis (a) das soluções padrões de ninidrina reagidas com APTS e da amostra $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ submetida às mesmas condições e (b) curva padrão construída a partir dos máximos de absorbância em função da concentração.



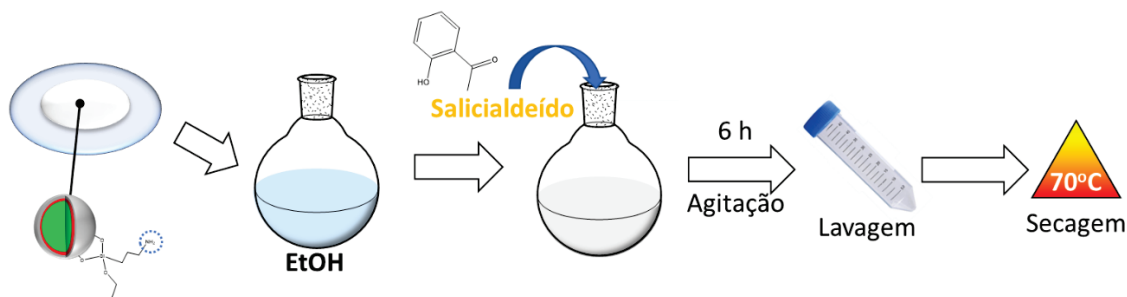
Fonte: Autoria própria.

A partir da extrapolação da curva padrão, **Figura 21 b)**, a concentração de grupos amino presentes na superfície das partículas estimada é de $4,1 \times 10^{-5}$ mol/g; com base nesses resultados prosseguiu-se a etapa de iminofuncionalização, que consiste na formação da base de Schiff.

3.5 Iminofuncionalização, $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$

Após a obtenção das partículas $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, foi realizada a segunda etapa de funcionalização da superfície das partículas, através do processo de iminofuncionalização⁷³. Primeiramente, pesou-se 0,1 g da amostra $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ e suspendeu-se as partículas em 40,0 mL de etanol, em um balão de fundo redondo com agitação magnética. Simultaneamente, foi preparada uma solução de salicilaldeído (razão molar 1:1 com relação aos grupos -NH_2) em 10,0 mL de etanol, deixada em ultrassom por 10 minutos. Após o tempo em ultrassom, a solução de salicilaldeído foi adicionada ao balão de fundo redondo contendo as partículas suspensas. A mistura reacional foi colocada em refluxo com agitação magnética por 10 horas. Após tal procedimento, a mistura foi deixada em repouso por 12 horas, para posteriores centrifugações e lavagens com etanol.

Figura 22. Representação esquemática iminofuncionalização

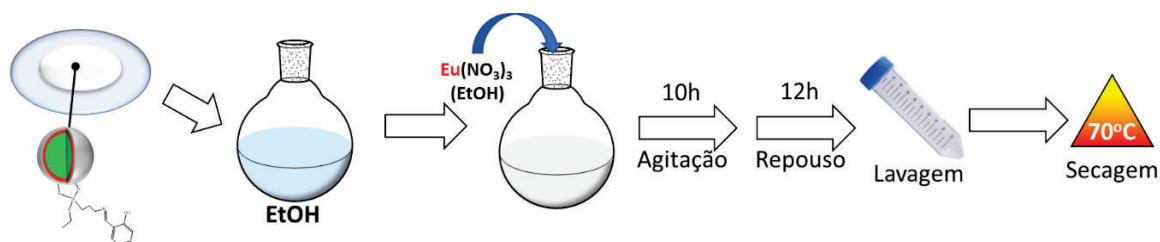


Fonte: Autoria própria.

3.6 Complexação do Eu(III) ao híbrido inorgânico-orgânico ($\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$)

Com o objetivo de complexar o Eu(III) ao ligante do tipo base de Schiff, o qual foi formado na superfície das partículas *core/shell* na etapa anterior, a metodologia descrita a seguir foi aplicada. Para a amostra sintetizada cujo o *core* foi dopado com Tb^{3+} , foi utilizado o íon európio(III), mesmo esse estando dopado em uma camada intermediária La_2O_3 . Primeiramente, foi adicionado $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (em solução etanólica) a um balão de fundo redondo de 50,0 mL, junto com 20,0 mL de etanol; a quantidade de nitrato adicionada foi com base na quantidade de grupos $-\text{NH}_2$, os quais seriam proporcionais à base de Schiff formada na superfície das partículas. Simultaneamente, em um béquer de 50,0 mL, foram adicionados 10,0 mL de etanol e a amostra $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$. Após 10 minutos em ultrassom, a suspensão foi vertida, gota a gota para o balão de fundo redondo contendo a solução de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, lavando-se o béquer com mais 5,00 mL de etanol, para evitar perdas por transferência. A reação foi deixada por 10 horas sob refluxo com a temperatura ajustada em 80°C. Após o tempo estimado, o material foi deixado em repouso durante 12 horas, para posteriores centrifugações e lavagens sucessivas com etanol.

Figura 23. Representação esquemática da etapa de complexação.

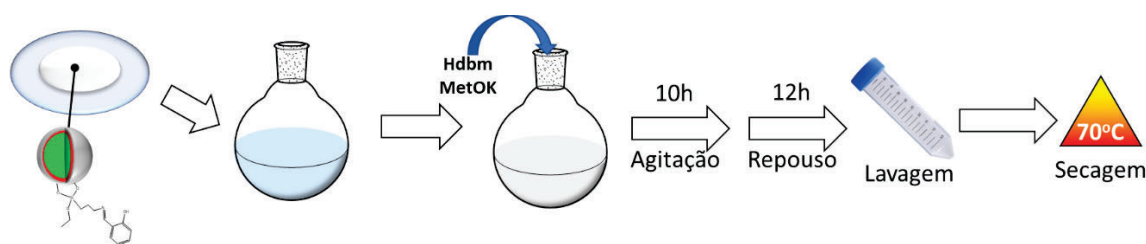


Fonte: Autoria própria.

3.7 Síntese do híbrido inorgânico-orgânico luminescente do tipo *core@shell*, $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$

O ligante utilizado para substituir as moléculas de água, que estariam completando a esfera de coordenação do complexo, foi a β -dicetona dbm. Primeiramente, pesou-se o híbrido ($\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Sal})]$) e transferiu-o para um balão de fundo redondo com mais 20,0 mL de etanol. Simultaneamente, foi adicionado em um béquer de 50,0 mL, Hdbm (3,5 mols para cada mol de NH_2) em 10,00 mL de etanol e metóxido de potássio (relação molar 1:1 com relação a dbm). Esta solução foi deixada em ultrassom por 10 minutos e em seguida juntou-se, gota a gota, com a suspensão contendo o material precursor, lavando-se o béquer com mais 5,00 mL de etanol. A reação foi deixada por 10 horas sob refluxo, com a temperatura ajustada para 80°C. Após o tempo percorrido, o material foi deixado em repouso por 12 horas, para posteriores centrifugações e lavagens com etanol.

Figura 24. Representação esquemática da etapa de substituição (moléculas de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{dbm}$)



Fonte: Autoria própria.

Com o intuito de facilitar a leitura, a nomenclatura das amostras sintetizadas foi padronizada, no decorrer do texto, de acordo com o apresentado nas **Tabela 5** e **6**. Na Tabela 5 estão resumidas as amostras contendo a componente inorgânica e na **Tabela 6** as amostras após a inclusão da componente orgânica.

Tabela 5. Amostras sintetizadas e forma como serão nomeadas no texto, referente a etapa inorgânica.

<i>Etapa do trabalho</i>	<i>Amostra</i>	<i>Percentual de dopagem</i>	<i>Nomenclatura no texto</i>	<i>Método de Preparo**</i>
1ª Etapa (CORE)	LaAlO ₃	0	LAO	Pechini
	LaAlO ₃ :Eu ³⁺	1, 3, 5, 7, 9 10 e 11	LAO:Eu_n*	Pechini
	LaAlO ₃ :Tb ³⁺	1, 3, 5, 7 e 9	LAO:Tb_n*	Pechini
2ª Etapa (SHELL)	LaAlO ₃ :Eu ³⁺	<i>Core e Shell</i> 5%	LAO:Eu_n@_nLa**	Recobrimento com La₂O₃
	LaAlO ₃ :Tb ³⁺	<i>Core e Shell</i> 5%	LAO:Tb_n@_nLa:Eu**	Recobrimento com La₂O₃:Eu³⁺
2ª Etapa (Camadas)	LaAlO ₃ :Tb ³⁺	<i>Core e Shell</i> 5%	LAO:Tb_n@_sLa:Eu_{nc}***	Recobrimento com La₂O₃:Eu³⁺
3ª Etapa (SHELL)	LaAlO ₃ :Tb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺	<i>Core e Shell</i> dopados com Eu e Tb a 5%	LAO:Tb_n@_sLa:Eu₂@_nSi	Recobrimento com SiO₂

*O subscrito indica o percentual de dopagem; ** O termo antes do @ indica o *core*, o que está dentro e o termo após refere-se ao *shell*, o termo *n* indica o percentual de recobrimento em mol. ***O termo *nc* representa o número de camadas

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6. Amostras sintetizadas e forma como serão nomeadas no texto, referente a etapa orgânica.

<i>Etapa do trabalho</i>	<i>Amostra</i>	<i>Nomenclatura no texto*</i>
Funcionalização (Amino)	LaAlO ₃ @La ₂ O ₃ @La ₂ O ₃ @SiO ₂ -NH ₂	core/shell-NH ₂
Funcionalização (Imino)	LaAlO ₃ @La ₂ O ₃ @La ₂ O ₃ @SiO ₂ -N=C	core/shell-C=N
Complexação	LaAlO ₃ @La ₂ O ₃ @La ₂ O ₃ @SiO ₂ -C=N-Eu	core/shell-C=N-Eu ³⁺
Substituição de H ₂ O por dbm	LaAlO ₃ @La ₂ O ₃ @La ₂ O ₃ @SiO ₂ -C=N-Eu ³⁺ (dbm)	core/shell-C=N-Eu ³⁺ (dbm)

*a nomenclatura será a forma mais simplificada possível, visto que para o *core/shell* nessas etapas foi utilizado um padrão composto por LaAlO₃:Tb³⁺(5%) recoberto com duas camadas a 5% de La₂O₃:Eu³⁺(5%) recobertos com uma camada a 5% de SiO₂. Sendo assim, essa parte da nomenclatura será substituída por *core/shell*.

Fonte: Autoria própria.

3.8 Caracterização

3.8.1 Análise Térmica

O precursor da matriz aluminato de lantânio, obtido pelo método Pechini, teve suas características térmicas investigadas por essa técnica, utilizando o equipamento TA Instruments, modelo SQ600, que opera medidas simultâneas de análise termogravimétrica (TGA, *Thermogravimetric Analysis*) e análise térmica diferencial (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*). As curvas termogravimétricas foram medidas através da pesagem de aproximadamente 15,0 mg das amostras e transferidas para um cadinho de platina sendo tratadas até 1000°C com rampa de aquecimento de 10°C/minuto sob fluxo de ar atmosférico. Equipamento sob responsabilidade do Prof. Dr. Sílvio Rainho Teixeira, disponível no Laboratório de Materiais Cerâmicos, pertencente ao Departamento de Física, Campus de Presidente Prudente.

3.8.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras produzidas foram obtidos pelo método do pó, utilizando difratômetro de raios X SHIMADZU, modelo XDR-6000, com radiação Cu K $_{\alpha 1}$ ($\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$), gerada com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com mecanismo de medida θ - 2θ (varredura contínua). Intervalos de ângulos 2θ de 10° a 80°, com fendas de divergência de 1,0° e de recepção de 1,0°, com velocidade de varredura de 2°/min, passo de 0,02° e tempo de integração de 0,60 s, em temperatura ambiente, porta amostra contendo alumina. Para as amostras obtidas a caracterização por difração de Raios X foi realizada em um difratômetro de raios X modelo XRD-600 Shimadzu disponível no Laboratório de Pesquisa Coordenado pelo Prof. Sílvio Rainho Teixeira, do Departamento Física da FCT-UNESP.

3.8.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV (FTIR)

Espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos para as amostras *core* utilizando um espectrômetro SHIMADZU, modelo AR-Infinitiy, entre a região de 400 – 4000 cm $^{-1}$. O número de varreduras foi de 120 e resolução de 4,0. Utilizando um almofariz de ágata as amostras foram diluídas em KBr, o qual foi previamente seco em estufa à 120 °C por 24

horas, posteriormente colocadas em um pastilhador e submetidas a pressão de 6 toneladas durante 5 minutos, por uma prensa hidráulica. Equipamento multiusuário disponíveis na Central de Laboratórios Didáticos, do Departamento de Química e Bioquímica da FCT– UNESP. Para a análise das amostras relativas às etapas de recobrimento, até a formação do híbrido, utilizou-se o espectrômetro PerkinElmer modelo Frontier 93430, sob responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo José Nassar (UNIFRAN).

3.8.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (EF)

Os espectros das amostras dopadas com Eu^{3+} foram obtidos no espectrofluorímetro *Fluorolog* HORIBA JOBIN YVON, modelo *FL3-222*, lâmpada de xenônio contínua, *ozone free*, equipado com uma fotomultiplicadora HAMAMATSU, modelo R928, para detecção do sinal. A maioria dos espectros foram realizados no equipamento disponível no Laboratório de Espectroscopia de Luminescência, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro, docente do Departamento de Química Geral e Inorgânica, do IQ/UNESP, Araraquara. As medidas foram realizadas em modo *front face*, ângulo de $22,4^\circ$ em relação ao feixe de excitação. Todos os espectros foram corrigidos durante as medidas pelo equipamento. Alguns espectros de fotoluminescência foram obtidos em um espectrômetro PerkinElmer modelo: LS55, número de série: 80802, disponível no Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores (LLuMeS) sob responsabilidade dos Professores Ana Maria Pires e Sergio Antônio Marques de Lima, do Departamento de Química e Bioquímica, UNESP, Presidente Prudente. Já os espectros dos sistemas *core/shell* e do híbrido foram obtidos em um espectrofluorímetro da marca **Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3**, sob responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo José Nassar (UNIFRAN), com uma lâmpada de Xe contínua (450 W) para excitação, monocromador duplo tanto na excitação como emissão e uma fotomultiplicadora R 928 Hamatsu. A emissão foi coletada em 90° a partir do feixe de excitação. As curvas de decaimento foram medidas utilizando-se um acessório *phosphorimeter* equipado com uma lâmpada de Xe (5 J / Pulse).

3.8.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura CARLS ZEISS, modelo *EVO LS15*. Selecionou-se o detector de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (ERE), 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 três minutos. Pipetou-se uma gota desta suspensão e depositou-a em uma lâminula de vidro previamente fixada com fita condutora dupla face de carbono no *Stub* (suporte de amostras). Por fim, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro utilizando o *Sputtering* da marca QUORUM, modelo Q 150R ES. As imagens foram feitas com aumento de 5.000, e 25.000 vezes. Estes equipamentos estão disponíveis no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da FCT – UNESP, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Neri Alves, docente do Departamento de Física da FCT-UNESP.

3.8.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

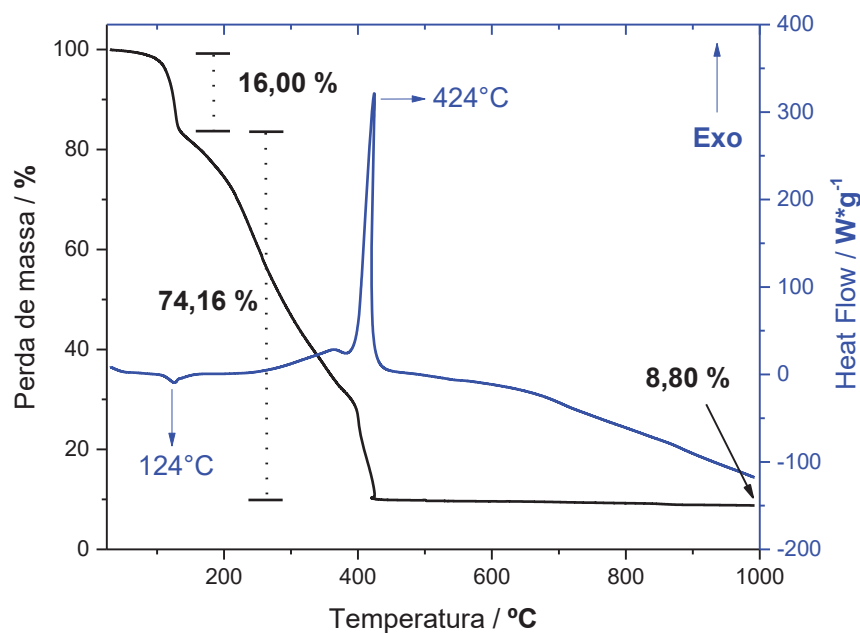
A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada utilizando um microscópio Phillips CM 200, operando a 200kV (sendo que para a amostra recoberta com duas camadas de óxido de lantânio dopado com Eu^{3+} foi utilizado 160kV), filamento de LaB_6 . O preparo das amostra foi realizado em grades de cobre (TED PELLA, ultrathin C type A, 400 mesh), a amostra foi suspensa em álcool isopropílico e foi mantida em banho de ultrassom por 10 minutos para sua redispersão. Gotejou-se 1 μL na grade de cobre, e posteriormente seco a temperatura ambiente.

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise Térmica

Análise térmica é um conjunto de técnicas que auxiliam na compreensão dos eventos térmicos manifestados por cada composto, a partir da variação na temperatura, o que resulta na compreensão de fatores envolvendo tratamentos térmicos, principalmente relacionados aos precursores. Neste contexto, foram investigados os eventos térmicos relativos à resina polimérica, obtida via método Pechini modificado contendo os cátions Al^{3+} , Eu^{3+} e La^{3+} , **Figura 25**, no intervalo de temperatura entre 25 °C a 1000 °C, já que temperaturas superiores não são necessárias, uma vez que, segundo dados da literatura, os eventos envolvendo a matriz de aluminato de lantânio sintetizada via método Pechini (utilizando etilenoglicol) ocorrem por volta de 800 °C.¹⁷

Figura 25. Curvas de TGA-DSC para a resina polimérica contendo os cátions Al^{3+} , Eu^{3+} e La^{3+} , obtida via método Pechini modificado.



Fonte: Autoria própria.

A partir da análise das curvas, observadas na **Figura 25**, são verificados dois eventos térmicos principais em 124 e 424 °C. O primeiro é relativo à saída de moléculas de água presentes na superfície dos precursores, tendo perda de massa de 16%, sendo este um processo endotérmico, ou seja, ocorre a absorção de energia. O segundo evento, em 424 °C, é

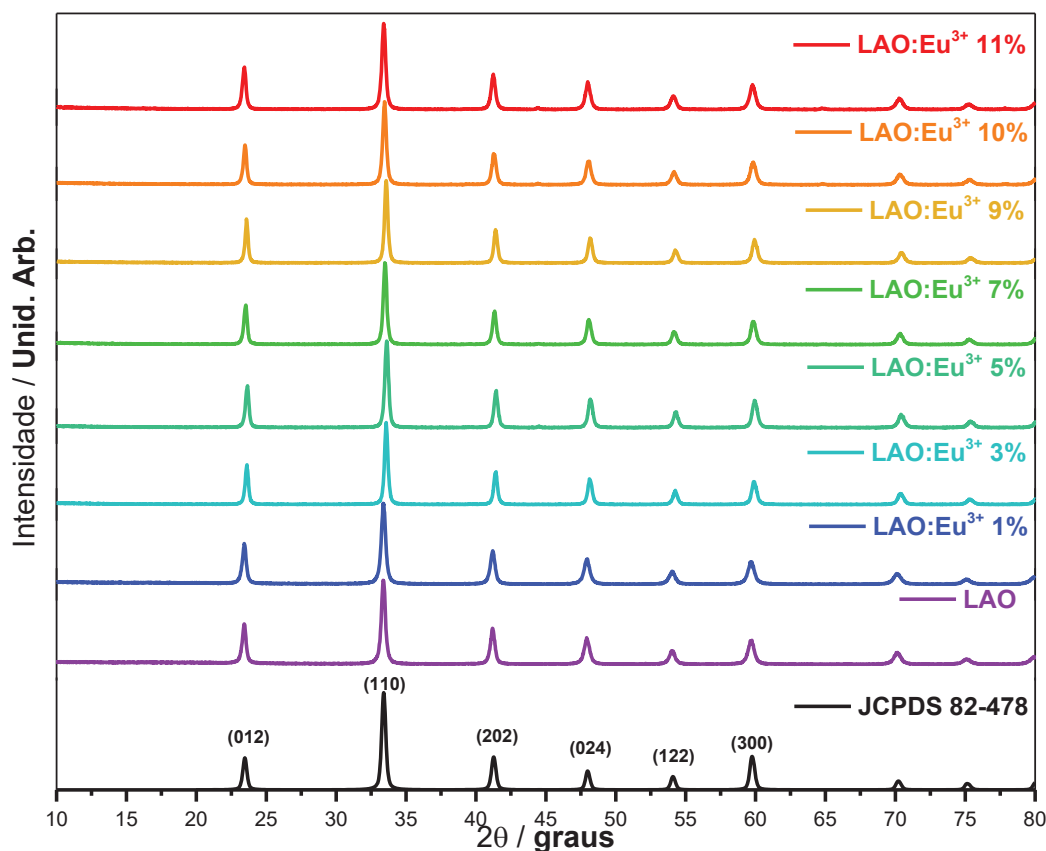
caracterizado pela saída de compostos orgânicos, provenientes dos precursores utilizados, ácido cítrico e sorbitol, com 74,16% de perda de massa. A massa residual é de 8,8% e essa massa é proveniente da fase $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$.¹⁷ Acima de 700 °C não são verificados outros eventos, indicando que após essa temperatura a fase é formada. Como este estudo térmico foi realizado após a síntese de algumas amostras, no início do desenvolvimento deste trabalho, onde havia sido utilizada a temperatura de 900 °C para o tratamento térmico, optou-se por manter esta temperatura como procedimento padrão para garantir a formação da fase. Soma-se o fato de que dados de difração de raios X, os quais estão discutidos a seguir, confirmaram a formação da fase nesta temperatura escolhida, justificando sua manutenção.

4.2 Difração de raios X (DRX)

4.2.1 DRX – “Core”

A difração de raios X foi realizada para as amostras relativas ao *core*, obtidas via método Pechini modificado, onde variou-se a concentração de dopagem entre 1 e 11% para o caso do európio, e 1 e 9 % para o térbio, e investigou-se a influência da alteração deste parâmetro na estrutura da matriz. A **Figura 26** apresenta os difratogramas referentes as amostras **LAO:Eu_n**.

Figura 26. Difratomogramas de raios X das amostras **LAO:Eu_n**, juntamente com a ficha JCPDS 82-478, no intervalo de 10 a 80 graus.

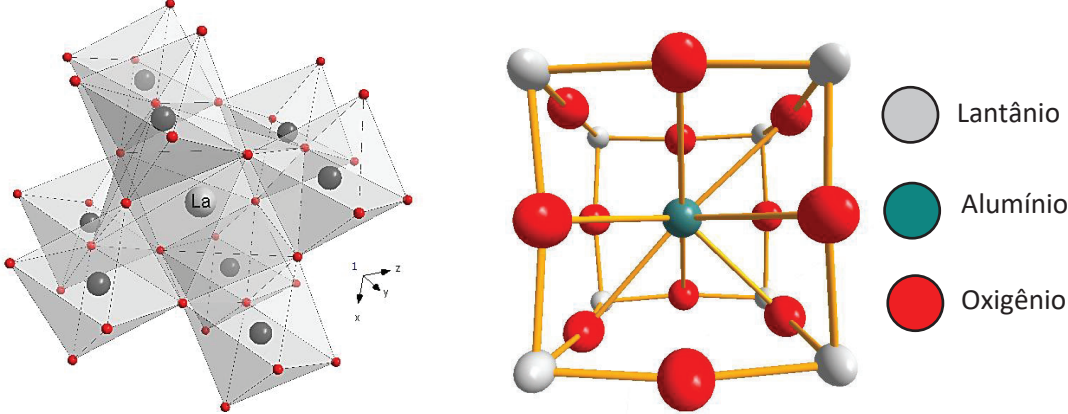


Fonte: Autoria própria.

Os difratogramas, **Figura 26**, de todas as amostras sintetizadas, dopadas ou não com **Eu³⁺**, obtidas via método Pechini foram indexados segundo a ficha JCPDS 82-478, referente à fase **LaAlO₃**, a qual apresenta simetria romboédrica, grupo espacial R-3c. Verifica-se que, ao se dopar o material com **Eu³⁺** na concentração de 11% (maior dopagem), não é observada alteração na fase, apenas deslocamentos nos planos ocasionados pela influência do íon dopante, devido ao seu tamanho. Com base nisso, investigou-se a influência da concentração sob os planos (***h k l***) utilizando-se o *software Diamond* versão 4.5.2, o qual permite isolar determinada componente do sistema, assim como verificar as distâncias interplanares dos átomos pertencentes à estrutura em questão. Para tal foi necessária a aquisição do arquivo *.cif* pelo site <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/index.xhtml>, a partir da pesquisa do ICSD Number 074494, característico da fase **LaAlO₃** para geração das estruturas, **Figura 27**. Assim, foi possível avaliar a influência das diferentes dopagens nos planos característicos das ligações La-O, sendo

que os planos (0 1 2) e (1 1 0) serão utilizados como padrão na investigação de deslocamento nos mesmos, ocasionados pela substituição dos íons La^{3+} por Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

Figura 27. Estrutura obtida para a fase LaAlO_3 (LAO) utilizando o *software Diamond 4.1.3*; no centro tem-se o átomo de lantânio e as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.



Fonte: Autoria própria.

O LAO apresenta o átomo de lantânio em um sítio com centro de inversão, e essa característica proporciona um estudo interessante para a matriz, quando dopada com európio, visto que a presença do mesmo influi certa especificidade, que será melhor descrita na parte relativa à fotoluminescência. Com os difratogramas das amostras sintetizadas foi explorado o efeito da dopagem nos deslocamentos dos planos hkl , os dados estão apresentados na **Tabela 7**.

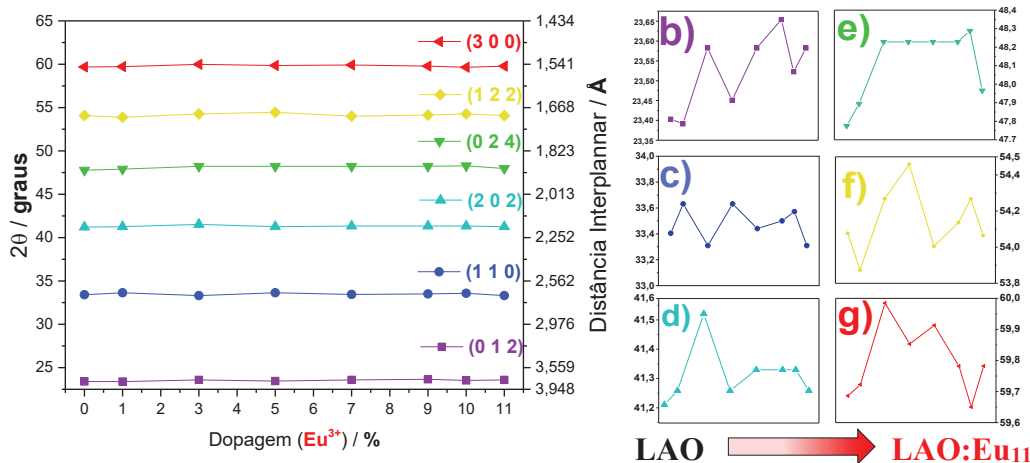
Tabela 7. Posições dos planos $h k l$ para as amostras sintetizadas, juntamente com o padrão (82-478)

		Plano hkl					
		(0 1 2)	(1 1 0)	(2 0 2)	(0 2 4)	(1 2 2)	(3 0 0)
Padrão	JCPDS 82-478	23,39	33,36	41,25	47,96	54,13	59,85
Dopagem	0	23,40	33,40	41,21	47,77	54,07	59,68
	1	23,39	33,63	41,25	47,89	53,87	59,72
	3	23,58	33,30	41,52	48,22	54,26	59,98
	5	23,45	33,63	41,25	48,22	54,45	59,85
	7	23,58	33,44	41,33	48,22	54,00	59,91
	9	23,65	33,50	41,33	48,22	54,13	59,78
	10	23,52	33,57	41,33	48,28	54,26	59,65
	11	23,58	33,30	41,25	47,96	54,06	59,78
Δd^*		0,17	0,23	0,31	0,51	0,38	0,22

*Os deslocamentos dos picos foram calculados utilizando o material nominalmente puro (sem dopagem) como d_0 (padrão)

Fonte: Autoria própria.

Figura 28. Variação dos planos com a concentração de dopante a), apenas o plano (0 1 2) de 23,35 a 23,65 b), apenas o plano (1 1 0) de 33 a 34 c), apenas o plano (2 0 2) de 41 a 41,6 d), apenas o plano (0 2 4) de 47,7 a 48,4 e), apenas o plano (1 2 2) de 53,8 a 54,5 f), apenas o plano (3 0 0) de 59,6 a 60,0 g).



Fonte: Autoria própria.

A partir de dados teóricos⁷⁴ é possível estimar as distâncias interplanares ao se incorporar diferentes dopantes à rede, sendo nesse caso átomos menores os quais resultam na diminuição da distância entre os átomos Ln e O. Para calcular estes valores utilizou-se os raios iônicos obtidos por Shannon⁷⁵ para óxidos, sendo que foi considerado o mesmo número de coordenação para todos os cátions, número de coordenação **9**, pois para o térbio e európio não consta raio iônico com número de coordenação **12** no estudo mencionado: **La**³⁺= 1,216 Å, **Eu**³⁺= 1,120 Å, **Tb**³⁺= 1,095 Å. Na comparação entre o térbio, com ambos os números de oxidação, utilizou-se os raios para NC **8**, dessa forma o **Tb**³⁺= 1,040 Å e o **Tb**⁴⁺= 0,88 Å. A peroviskita apresenta fórmula ABO₃ (sendo **A** = La³⁺, Eu³⁺, **Tb**³⁺; **B** = Al³⁺).

A inclusão de átomos menores resulta na diminuição das distâncias entre os átomos metálicos e o oxigênio, sendo um efeito da substituição em **A** de lantânio(III) por európio(III), que é menor. O fato de as distâncias tenderem a diminuir leva à variações de 2θ nos difratogramas.

A partir da **Tabela 7** e **Figura 28** nota-se que para o plano (0 1 2) há maior deslocamento para valores de 2θ maiores, consequentemente menores distâncias interplanares, indicando a substituição do La por Eu; o maior deslocamento observado refere-se ao plano (0 2 4) o qual provavelmente está relacionado à distância de ligação entre o lantânio (ou európio) e oxigênio, assim como para o plano (0 1 2) e o plano (0 2 4) que apresentam aumento de 2θ . Devido ao íon európio(III) ser maior que o térbio(III) espera-se que ao se dopar com o mesmo

observaremos maiores deslocamentos uma vez que o térbio será menor e reduzirá a distância de ligação entre ele e o oxigênio. Estes resultados estão discutidos mais a frente e irão corroborar com os dados teóricos apresentados aqui.

O tamanho de cristalito para a matriz pura e dopada com európio foi calculado aplicando a equação de Scherrer apresentada a seguir:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: d_{hkl} é o tamanho médio de cristalito, K é uma constante que depende da forma das partículas (sendo que para **esferas** equivale a **0,9**), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, no caso foi utilizado um filamento de cobre e esse comprimento de onda equivale a 1,5406 Å, θ é o ângulo de difração e β (2θ) ou também *Full Width at Half Maximum* (**FWHM**) que corresponde à largura a meia altura dos picos de difração; para a determinação do **FWHM** é desconsiderado o alargamento instrumental. A correção do alargamento de pico ocasionado pelo equipamento foi realizada utilizando a fórmula de Warren:

$$\beta = (b_{obs}^2 - b^2)^{1/2} \quad \text{Equação 6}$$

Onde β é o verdadeiro valor da largura do pico, b_{obs} é a largura a meia altura obtida pela medida e b é um padrão (SiO_2), vale ressaltar que foi utilizado um valor padrão o qual não é referente ao equipamento. Com base nisso os valores obtidos para o **LAO** serão apresentados nas tabelas a seguir, e na **Figura 29**, está apresentada a relação entre tamanho de cristalito (calculados utilizando a equação de **Scherrer**) e a variação na dopagem. As tabelas com os dados referentes às demais amostras dopadas com Eu^{3+} estão nos Apêndices (**Tabela A1 a A14**).

Tabela 8. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos *hkl* extraídos do difratograma de raios X do **LAO**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase **LaAlO₃**, na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2θ (°)	d _{hkl} (Å)	FWHM (°)	I (u. a.)	I/I ₀ (%)	d _{hkl} / Å	I	h k l
23,42	3,79	0,31	1764	48,2	3,791	642	012
33,36	2,68	0,34	3666	100	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	104
41,18	2,19	0,37	1574	42,9	2,189	397	202
					2,185	327	006
47,92	1,90	0,45	1162	31,7	1,895	408	024
53,98	1,70	0,46	586	15,9	1,696	152	122
					1,694	150	116
59,74	1,55	0,51	1046	28,5	1,548	296	300
					1,548	296	214
					1,546	201	018
70,16	1,34	0,55	516	14,1	1,341	111	220
					1,339	115	208

*Largura à meia altura

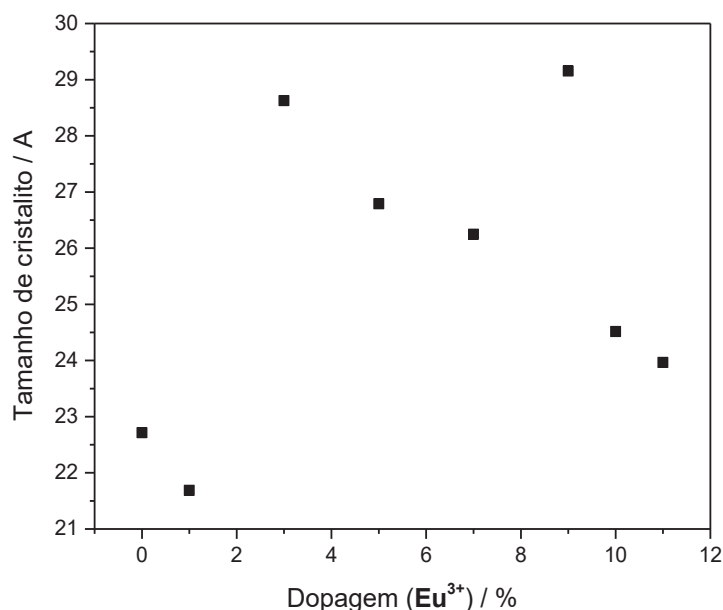
Fonte: Autoria própria.

Tabela 9. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

<i>h k l</i>	Área	FWHM (°)	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	1083	0,308	23,42	29,80
1 1 0	1793	0,342	33,36	26,70
2 0 2	768	0,373	41,18	24,68
0 2 4	668	0,453	47,92	20,24
1 2 2	345	0,456	53,98	20,58
3 0 0	687	0,507	59,74	18,84
2 2 0	365	0,553	70,16	18,16
Tamanho médio de Cristalito				22,71

Fonte: Autoria própria.

Figura 29. Distribuição do tamanho médio de cristalito com a variação da dopagem com európio



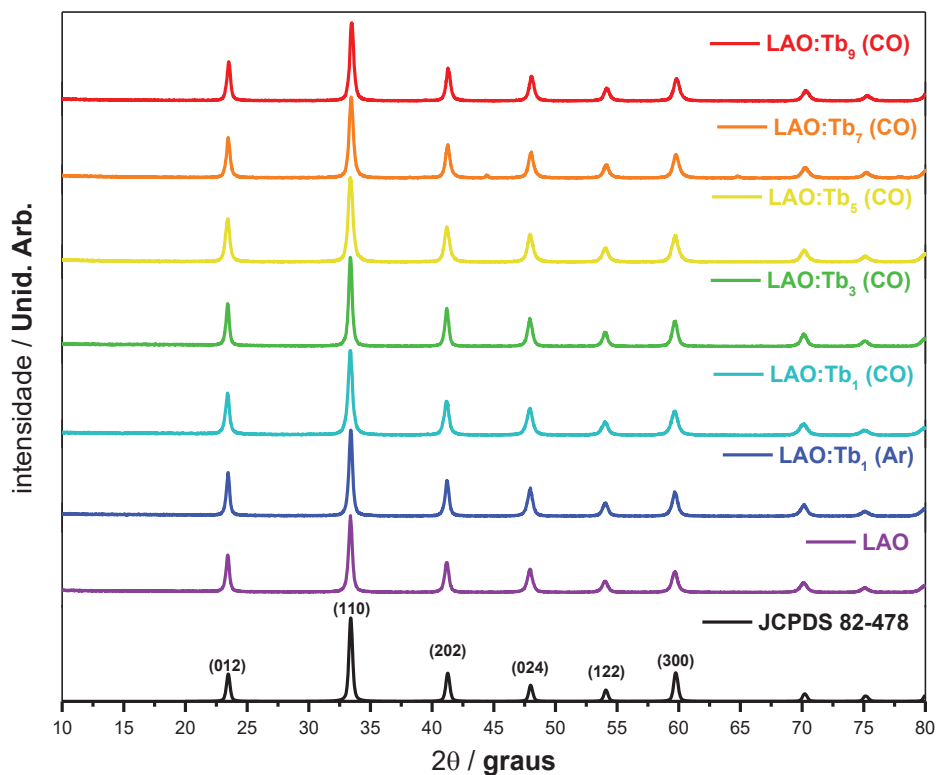
Fonte: Autoria própria.

De maneira geral verifica-se uma diminuição do tamanho de cristalito com o aumento da dopagem, **Figura 29**; isso pode ser devido à diminuição da cristalinidade do material ocasionada pela incorporação do dopante, sendo a largura à meia altura inversamente proporcional a cristalização, ou seja, quanto maior a largura do pico menor a cristalinidade do material, e a mesma é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito apresentado na equação de **Scherrer**. Dessa maneira podemos inferir que a incorporação de impurezas ao sistema (**LAO**) resulta na diminuição da nucleação e da taxa de crescimento das nanopartículas.⁷⁶

Os mesmos tratamentos de dados descritos anteriormente para o **LAO:Eu_n** foram realizados para as amostras **LAO:Tb_n**, utilizando-se a mesma ficha JCPDS (**82-478**), pois se trata da mesma matriz. Na **Figura 30** tem-se os difratogramas de todas amostras sintetizadas.

Figura 30. Difrátogramas de raios X das amostras LAO:Tb_n, juntamente com a ficha JCPDS 82-478, no intervalo de 10 a 80 graus.

Fonte: Autoria própria.



Para todas as dopagens verifica-se formação da fase de interesse LaAlO_3 , indexada juntamente com a ficha JCPDS **82-478**. Observa-se deslocamento para a direita nos planos, à medida que a concentração de térbio aumenta, fato esse constatado na **Figura 31** juntamente com a **Tabela 10** que apresentam os valores de 2θ encontrados para alguns planos (hkl). A incorporação de íons de menor tamanho resulta em maior deformação da rede do que observado para as amostras contendo Eu^{3+} na mesma concentração, devido à diferença nos tamanhos. Comparando-se as duas metodologias de síntese: sob atmosfera redutora (CO) e atmosfera de ar (Ar), verifica-se pequenos deslocamentos nos planos conforme representado na **Tabela 10**.

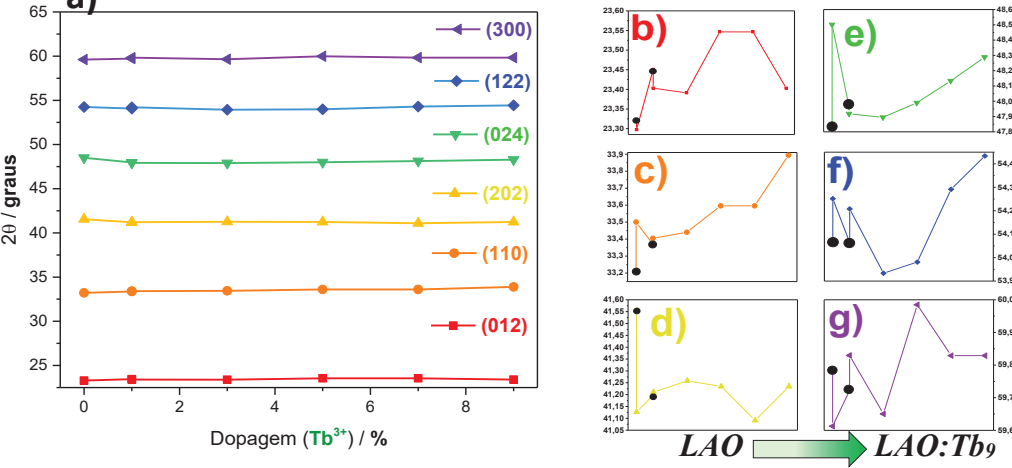
Tabela 10. Posição dos picos em diferentes planos relacionados às amostras sintetizadas (LAO:**Tb_n**)

Padrã o	JCPDS 82-478	Plano hkl					
		(0 1 2)	(1 1 0)	(2 0 2)	(0 2 4)	(1 2 2)	(3 0 0)
		23,39	33,36	41,25	47,96	54,14	59,85
Dopagem	0 (Ar)	23,31	33,50	41,12	47,83	54,06	59,78
	0 (CO)	23,29	33,21	41,55	48,50	54,25	59,61
	1 (Ar)	23,45	33,36	41,20	47,96	54,06	59,72
	1 (CO)	23,40	33,40	41,21	47,91	54,20	59,83
	3 (CO)	23,39	33,44	41,25	47,89	53,93	59,65
	5 (CO)	23,56	33,59	41,23	47,98	53,98	59,98
	7 (CO)	23,54	33,59	41,09	48,13	54,29	59,82
	9 (CO)	23,40	33,89	41,23	48,28	54,43	59,82
Variação		0,23	0,53	0,17	0,45	0,50	0,33

Os valores apresentados nessa tabela foram obtidos utilizando o *software* Origin.

Fonte: Autoria própria.

Figura 31. Variação dos planos atômicos das amostras em função da concentração de **Tb³⁺** como dopante: a) todas as amostras sintetizadas utilizando atmosfera redutora, b) apenas o plano (0 1 2) de 23,3 a 23,6, c) apenas o plano (1 1 0) de 33,2 a 33,9, d) apenas o plano (2 0 2) de 41,05 a 41,6, e) apenas o plano (0 2 4) de 47,8 a 48,6, f) apenas o plano (1 2 2) de 53,9 a 54,4, g) apenas o plano (3 0 0) de 59,6 a 60,0.



Fonte: Autoria própria.

Diferentemente da matriz dopada com **Eu³⁺**, a dopagem com **Tb³⁺** resulta em maiores deformações ocasionadas pela incorporação do mesmo. Os valores de deslocamento superiores aos encontrados para as amostras anteriores apresentadas se devem ao menor raio iônico desse íon na matriz, o qual resulta em maiores deslocamentos dos planos *h k l*.

Com relação às matrizes contendo térbio 1%, obtidas utilizando tratamentos térmicos com fluxo de gases distintos, observa-se um maior deslocamento para maiores 2θ (consequentemente diminuição na distância interplanar), para o material sintetizado sob atmosfera oxidante, ou seja, onde há maior presença de Tb^{4+} ; isso se deve ao tamanho desse íon ser menor do que o Tb^{3+} (conforme a análise comparativa dos planos (0 1 2) e (0 2 4))

A partir dos difratogramas de raios x, todas as amostras dopadas com Tb^{3+} sintetizadas, também foram determinados os tamanhos de cristalito médio utilizando a equação de **Scherrer**, descrita anteriormente, **Tabelas 11 e 12** (para o $LaAlO_3$ obtido sob atmosfera redutora); as tabelas para a matriz dopada com térbio com diferentes concentrações estão nos apêndices, e os resultados resumidos no gráfico da **Figura 32**.

Tabela 11. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO (CO)**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase $LaAlO_3$; na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2θ (°)	d_{hkl} (Å)	FWHM (°)	I (u. a.)	I/I ₀ %	d_{hkl} (Å)	I	$h k l$
23,46	3,79	0,30	1952	49,1	3,7906	642	0 1 2
33,42	2,68	0,32	3970	100	2,6824	999	1 1 0
					2,6824	999	1 0 4
41,26	2,19	0,35	1592	40,1	2,1896	397	2 0 2
					2,1852	327	0 0 6
47,92	1,90	0,42	1204	30,3	1,8953	408	0 2 4
54,08	1,69	0,46	628	15,8	1,6962	152	1 2 2
59,7	1,55	0,49	1098	27,6	1,6942	150	1 1 6
					1,5479	296	3 0 0
					1,5479	296	2 1 4
					1,5456	201	0 1 8
70,24	1,34	0,53	542	13,6	1,3412	111	2 2 0
					1,3392	115	2 0 8

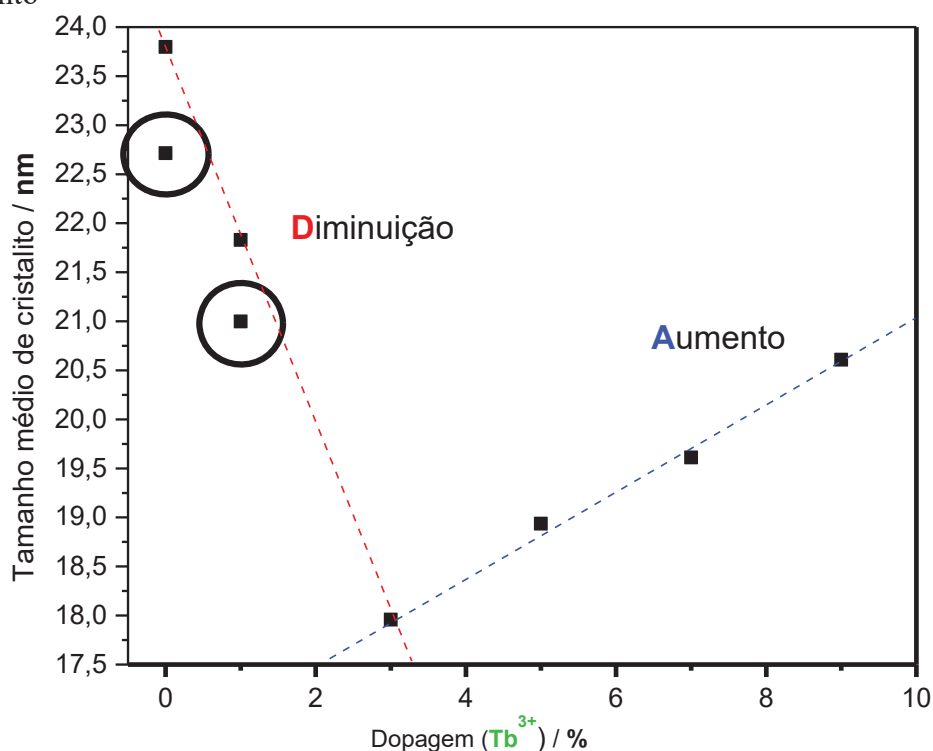
Fonte: Autoria própria.

Tabela 12. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO (CO)** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

<i>h k l</i>	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	980,94	0,2995	23,46	30,89
1 1 0	1840,26	0,3239	33,42	28,58
2 0 2	764,24	0,3546	41,26	26,19
0 2 4	682,5	0,4175	47,94	22,19
1 2 2	367,56	0,4645	54,08	20,19
3 0 0	683,62	0,4874	59,7	19,67
2 2 0	365,38	0,5343	70,24	18,87
Tamanho médio de Cristalito				23,80

Fonte: Autoria própria.

Figura 32. Distribuição do tamanho médio de cristalito com a variação da dopagem com térbio(III) calcinadas sob atmosfera redutora, destacando com círculo as obtidas sob atmosfera com fluxo de ar. Reta em vermelho referente a diminuição do tamanho médio de cristalito e em azul aumento



Fonte: Autoria própria.

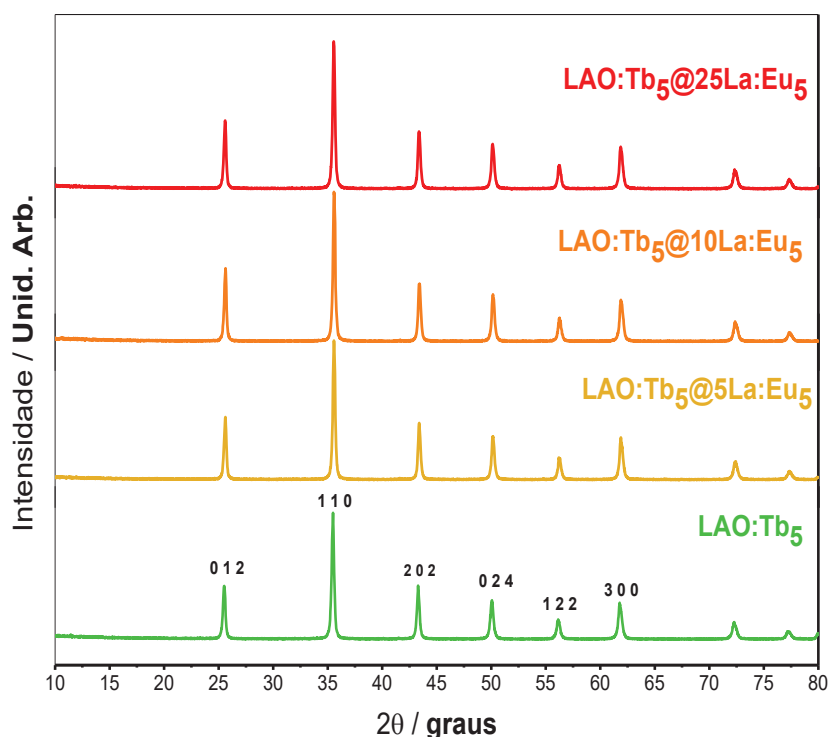
A partir da análise dos dados, relativos às amostras dopadas com **Tb³⁺**, verifica-se inicialmente um comportamento similar ao íon **Eu³⁺**, de crescimento, e após 3% é verificado um aumento do tamanho médio de cristalito com o aumento da concentração do íon dopante,

diferente dos resultados obtidos para a matriz dopada com európio, indicando que algum fator está estabilizando, e ocasionando o crescimento do grão com o aumento da dopagem.

4.2.2 DRX - Core-shell

Algumas amostras representativas, sintetizadas via método Pechini e recobertas também, foram caracterizadas por difração de raios X, as quais tem seus resultados apresentados na **Figura 33**.

Figura 33. Difratomogramas de raios X no intervalo 2θ de 10 a 80 graus dos sistemas *core/shell* e *core* sintetizados.



Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados obtidos para os difratogramas apresentados na **Figura 33**, verificamos a presença dos picos indexados com a ficha JCPDS 82-478, referente a **LaAlO₃**, indicando que a inclusão dessas camadas não resulta em mudança na estrutura. Entretanto, não são verificados picos característicos da fase **La₂O₃**, sendo que três possibilidades poderiam explicar esse fato, (1) a concentração que compõem o *shell* é inferior ao limite de detecção do equipamento, (2) ao invés de formar um *shell* cristalino houve a formação de uma camada não cristalina, composta por **La³⁺** e **Eu³⁺**, (3) outra possibilidade é a dopagem da superfície do *core*,

com Eu^{3+} , a partir da qual seria verificada a emissão de um material com propriedades semelhantes ao *core* contendo a matriz dopada com Eu^{3+} .

A partir dos difratogramas extraiu-se os dados presentes nas **Tabela 13** e **14** para o **LAO:Tb₅**; as informações referentes aos sistemas *core/shell* estão presentes nos apêndices (Tabela **A27** a **A34**). Utilizando a equação de Scherrer foram determinados os tamanhos médios de cristalito, para os materiais sob diferentes recobrimentos, os resultados foram resumidos na forma de gráfico e apresentados na **Figura 34**.

Tabela 13. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h\ k\ l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Tb₅**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS **82-478** da fase LaAlO_3 .

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2 θ	$d_{hkl} / \text{\AA}$	FWHM	I	I/I ₀ %	$d_{hkl} / \text{\AA}$	I	$h\ k\ l$
25,52	3,789	0,273	1146	42,1	3,7906	642	0 1 2
35,5	2,679	0,260	2720	100,0	2,6824	999	1 1 0
					2,6824	999	1 0 4
43,3	2,186	0,278	1154	42,4	2,1896	397	2 0 2
					2,1852	327	0 0 6
50,08	1,896	0,332	840	30,9	1,8953	408	0 2 4
56,14	1,694	0,367	424	15,6	1,6962	152	1 2 2
					1,6942	150	1 1 6
61,78	1,548	0,377	786	28,9	1,5479	296	3 0 0
					1,5479	296	2 1 4
					1,5456	201	0 1 8
72,3	1,339	0,448	368	13,5	1,3412	111	2 2 0
					1,3392	115	2 0 8

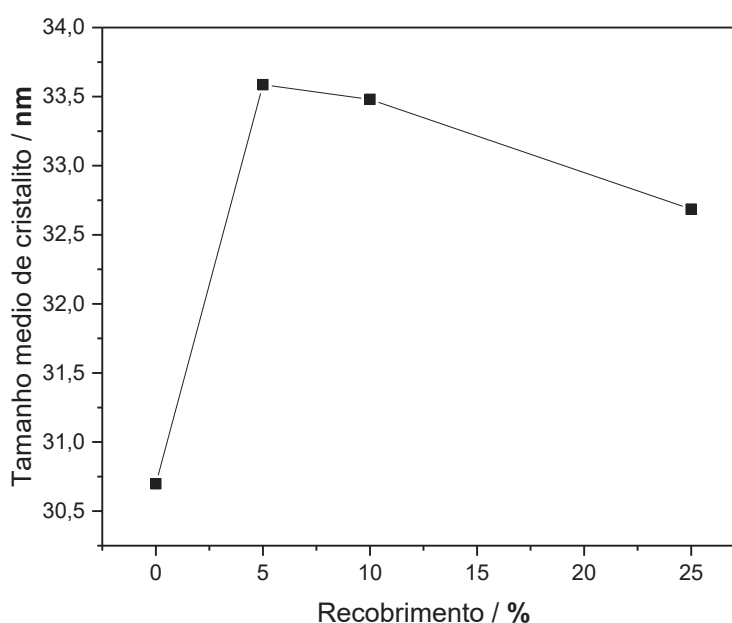
Fonte: Autoria própria.

Tabela 14. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Tb₅** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

<i>h k l</i>	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	461,58	0,274	25,52	34,98
1 1 0	955,32	0,261	35,5	38,46
2 0 2	420,3	0,279	43,3	35,78
0 2 4	361,52	0,332	50,08	29,31
1 2 2	204,88	0,367	56,14	26,64
3 0 0	383,64	0,377	61,78	26,55
2 2 0	204,24	0,448	72,3	23,18
Tamanho médio de Cristalito				30,70

Fonte: Autoria própria.

Figura 34. Relação entre tamanho médio de cristalito e o percentual utilizado para o recobrimento.



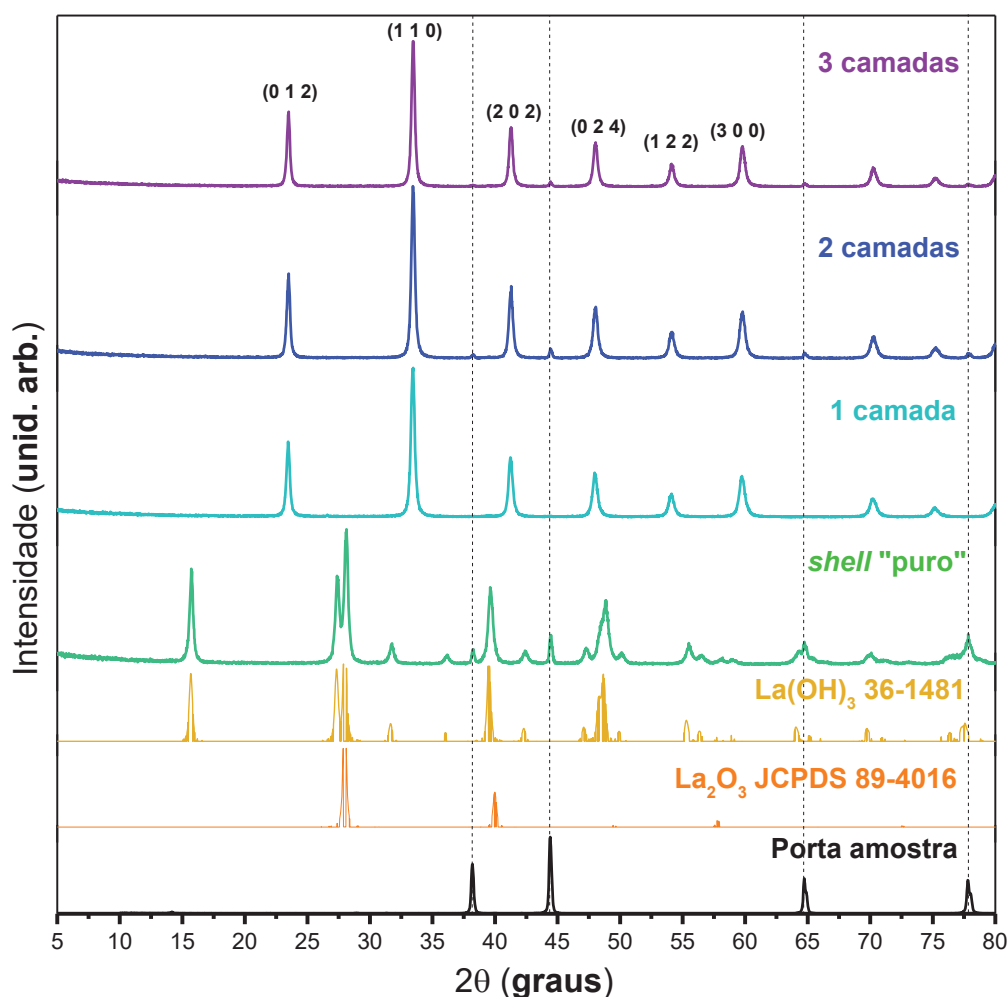
Fonte: Autoria própria.

Com os dados da **Figura 34**, observa-se que há um aumento no tamanho de cristalito ao se iniciar os recobrimentos, provavelmente resultado do tratamento térmico a 950 °C para formação do *shell*. No entanto, a partir dos 5% de recobrimento verifica-se uma diminuição gradativa do tamanho de cristalito ao se aumentar o percentual de dopagem, sugerindo que maior número de camadas resulta em maior proteção do *core*, restringindo o crescimento

ocasionado pela temperatura. Ressaltamos que a espessura será comprovada apenas por medidas de microscopia eletrônica de transmissão. Entretanto, com os dados iniciais podemos inferir que a maior “proteção” é verificada para maiores percentuais de recobrimento.

Assim, como para as amostras produzidas com diferentes percentuais de recobrimentos, também foram realizadas medidas de **DRX** para as amostras recobertas com diferentes números de camadas, **Figura 35**.

Figura 35. Difratoograma para as amostras **LAO:Tb₅@₅La:Eu_{nc}**, recobertas com diferentes camadas de **La₂O₃:Eu³⁺(5%)**, juntamente com o padrão do *shell* obtido via método Pechini modificado, as fichas JCPDS 36-1481, 89-4016 e o porta amostra (utilizado para realização das medidas).



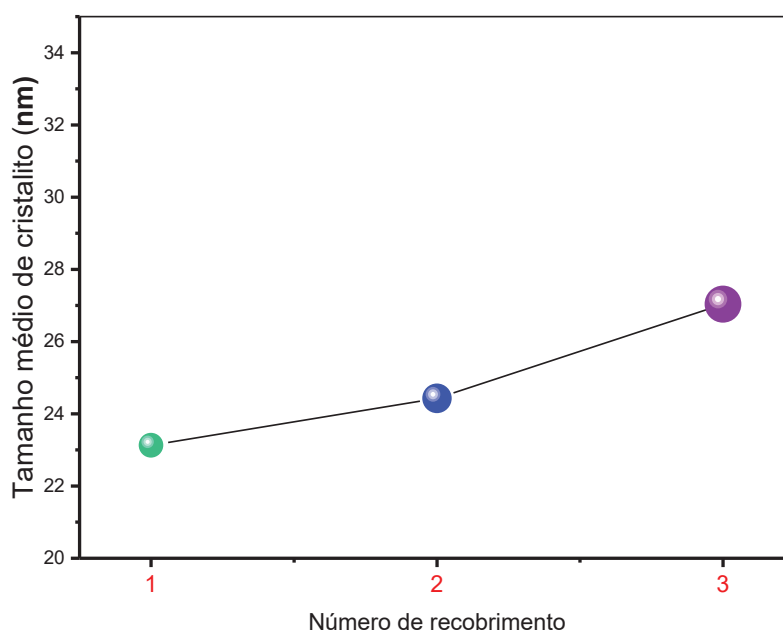
Fonte: Autoria própria.

Para todas as amostras é verificado a presença dos picos característicos do *core*, indicando que a fase se mantém mesmo após a inclusão de três camadas. Para todas as amostras

não são observados picos característicos de La_2O_3 ou $\text{La}(\text{OH})_3$, prováveis compostos que poderiam se formar na camada externa. A ausência de quaisquer dessas fases pode ser explicada pela presença de recobrimento de natureza não cristalina, o que só será melhor investigado por medidas de microscopia eletrônica de transmissão. Também são verificados planos, destacados, referentes ao porta amostra, os quais surgiram em razão da pouca quantidade de amostra utilizada para a análise. Para o padrão obtido com o intuito de simular o *shell* utilizando a metodologia Pechini, com calcinação a 950°C , observa-se um padrão de difração similar ao do composto $\text{La}(\text{OH})_3$ indexado com a ficha JCPDS **36-1481**, grupo espacial P63/m. No entanto, em nenhuma das amostras recobertas verificou-se indícios desta fase, o que reforça a hipótese de que na formação das camadas está se estabilizando um material de natureza não cristalina, podendo também estar ocasionado em dopagem, o que indicaria a ausência de quaisquer outras fases. Devido a comprovação aos resultados de difração de raios X, não pode-se indicar com certeza a camada que está formando o *shell* dessa forma o mesmo será mencionado no texto nas próximas etapas como **$\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$** , uma vez que esses foram os metais utilizados durante o recobrimento.

Utilizando a equação de Scherrer, para as diferentes camadas de recobrimento, foram determinados os tamanhos médios de cristalito, **Figura 36**.

Figura 36. Tamanho médio de cristalito estimado para as amostras resultantes dos diferentes recobrimentos.

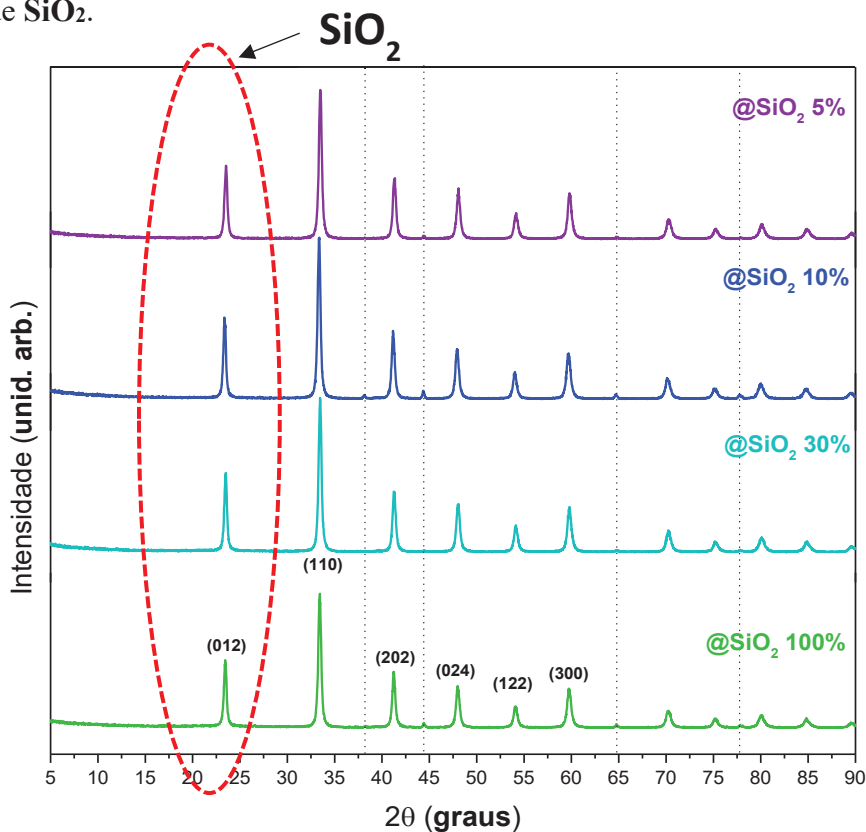


Fonte: Autoria própria.

O aumento do tamanho médio de cristalito com o aumento do número de camadas pode ser explicado pelo crescimento das partículas, devido aos tratamentos térmicos efetuados a cada recobrimento. De acordo com os resultados discutidos anteriormente, as camadas tendem a inibir o aumento do tamanho de cristalito; entretanto, há uma competição de efeitos, já que o aumento sucessivo de tratamentos térmicos resulta em aumento gradual do cristalito.

Considerando agora o recobrimento com uma camada de SiO_2 nas proporções de 5, 10, 30 e 100%, as amostras obtidas foram caracterizadas, tendo seus difratogramas apresentados na **Figura 37**. Nestes difratogramas verifica-se os mesmos padrões de difração para as amostras antes ao recobrimento, mantendo os picos característico da fase de LaAlO_3 referente a ficha JCPDS 82-478. Assim, como para as amostras antes de recobrir, a quantidade de amostra obtida é relativamente baixa, o que explica a presença de picos característicos do porta amostra de alumínio. Um dos indícios da presença de SiO_2 seria um halo com máximo em aproximadamente 22° , o qual não é observado para os recobrimentos realizados. Desta forma, tanto a técnica de MET, quanto de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho serão elucidativas para constatar presença da sílica neste sistema.

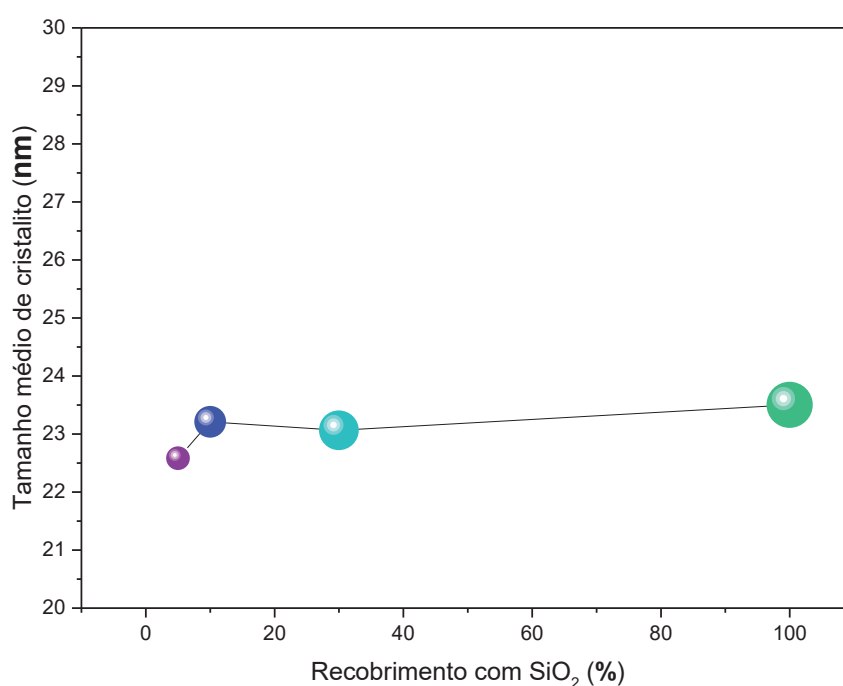
Figura 37. Difratograma para as amostras $\text{LAO:Tb}_5@_5\text{La:Eu}_2$, recobertas com diferentes percentuais de SiO_2 .



Fonte: Autoria própria.

O recobrimento com diferentes percentuais de SiO_2 sobre a superfície das partículas foi investigado, onde verifica-se os mesmos padrões de difração para as amostras antes ao recobrimento, mantendo os picos característico da fase de LaAlO_3 referente a ficha JCPDS 82-478. Assim, como para as amostras anteriores, a quantidade de amostra obtida é relativamente baixa, o que explica a presença de picos característicos do porta amostra, alumina. Um dos indícios da presença de SiO_2 é um halo com máximo em aproximadamente 22° , o qual não foi observado para os recobrimentos realizados. Outra técnica que permite constatar a presença dessa no sistema, além do MET, é a espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. Com os dados obtidos dos difratogramas e utilizando a equação de Scherrer, o tamanho médio de cristalito foi estimado para os recobrimentos com SiO_2 , **Figura 38**.

Figura 38. Relação entre tamanho médio de cristalito e o percentual utilizado para o recobrimento.



Fonte: Autoria própria.

O tamanho médio de cristalito com o acréscimo de camadas de revestimento tem variação em seu valor considerado invariável, indicando que a inserção de camadas não influencia significativamente neste parâmetro. Durante essa etapa de recobrimento as partículas não são submetidas a tratamentos térmicos, o que explica o tamanho médio de cristalito ser praticamente constante.

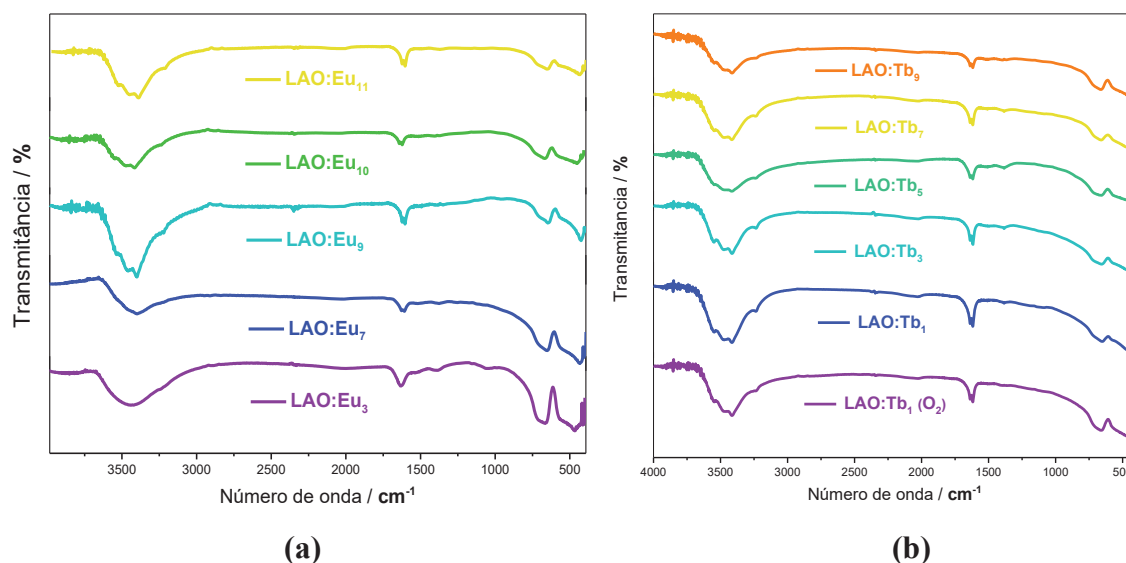
4.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermelho (FTIR).

Como medida complementar para a técnica de **DRX**, utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho (**FTIR**), a qual permite um estudo mais particular da estrutura do ponto de vista molecular. Sendo assim, a partir desta técnica, podemos avaliar a presença de algumas fases ou componentes que não são detectáveis nos difratogramas, cujo limite restringe-se a 1% no mínimo de uma fase, a qual deve ser cristalina. Foram realizadas as medidas de **FTIR** para todas as amostras sintetizadas, a seguir estão os resultados para as amostras dopadas com **Eu³⁺** e **Tb³⁺**.

4.3.1 FTIR – “Core”

Na **Figura 39** estão os espectros no IV de todas as amostras dopadas com **Eu³⁺** e **Tb³⁺** utilizando KBr para a sua diluição.

Figura 39. Espectros vibracionais de absorção na região do IV para as amostras dopadas com **Eu³⁺** (a) e **Tb³⁺** (b), no intervalo de 4000- 400 cm^{-1}



Fonte: Autoria própria.

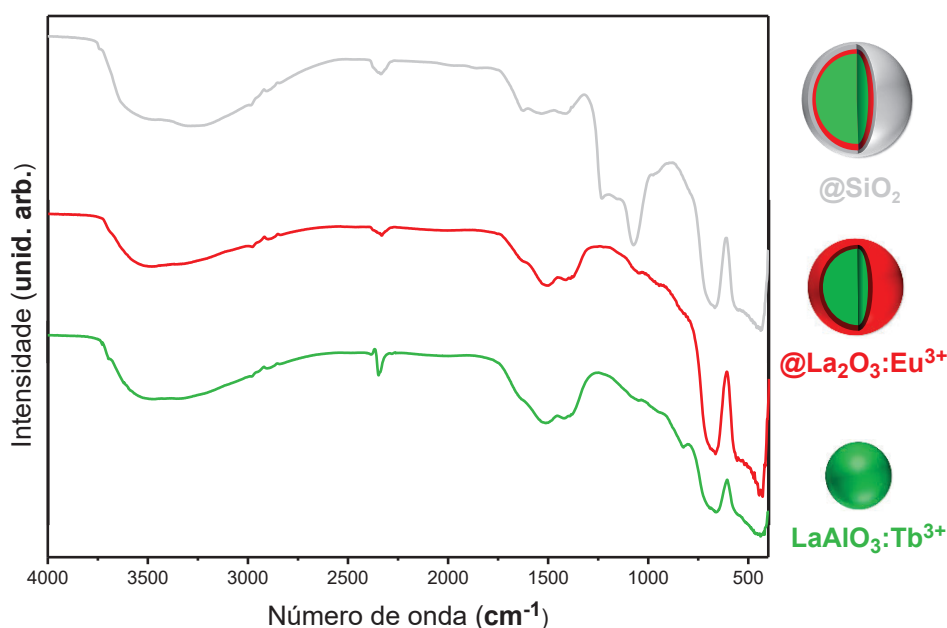
Nos espectros registrados para as amostras dopadas com ambos dopantes, **Eu³⁺** (1 – 11%) e **Tb³⁺** (1-9%), verifica-se absorções no intervalo entre 1000 a 400 cm^{-1} referentes às vibrações metal-oxigênio, ou seja, de íons na rede do cristal, características de pós-cerâmicos. Desta fora, as bandas observadas em aproximadamente 646 e 435 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações M-O (provavelmente frequências de estiramento La-O e Al-O).^{77,78} Já a banda em 3440 cm^{-1} indica a presença de **O-H** no sistema⁷⁹, provavelmente na superfície das partículas, lembrando

que se trata de um grupo que pode vir a causar desativação de forma não radiativa da emissão dos íons ativadores inseridos na matriz, levando assim, à diminuição da intensidade relativa de emissão. Aqui portanto, tem-se uma das justificativas em propor a utilização de sistemas *core/shell* para evitar o contato (aproximação) desses grupos com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

4.3.2 FTIR – Core/shell

Assim como para o *core* (matrizes dopadas com európio ou térbio) também foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho para os sistemas *core/shell* obtidos, presentes na **Figura 40**, sendo que essa técnica complementa a difração de raios X.

Figura 40. (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV para os *core/shell*, no intervalo de 4000-400 cm^{-1}



Fonte: Autoria própria.

A região entre 3600 a 3200 cm^{-1} na **Figura 40** é referente à presença de grupos hidroxila, os quais juntamente com a banda em 1629 cm^{-1} , são decorrentes das moléculas de água superficiais. As bandas observadas em aproximadamente 660 e 500 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações M-O (provavelmente frequências de estiramento **La–O** e **Al–O**). A banda em 826 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo -NO_3^- , o qual é removido a partir dos processos subsequentes de recobrimento com La_2O_3 ; já as bandas entre 1400-1500 cm^{-1} referem-se aos

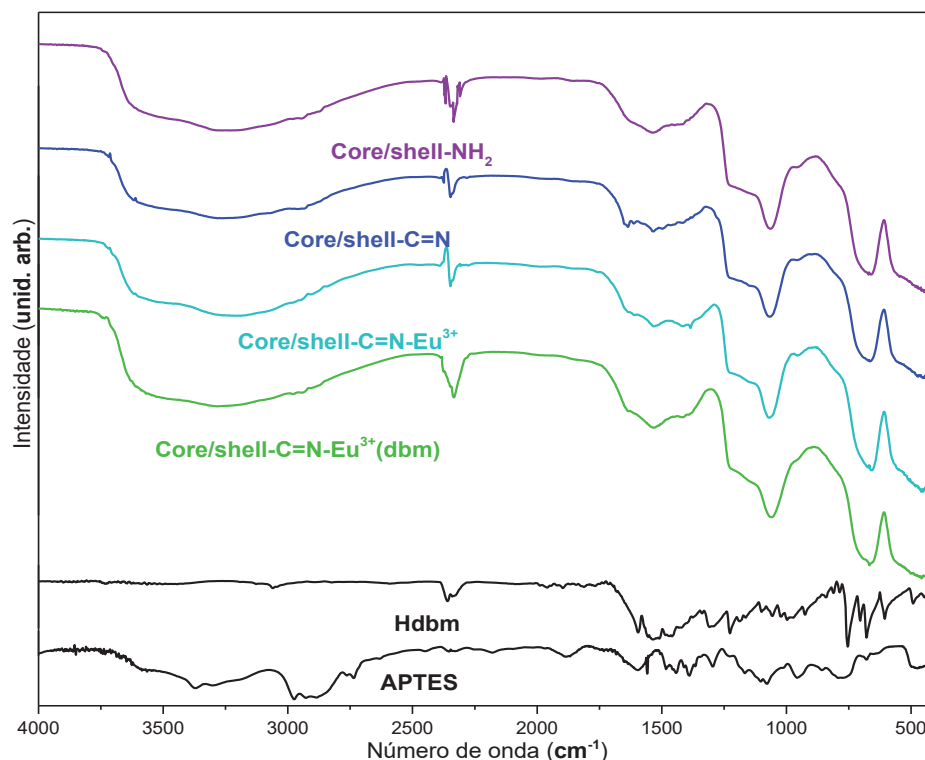
estiramentos característicos de carbonato (CO_3^{2-}). A presença de moléculas de água superficiais influencia a emissão do íon ativador, sendo que são necessárias entre 3 e 4 vibrações por moléculas para que um fóton seja “perdido”; entretanto, devido a quantidade de moléculas presentes na superfície, essa supressão não pode ser ignorada. Na literatura constam estudos que demonstram a coordenação de moléculas de água em matriz dopadas. Conforme mencionado anteriormente a inclusão de camadas permite a proteção das partículas, uma vez que os nanomateriais apresentam grande área superficial (quanto menor o seu tamanho maior é a sua área superficial); esse fator pode ser considerado proporcional ao número de moléculas de grupos desativadores (H_2O , CO_3^{2-}) que possam estar presentes na superfície.

Após os primeiros recobrimentos não são constatadas diferenças entre os espectros, uma vez que a inclusão de La_2O_3 incluiria ao sistema a presença da ligação **La-O**, a qual já está presente. A segunda camada incluída consiste de **SiO₂**, a qual foi verificada sua presença pelo surgimento da vibração assimétrica da ligação **Si-O-Si** em 1067 cm^{-1} , esses dados corroboram com os verificados na difração de raios X, dando indícios da presença da sílica na superfície das partículas, ocasionada pela condensação dos grupos silanóis. A presença dos grupos silanóis é verificada pela presença da banda em 954 cm^{-1} ; esses grupos surgem na superfície e são responsáveis pelas etapas seguintes que envolvem a funcionalização.

4.3.3 FTIR – Híbrido Inorgânico-orgânico

O híbrido formado teve todas as suas etapas de síntese caracterizadas por essa técnica, uma vez que medidas de difração de raios X necessitam de materiais com estrutura cristalina. Na **Figura 41** tem-se dos espectros para as amostras sintetizadas após o recobrimento com uma camada de SiO_2 a 5%.

Figura 41. Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos sistemas relativos às etapas de preparação dos híbridos inorgânico-orgânico, no intervalo de 4000-400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

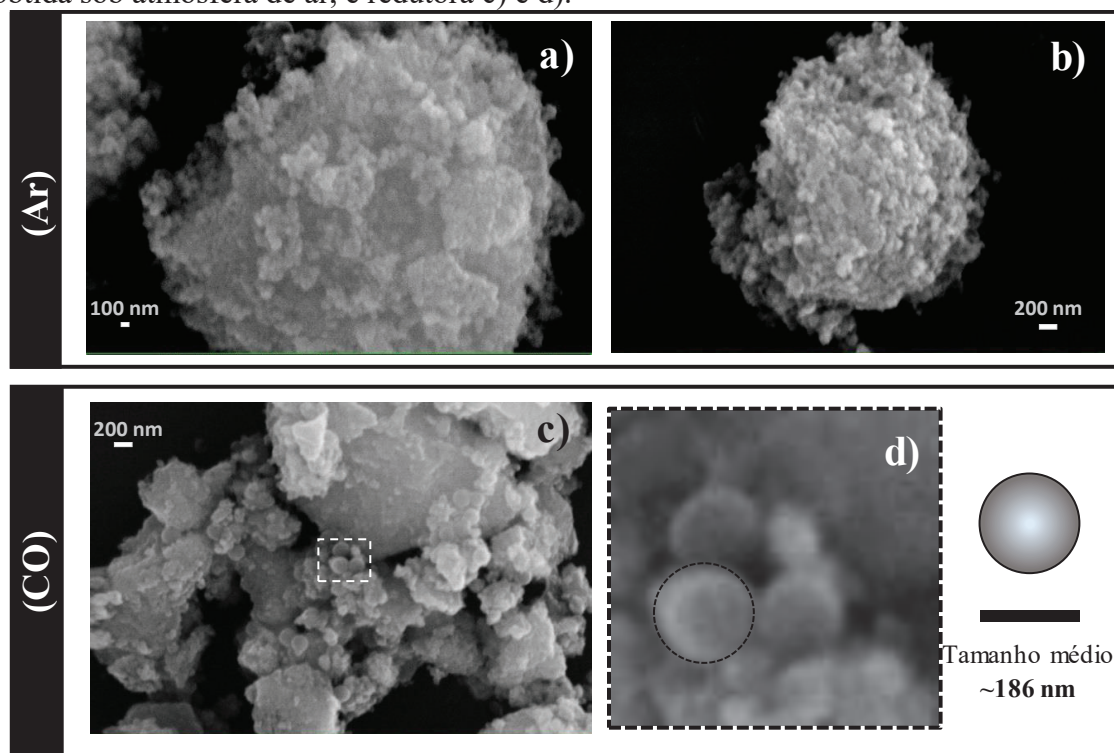
Para todas as amostras os grupos verificados anteriormente para a componente inorgânica do *core* são igualmente identificados aqui, em todas as etapas. Mesmo após a primeira etapa de funcionalização, os grupos característicos da componente inorgânica estão presentes, entretanto os estiramentos referentes ao grupo amina não são verificados, sendo ocasionado por sobreposição de outras bandas sobre esta, próximo a 3600 cm^{-1} tem-se a banda referente ao estiramento O-H, o qual impossibilita observar a banda referente a amina em . A etapa de iminofuncionalização apresenta os grupos N=C com a presença de uma banda em 1642 cm^{-1} , qual confirma a formação da base de Schiff na segunda etapa de iminofuncionalização. A etapa subsequente envolve a complexação da base de Schiff com o íon Eu^{3+} sendo observadas as mesmas bandas que as da etapa anterior, a qual é confirmada com deslocamento da banda referente a ligação C=N. As bandas em 1595 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico $\nu(\text{C}=\text{O})$ referente a β -dicetona no precursor Hdbm, as quais não estão presentes no espectro referente ao híbrido final, sendo ocasionado pela sobreposição dessas pelos estiramentos referentes ao carbonato.⁸⁰

4.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

4.4.1 MEV – “Core”

A microscopia eletrônica de varredura permite o estudo da forma superficial das partículas em escala nanométrica, sendo que as mesmas serão posteriormente analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para comprovação da morfologia e tamanho. Imagens de MET, principalmente de alta resolução, permitirão identificar a formação dos *core/shell*, o que não será efetivamente possível apenas com as técnicas realizadas até o momento. Na **Figura 42** tem-se as imagens de MEV das amostras da matriz nominalmente pura sintetizadas via método Pechini sob diferentes atmosferas.

Figura 42. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da matriz a) e b) nominalmente pura obtida sob atmosfera de ar, e redutora c) e d).



Fonte: Autoria própria.

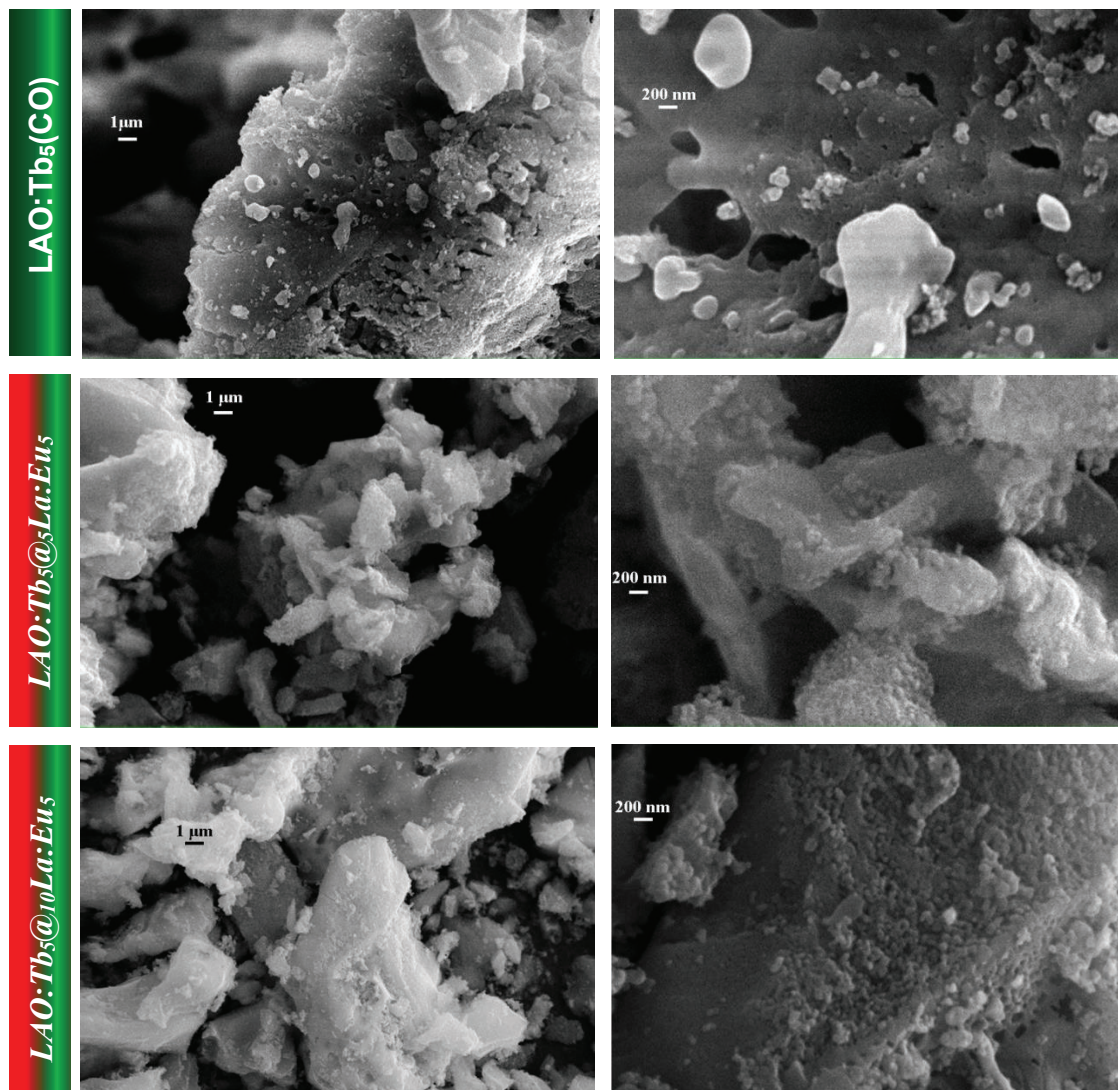
Como pode ser observado nas imagens da **Figura 42**, as partículas das amostras sintetizadas via método Pechini modificado estão muito aglomeradas, o que já é conhecido na literatura para essa rota sintética. No entanto, além disso observa-se a presença de partículas inferiores a 100 nm, **Figura 42 a) e b)**, embora, devido à baixa resolução da imagem não seja possível avaliar com certeza o tamanho destas partículas, mas apenas verificar sua forma

esferoidal. Na **Figura 42 d)** está apresentada uma ampliação de uma das regiões indicadas na imagem da **Figura 42 c)**, onde podemos verificar a presença de alguns contornos de grão esféricos apresentando tamanhos superiores. Cerca de 10 partículas foram avaliadas, verificando-se diâmetros entre 144 nm e 196 nm, com diâmetro médio de 186 nm, ressaltando que essas são as partículas maiores observáveis, cuja medida foi realizada utilizando o *software ImageJ 1.50i*. É interessante notar que estes contornos de grãos parecem ser constituídos de aglomerados de partículas menores, cujo tamanho deve estar próximo aos dos cristalitos que foram estimados por volta de 24 nm, a partir no tratamento por Scherrer dos perfis de difração.

4.4.2 MEV - Core/shell

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura para as amostras obtidas antes e após o recobrimento, com o intuito de verificar a influência do recobrimento nas características morfológicas do material, **Figura 43**.

Figura 43. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para **LAO:Tb₅**, antes e após o recobrimento com **La₂O₃** a 5 e a 10 %



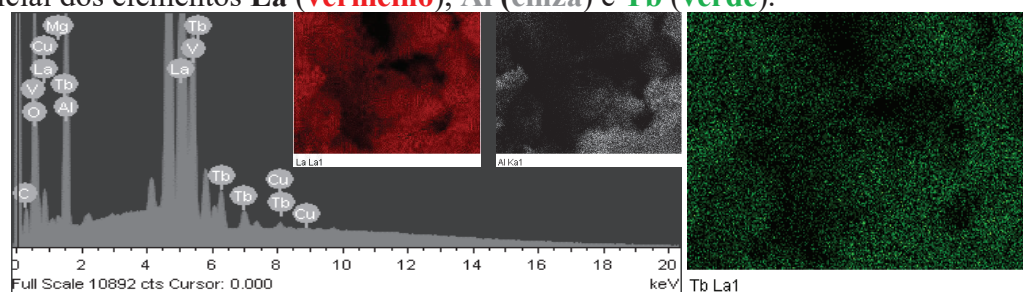
Fonte: Autoria própria.

É importante ressaltar, que no modo de preparo das partículas para a realização das medidas, o material foi diretamente depositado sobre uma fita de carbono, diferente das medidas apresentadas anteriormente, onde seu preparo decorre da deposição em lamínula, após agitação ultrassônica sob suspensão em etanol. Na imagem de MEV, **Figura 43**, obtida para as amostras antes do recobrimento, **LAO:Tb₅**, não se observa forma definida (p.ex. esferoidal), mas a presença de partículas com pequenos tamanhos e aglomerados. Após o recobrimento, ou seja, as amostras **LAO:Tb₅@5LaEu₅** e **LAO:Tb₅@10LaEu₅**, são observadas partículas com forma esferoidal (constatado pelos contornos arredondados das partículas), sugerindo que o *core* possa estar contido nestas partículas. Outra explicação é que essas partículas apresentem

regiões com formas irregulares. Para os casos dos materiais recobertos, não foi possível determinar o tamanho das partículas devido ao limite de resolução da medida (MEV), sendo assim, medidas de microscopia eletrônica de transmissão trarão resultados conclusivos, para os tamanhos e formas das partículas.

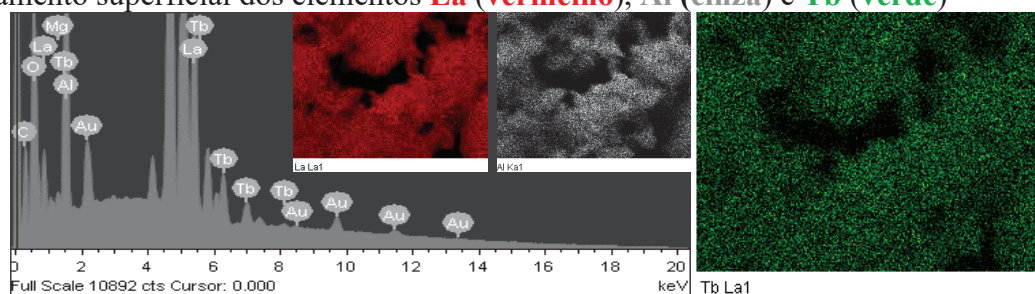
As amostras antes e após o recobrimento foram analisadas utilizando os espectros de energia dispersiva, para a determinação da composição superficial das partículas e mapeamento da superfície. Nas **Figuras 44 a 46**, têm-se os espectros juntamente com imagens do mapeamento, a partir das quais é possível verificar a dispersão de cada elemento sobre a superfície do material.

Figura 44. Espectros de Energia Dispersiva para o LAO:Tb₅, juntamente com o mapeamento superficial dos elementos La (vermelho), Al (cinza) e Tb (verde).



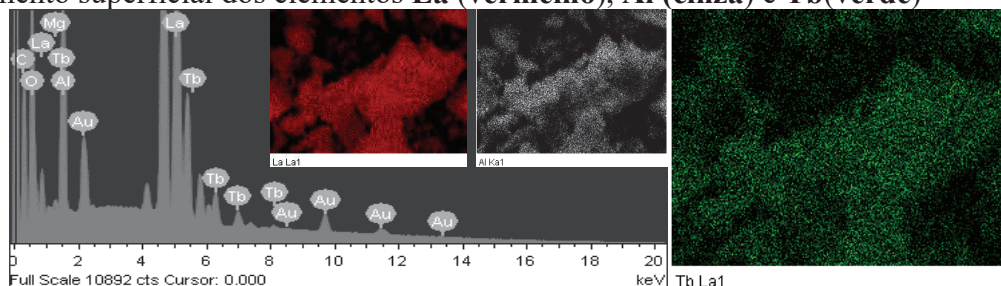
Fonte: Autoria própria.

Figura 45. Espectros de Energia Dispersiva para o LAO:Tb₅@5La:Eu₅, juntamente com o mapeamento superficial dos elementos La (vermelho), Al (cinza) e Tb (verde).



Fonte: Autoria própria.

Figura 46. Espectros de Energia Dispersiva para o **LAO:Tb₅@10La:Eu₅**, juntamente com o mapeamento superficial dos elementos **La (vermelho)**, **Al (cinza)** e **Tb(verde)**



Fonte: Autoria própria.

A verificação de alguns elementos diferentes, daqueles compostos pela matriz, se deve a apresentarem energias próximas, como exemplo podemos citar a detecção de magnésio (**Mg**) em todas as medidas, o qual não deve fazer parte de fato da composição do sistema. Outro fator que influencia nas medidas é a presença de picos característicos dos elementos que compõem o suporte do equipamento. Levando em consideração que os dados obtidos para as medidas de **EDS** são para uma pequena região da amostra, e superficial, essa técnica não pode ser utilizada para a quantificação de európio recoberto, mas sim para comprovação de sua presença. Através dos espectros de energia dispersiva observa-se que ambos os materiais apresentam basicamente a mesma composição. Os picos característicos de alumínio (Al), lantânio (La) e térbio (Tb), em maior quantidade nos sistemas, são detectados como esperado nos espectros das **Figura 44 a 46**. A dispersão do térbio, sobre toda a superfície analisada, indica que este elemento está homogeneamente sobre a superfície das partículas. Para os casos dos recobrimentos com camadas a **5% e 10%** não é verificada a presença de Eu^{3+} . Um dos fatores que podem justificar este fato é a quantidade de európio presente na superfície ser relativamente baixa, já que ele na camada adicionada é o dopante e não elemento formador da rede de óxido.

4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

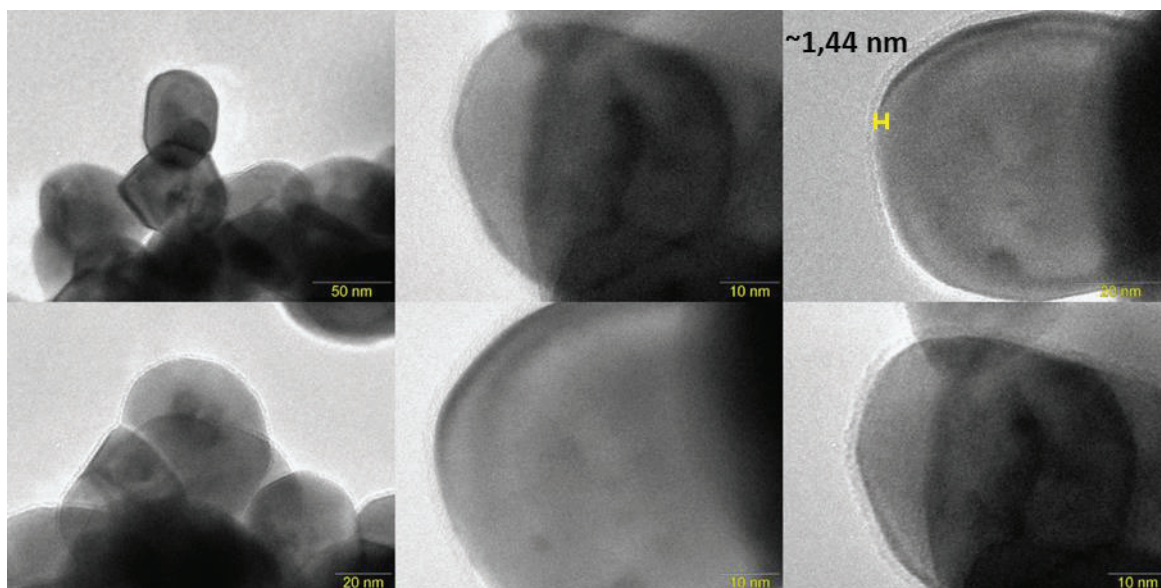
4.5.1 MET - *Core/shell*

As etapas de recobrimento foram investigadas utilizando a microscopia eletrônica de transmissão, a qual permite um estudo mais detalhado sobre o sistema de *core/shell*, tornando possível identificá-lo. Esta identificação é ainda mais facilitada quando nas imagens de alta resolução os planos interatômicos estão bem definidos. Neste caso, mede-se as distâncias entre estes planos e compara-se com as distâncias interplanares padrões. Para isso, utiliza-se o software *ImageJ* v1.48, escolhendo-se 10 planos na imagem, os quais têm suas distâncias médias determinadas, conforme a equação 7.

$$\text{Distância média} = \frac{\text{distância de 10 planos (nm)}}{10} * 10 \frac{\text{\AA}}{\text{nm}} \quad \text{Equação 7}$$

Na **Figura 47** tem-se as imagens de MET para o *core* recoberto com três camadas de **La:Eu³⁺**, ou seja, a amostra **LAO:Tb₅@₅LaEu₅@₅LaEu₅@₅LaEu₅**. Esta amostra foi escolhida para observação inicial em função de possuir o maior número de recobrimentos, o que facilitaria a observação de contrastes entre o *core* e o *shell*.

Figura 47. Microscopia eletrônica de transmissão para a amostra **LAO:Tb₅@₅LaEu₅@₅LaEu₅@₅LaEu₅**

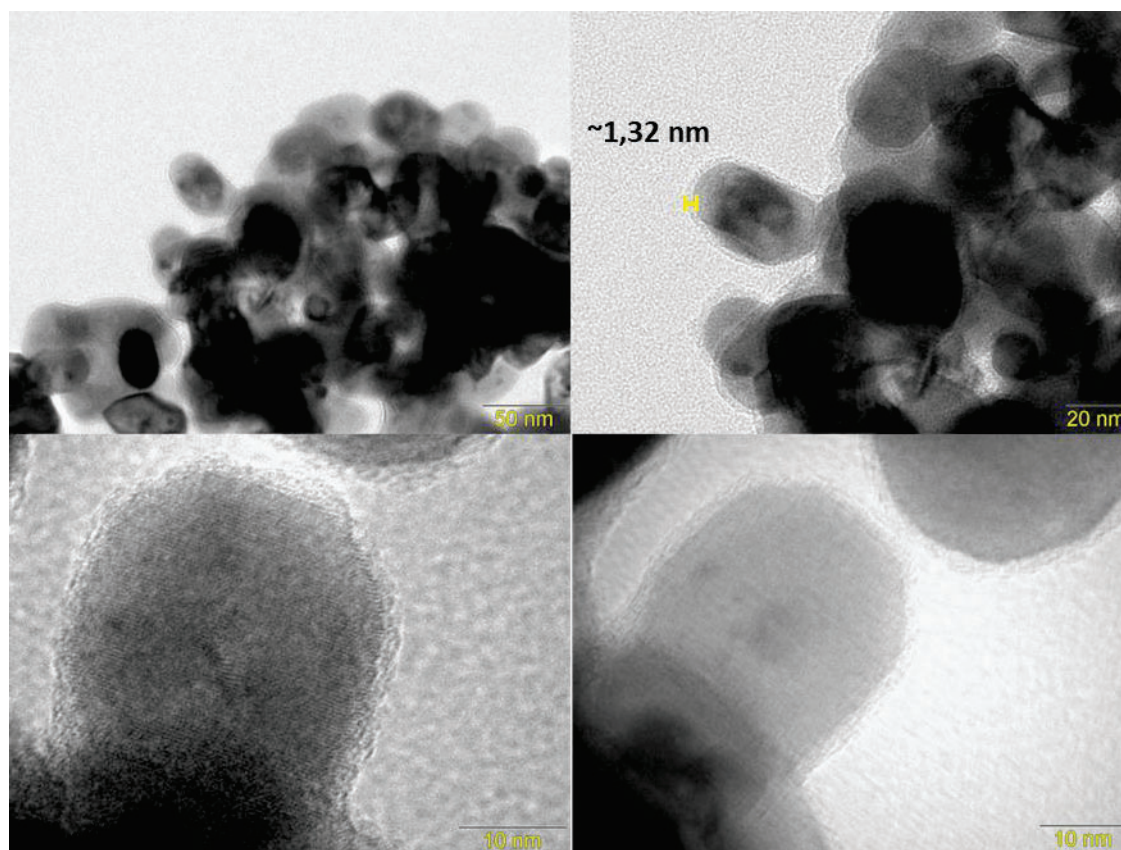


Fonte: Autoria própria.

Em todas as imagens da **Figura 47**, relativa a amostra com recobrimento de três camadas de $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, observa-se que há de fato, sobre as partículas, uma camada relativamente estreita, provavelmente de natureza não cristalina devido à diferença entre seu contraste e o resto da partícula. Este fato explica a ausência de picos de difração referentes a fases cristalinas contendo lantânio nesta amostra. Com relação à estimativa das distâncias médias interplanares e determinação das fases presentes, estas imagens da Figura 47, em particular, não tem resolução suficiente, e portanto, tal inspeção não foi feita. No entanto, a espessura média de recobrimento foi avaliada encontrando-se o valor de 1,44 nm, após a deposição de 3 camadas de $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$.

Na inserção de camadas de sílica nos sistemas *core@shell* produzidos, como já mencionado anteriormente, apenas a amostra com duas camadas de La:Eu^{3+} foi utilizada. Assim, nas **Figuras 48 a 50**, tem-se as imagens de MET da amostra $\text{LAO:Tb}_5\text{@}_5\text{LaEu}_5\text{@}_5\text{LaEu}_5$ com 5 (**Figuras 48 e 49**) e 30% (**Figuras 50**) de sílica.

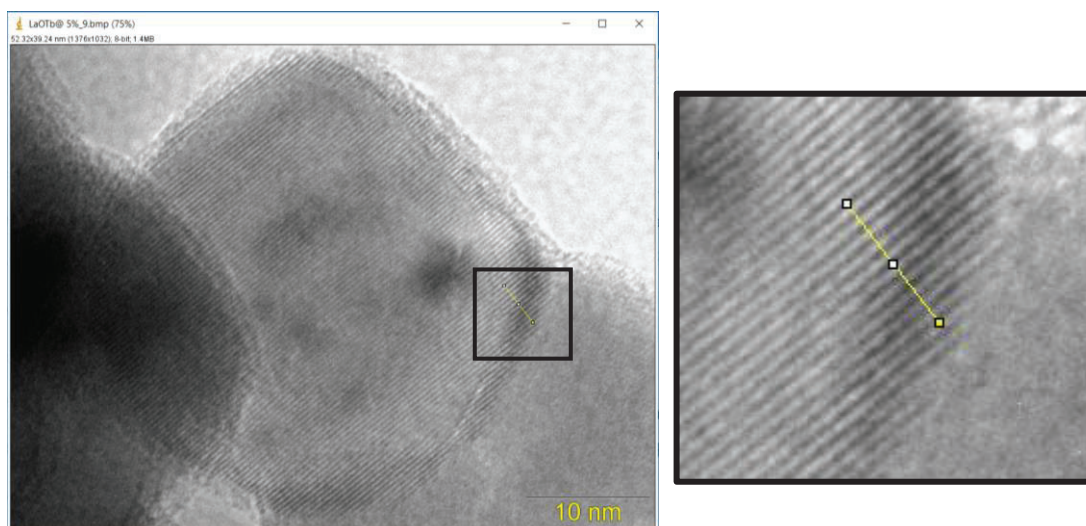
Figura 48. Microscopia eletrônica de transmissão para o $\text{LAO:Tb}_5\text{@}_5\text{La:Eu}_2\text{@}_5\text{Si}$



Fonte: Autoria própria.

Observando-se as imagens relativa a amostra **LAO:Tb₅@₅La:Eu³⁺2@₅Si** com 5% de sílica, **Figura 48**, verifica-se um padrão similar ao discutido anteriormente para a amostra com três recobrimentos de **La₂O₃:Eu³⁺**. Ou seja, a inclusão da camada de **SiO₂** na superfície apresenta característica semelhante à da camada de **La:Eu³⁺**, sendo ambas não cristalinas, e portanto, não apresentando planos de difração. Este comportamento torna praticamente impossível determinar a interface entre estas camadas apenas com as imagens de MET, considerando ainda que neste caso são apenas duas camadas de **La:Eu³⁺**, o que certamente implicaria em uma espessura menor do que 1,44 nm, valor este estima o para a amostra com três camadas. Por outro lado, a resolução das imagens permite neste caso a estimativa distância interplanar do *core* utilizando o software *ImageJ*, **Figura 49**.

Figura 49. Exemplo de imagem tratada utilizando o *Software ImageJ* para a medição da distância interplanar nas partículas.

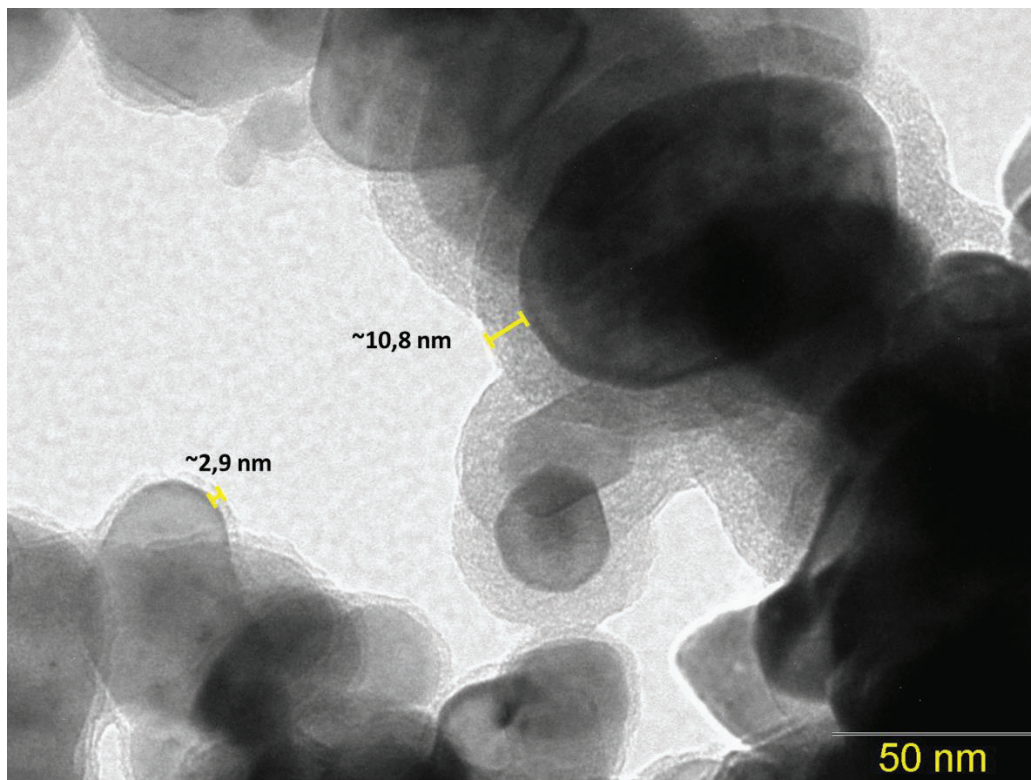


Fonte: Autoria própria.

Desta forma, para a partícula observada na **Figura 49** estimou-se a distância interplanar $d_{hkl} = 3,780 \text{ \AA}$, a qual é referente ao plano $hkl\ 0\ 1\ 2$, característico do **LaAlO₃** ficha JCPDS 82-478, indicando que essa componente é refere ao *core*, interno ao sistema. Para as partículas também foi estimado a espessura média de encapsulamento, sendo observado 1,32 nm, esse valor mesmo com a camada de **SiO₂** é menor do que o apresentado anteriormente devido ao recobrimento anterior ter sido com 3 camadas de **La₂O₃:Eu³⁺** (esse com 2 camadas).

De modo a investigar a inclusão de camadas contendo uma maior concentração de SiO₂, também foram realizadas medidas para as amostras recobertas com uma camada de SiO₂ a 30%, visando analisar a espessura e distribuição ao longo da partícula, **Figura 50**.

Figura 50. Microscopia eletrônica de transmissão para o LAO:Tb₅@₅La:Eu₂@₃₀Si.



Fonte: Autoria própria.

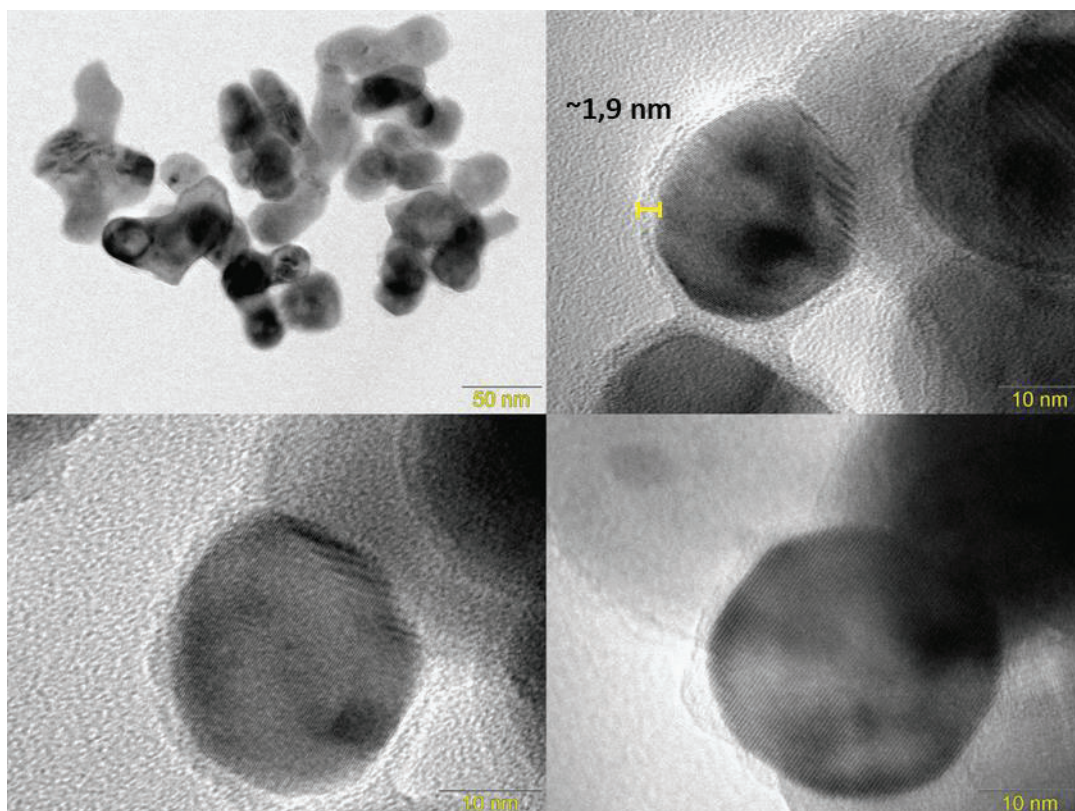
Pelas imagens da **Figura 50**, é constatado um aumento da espessura da camada com a inclusão de 30% de sílica, quando comparado a amostra recoberta com uma camada a 5%. Verifica-se, no entanto, duas regiões distintas, uma com espessura média de 10,8 nm, e outra com uma camada mais estreita, de aproximadamente 2,91 nm. Ambas dizem respeito ao recobrimento com sílica, já que seu valor estimado é superior ao da amostra recoberta com 5% de sílica discutida anteriormente. Assim, conclui-se que nestas condições, o recobrimento não está sendo homogêneo.

4.5.2 MET - Híbrido

De modo a investigar a influência das etapas de inclusão de componentes orgânicas nas características morfológicas das partículas *multishell*, foram realizadas medidas de MET para a

amostra final, a qual continha o híbrido *core/shell*-C=N-Eu³⁺(dbm). Na **Figura 51** tem-se as imagens desta amostra.

Figura 51. Microscopia eletrônica de transmissão para a amostra Híbrido *core/shell*-C=N-Eu³⁺(dbm).



Fonte: Autoria própria.

Assim como as figuras apresentadas anteriormente o híbrido *core/shell*-C=N-Eu³⁺(dbm) apresenta uma camada não cristalina em sua superfície, entretanto não é possível determinar a espessura de cada uma das componentes do sistema *core/shell*, mas a espessura de todas as componentes externas ao core é 1,9 nm.

4.5.3 SAED – Difração de elétrons

No caso das medidas de difração de elétrons em área selecionada realizadas em microscópios eletrônicos de transmissão, algumas considerações têm que ser feitas para a análise das imagens produzidas a partir de tal fenômeno. A difração de elétrons ocorre em ângulos muito pequenos, consequência do pequeno comprimento de onda do elétron. Como o

ângulo de difração é pequeno, a função $\sin \theta$ na lei de Bragg, pode ser substituída por θ em radianos.⁸¹

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{r}{2L} \quad \text{Equação 8}$$

L é a distância entre a amostra e a placa fotográfica em equipamentos mais antigos, ou a câmera digital que capta a imagem em sistemas mais atuais (comprimento de câmera) e R é a distância sobre a câmera, entre o feixe direto transmitido e um ponto de difração.

Como temos um valor muito pequeno para θ , segue-se que

$$\theta = \frac{r}{2L} \quad \text{Equação 9}$$

Então podemos reformular a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta = 2d\theta = \frac{2dr}{2L} \quad \text{Equação 10}$$

Se $n=1$, temos:

$$\lambda L = rd \quad \text{Equação 11}$$

O valor de λL é uma constante medida experimentalmente, utilizando uma amostra com padrão de difração já conhecido, isso se deve a imprecisão na medida da distância entre a amostra e a câmera. A constante da câmara é de 1210 pixels*Å.

$$\lambda L = 1210 \text{ pixels} \cdot \text{Å} = r \cdot d_{hkl}$$

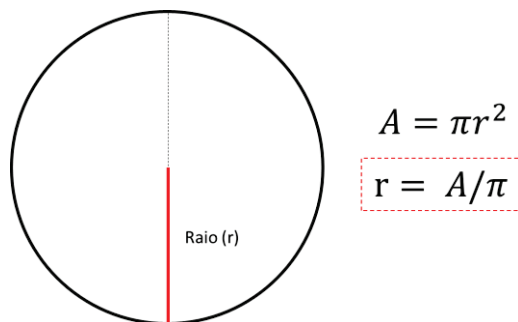
$$d_{hkl} = \frac{1210}{r} \text{ pixels} \cdot \text{Å} \quad \text{Equação 12}$$

Assim, fazendo estas considerações, é possível estimar a distância interplanar a partir da imagem de difração obtida durante uma medida de SAED.

4.5.3.1 SAED - Core/Shell

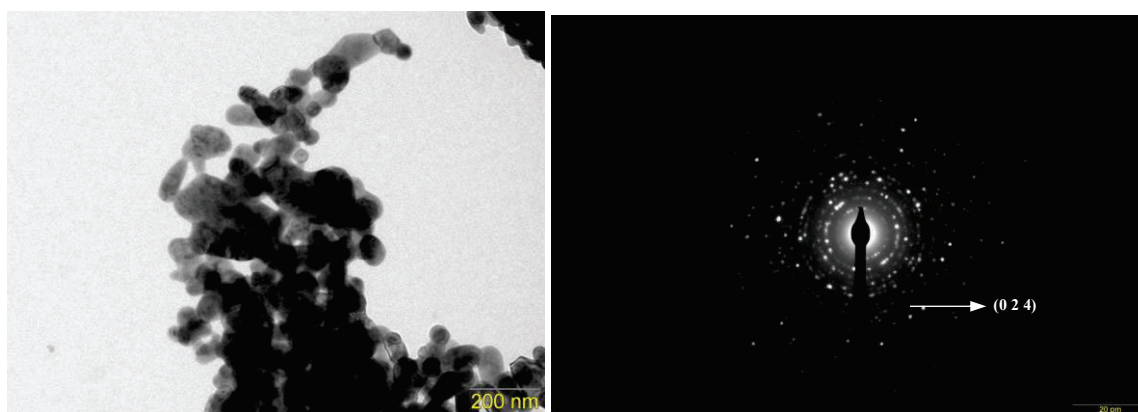
Nas **Figura 53** a **55**, tem-se a difração de elétrons da área selecionada para a região apresentada na figura a esquerda. Utilizando a relação entre área e raio representada na **Figura 52**, foi possível a determinação de d_{hkl} , ou seja, distância interplanar.

Figura 52. Relação entre raio e área de um círculo.



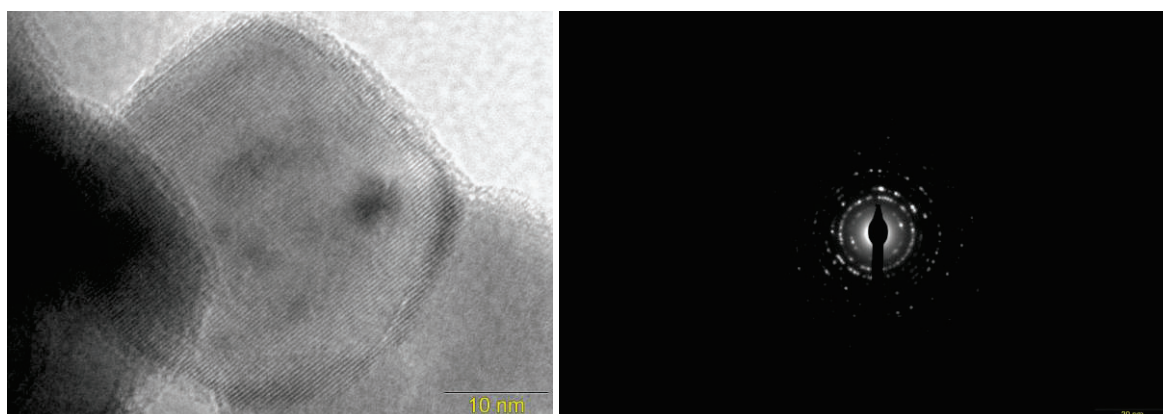
Fonte: Autoria própria.

Figura 53. SAED para o LAO:Tb₅@₅LaEu₅@₅LaEu₅



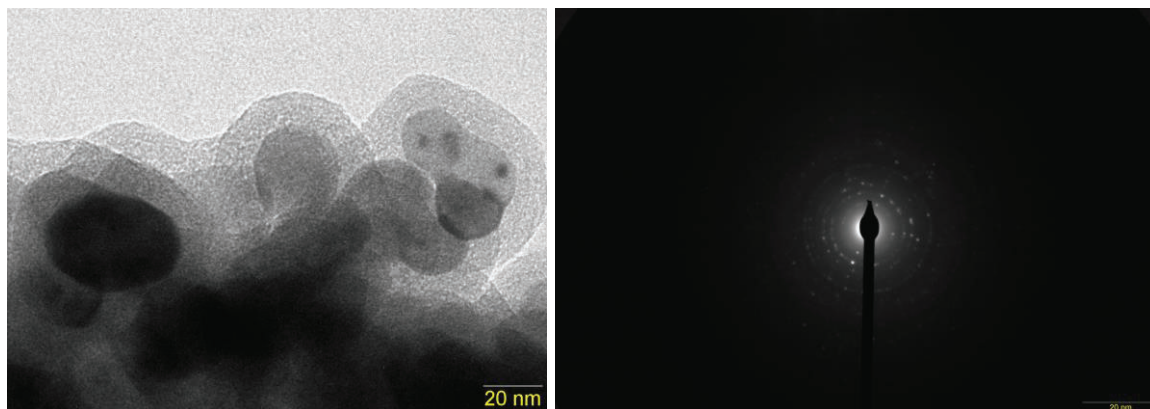
Fonte: Autoria própria.

Figura 54. SAED para o LAO:Tb₅@₅La:Eu₂@₅Si.



Fonte: Autoria própria.

Figura 55. SAED para o $\text{LAO:Tb}_5@_5\text{La:Eu}_2@_{30}\text{Si}$.



Fonte: Autoria própria.

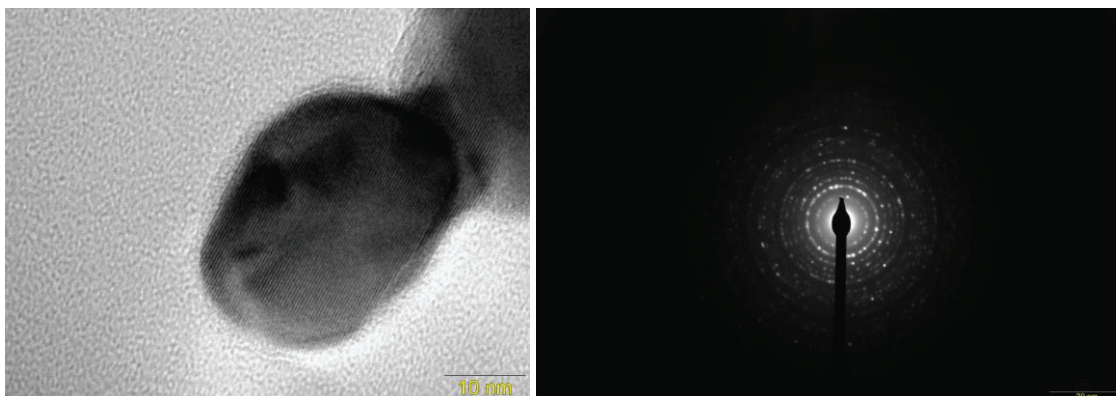
As **Figuras 54 a 56** foram analisadas utilizando o *software ImageJ*, cujos resultados estão presentes na **Tabela A35**, a partir dos quais é constatado para todas as amostras a presença de fases cristalinas compostas por LaAlO_3 e LaOHCO_3 , indexadas com as fichas JCPDS **82-478** e **24-547** respectivamente. O LaOHCO_3 formado provavelmente está presente na superfície do *core*, uma vez que foi observado nas imagens recobrimento não cristalino, tanto para o $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ quanto para o SiO_2 .

Com relação a cristalinidade do material, o perfil observado na difração de elétrons na forma círculos constituídos de pontos relativos às distâncias interplanares é característico de sistema policristalino. No entanto, na imagem de difração das amostras recobertas com uma camada de SiO_2 nota-se a perda da nitidez, ficando uma imagem desfocada, que se acentua no caso da amostra com 30% de SiO_2 , justamente por esta camada ser de natureza não cristalina e causar um maior espalhamento do feixe. Além dos sistemas *core/shell* também foram realizadas medidas de **SAED** para a amostra final, a qual teve como intuito verificar a influência de componentes orgânicas no material, as quais estão apresentadas no tópico a seguir.

4.5.3.2 SAED – Híbrido core/shell-C=N-Eu³⁺(dbm)

Um estudo similar ao descrito anteriormente foi realizado para o híbrido *core/shell*-C=N-Eu³⁺(dbm), que resultou na difração apresentada na **Figura 56**.

Figura 56. SAED para o híbrido *core/shell*-C=N-Eu³⁺(dbm).



Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos para o híbrido *core/shell*-C=N-Eu³⁺(dbm) a partir da **Figura 56**, estão apresentados na **Tabela A35**, sendo que para essa amostra é observado que as espécies **LaAlO₃** referente ao *core*, e **LaOHCO₃** presente em sua superfície, se mantém. Como esperado, a inclusão de componentes orgânicas ao sistema não influencia a difração de elétrons do *core*, uma vez que essas se encontram mais internas.

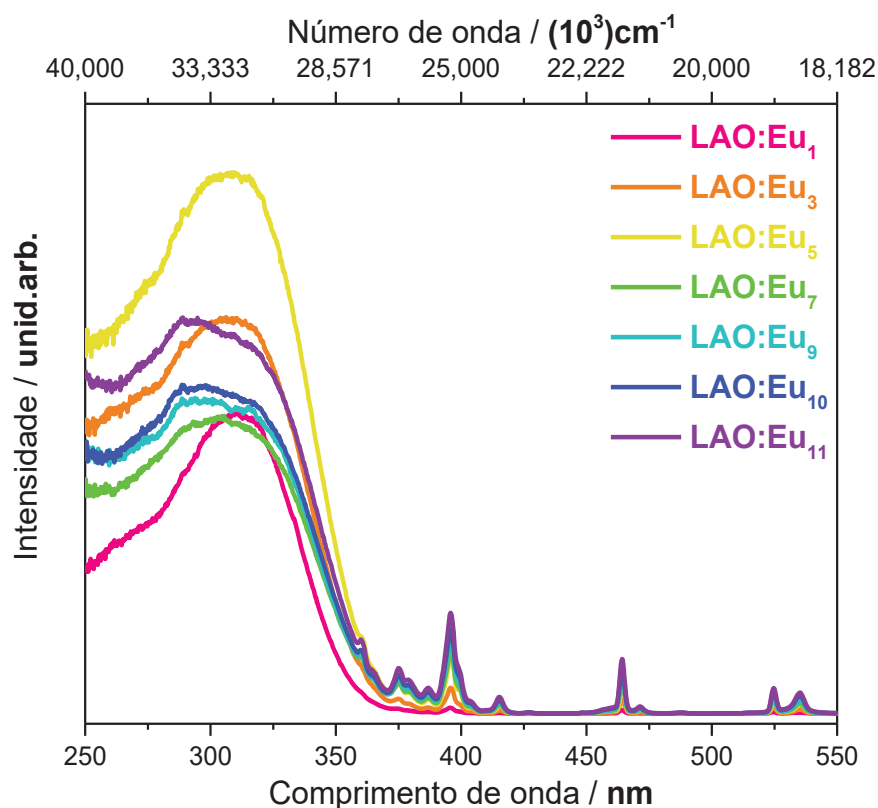
4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (EF)

O estudo das propriedades luminescentes dos materiais sintetizados foi realizado utilizando a espectroscopia de fotoluminescência no UV-Vis, monitorando a presença dos íons ativadores na matriz. Os resultados obtidos para as amostras contendo **Eu³⁺** e **Tb³⁺** serão discutidos separadamente no caso da etapa inicial de preparação e estudos das propriedades do *core*.

4.6.1 EF – “Core”

A técnica de fotoluminescência permite um estudo detalhado das propriedades óticas dos materiais, característica esta fundamental para avaliação da aplicabilidade dos sistemas produzidos. Na **Figura 57** tem-se os espectros de excitação das amostras dopadas com európio obtidas via método Pechini modificado.

Figura 57. Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente das amostras **LAO:Eu_n**, com a emissão fixada em 621 nm, utilizado filtro de 550 nm.

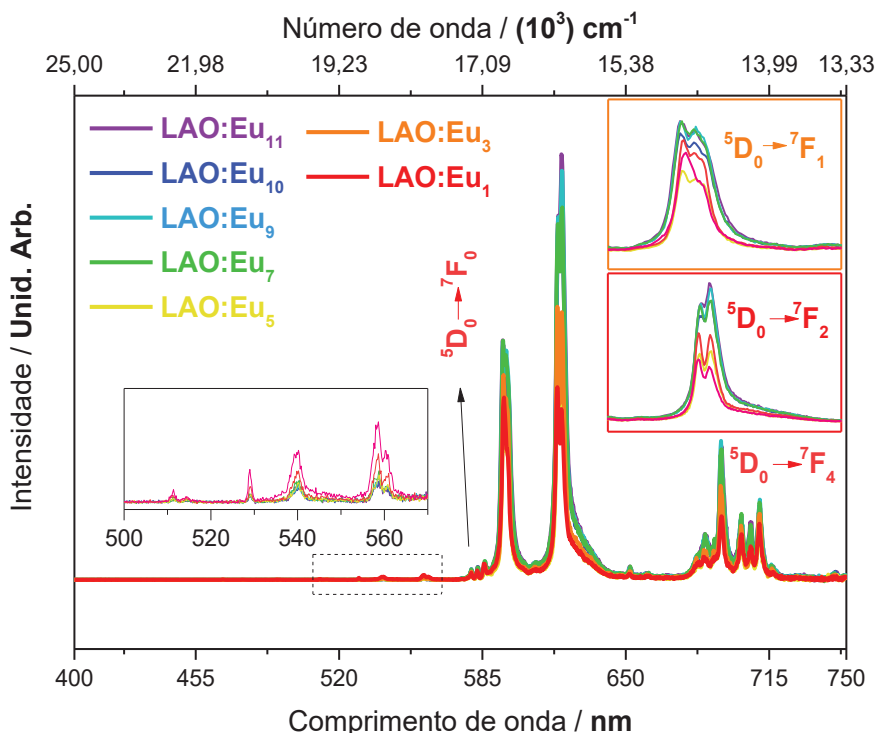


Fonte: Autoria própria.

Noss espectros de excitação das amostras **LAO:Eu_n** monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} em 621 nm, **Figura 57**, observa-se em todos os casos uma banda larga intensa com um máximo em aproximadamente 310 nm atribuída à transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ⁸² e um grupo de linhas em comprimentos de onda maiores devido às transições $f-f$ do $\text{Eu}^{3+} 4f^6$.⁸³

Na **Figura 58**, tem-se os espectros de emissão com a excitação fixada em 310 nm, ou seja, na banda de transferência de carga, para todas as amostras sintetizadas via método Pechini dopadas com európio, para investigar a influência da concentração do dopante na intensidade relativa de emissão.

Figura 58. Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente com excitação fixada em 310 nm para o **LAO:Eu_n** com diferentes dopagens.

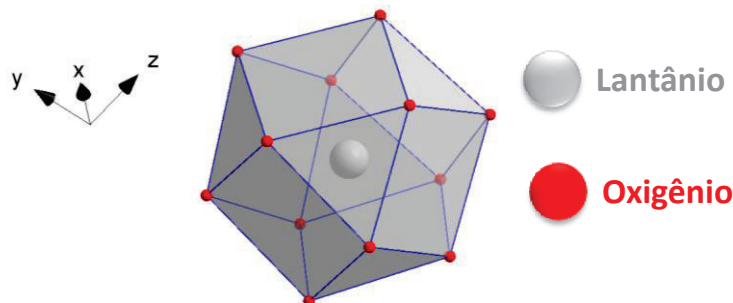


Fonte: Autoria própria.

Ao excitar na banda de transferência de carga em 310 nm, os espectros de emissão resultantes, **Figura 58**, apresentam as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$ e 4) do Eu^{3+} . A origem dessas transições (dipolo elétrico ou dipolo magnético) de níveis emissores para níveis de terminação depende da localização do íon Eu^{3+} na rede LaAlO_3 e o tipo de transição é determinado pela regra de seleção. A emissão com máximo por volta de 594 nm é atribuída à transição de dipolo magnético entre os níveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Já a emissão com máximo em 621 nm corresponde à transição hipersensível entre os níveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ devido ao mecanismo de dipolo elétrico forçado, e dentre as amostras sintetizadas as dopadas com 10 e a 11 % são as que exibem as maiores intensidades relativas de emissão desta transição. Em geral, quando o Eu^{3+} está localizado num sítio cristalográfico sem centro de inversão, sua transição de dipolo-elétrico forçado hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com emissão vermelha domina o espectro de emissão. Mas como nesses sistemas tem-se o íon ocupando um sítio com centro de inversão, a emissão no laranja $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ deveria ser dominante conforme resultados observados por Kaur e colaboradores.⁸³ No espectro de emissão, **Figura 58**, no entanto, observa-se intensificação da emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ mas não predominância, comparado a sistema que não apresente

essa simetria⁸⁴. Na **Figura 59** tem-se uma representação do sítio ocupado pelos lantanídeos nessa matriz.

Figura 59. Sítio de simetria ocupado pelo íon lantanídeo na matriz aluminato de lantânio.



Fonte: *Software Diamond v 4.4.1*

Como já comentado, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresenta uma intensidade relativa alta, sendo que esse fato se deve ao Eu^{3+} ocupar um sítio nessa matriz com centro de inversão, conforme representado na **Figura 59**. A presença desses sítios altamente simétricos dificulta as combinações dos termos J , fator este que relaxaria a regra de seleção relativa à proibição da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Desta forma, esta transição não deveria ser observada, entretanto conforme descrito anteriormente a presença de átomos substituintes com tamanhos menores geram deformações na rede (este processo será melhor elucidado quando realizarmos o refinamento estrutural de Rietveld). No entanto, não se pode desconsiderar que a observação da transição dita “proibida” 0-0 também é uma consequência do efeito de mistura de J (J -mixing).²⁶ A avaliação da relação entre as intensidades (e área) das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1(0-1)$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2(0-2)$ foi efetuada, e os resultados estão apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15. Intensidades relativas das transições 0-1 e 0-2 obtidas utilizando os espectros de emissão das amostras **LAO:Eu_n**

Dopagem	Área 0-1*	Área 0-2*	Intensidade 0-1*	Intensidade 0-2*
1	597054	956016	132279	139725
3	674546	1,254E6	148654	197943
5	537305	1,042E6	108668	158007
7	949326	1,862E6	173812	270154
9	948377	1,912E6	172556	295918
10	882944	1,797E6	157160	267749
11	997143	2,029E6	173646	308073

*As regiões dos espectros selecionadas foram as mesmas, 0-1 intervalo de 587,8 nm e 606,6 nm e a 0-2 intervalo de 611,2 nm e 644,0 nm.

Fonte: Autoria própria.

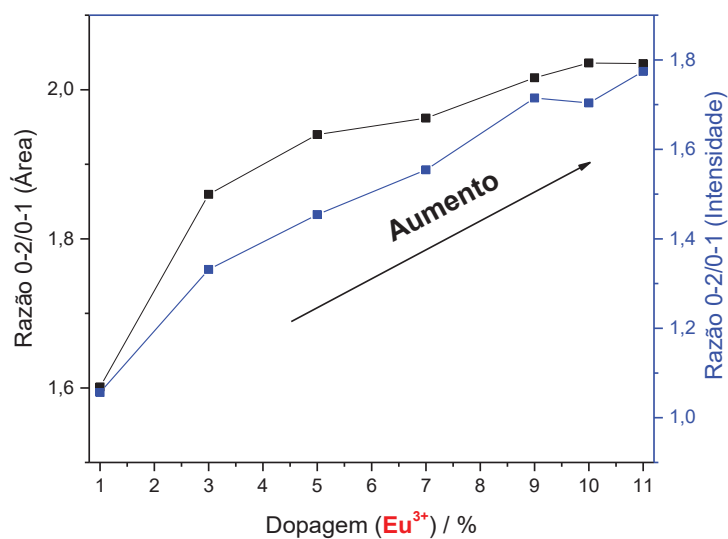
Utilizando a **Tabela 15**, estimou-se a relação de intensidade e área entre as transições 0-1 e 0-2, conforme apresentado na **Tabela 16**, cujos dados estão graficamente representados na **Figura 60**.

Tabela 16. Razão entre as intensidades e áreas das transições 0-2 e 0-1.

Dopagem	Área 0-2/0-1	Intensidade 0-2/0-1
1	1,601	1,056
3	1,860	1,331
5	1,940	1,454
7	1,962	1,554
9	2,016	1,715
10	2,036	1,704
11	2,035	1,774

Fonte: Autoria própria.

Figura 60. Razão entre as intensidades e áreas das transições 0-2 e 0-1.

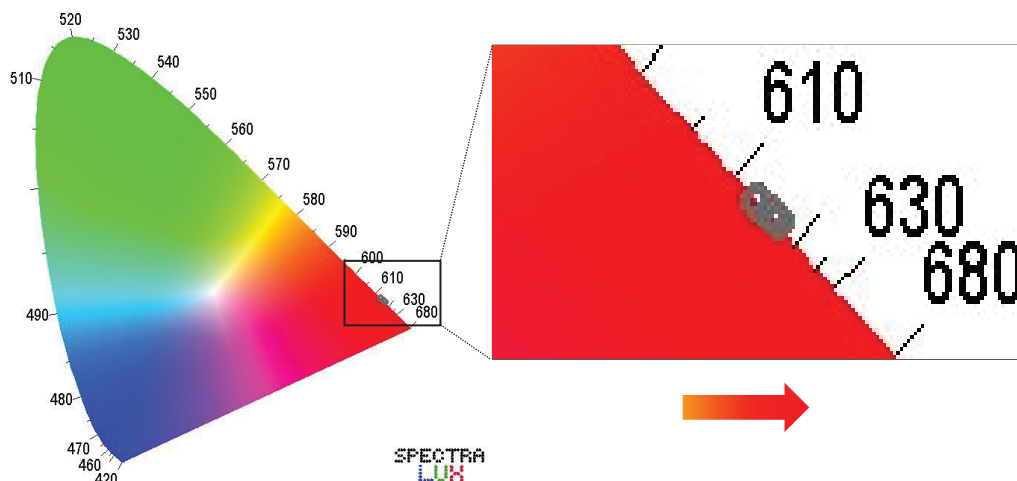


Fonte: Autoria própria.

O aumento observado nas razões de intensidade entre as transições 0-2 /0-1 tem relação com a incorporação de um íon com tamanho menor, ou seja, Eu^{3+} , do que o cátion formador de rede, no caso La^{3+} ; essa razão (0-2/0-1) aumenta indicando perda do centro de inversão, uma vez que concentrações maiores de Eu^{3+} nesse sistema resultam em maiores deformações e distorções locais.

A partir dos espectros de emissão medidos e discutidos até aqui, também foi feita a determinação do diagrama de cromaticidade para avaliação da cor de emissão e sua pureza das amostras dopadas com Eu^{3+} . A Comissão Internacional da Iluminação (CIE) estabeleceu padrões que permitem definir uma cor utilizando um tratamento matemático. Para descobrir as coordenadas de cor dos compostos sintetizados, os espectros de emissão foram analisados nas coordenadas do diagrama de cromaticidade CIE, **Figura 61**, em que a cor de qualquer fonte de luz pode ser obtida por meio de três variáveis $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ (funções de correspondência de cores), os quais foram gerados utilizando o *software Spectra lux*.

Figura 61. Diagrama de cromaticidade para as amostras de LAO preparadas pelo método Pechini e dopadas com Eu^{3+} .

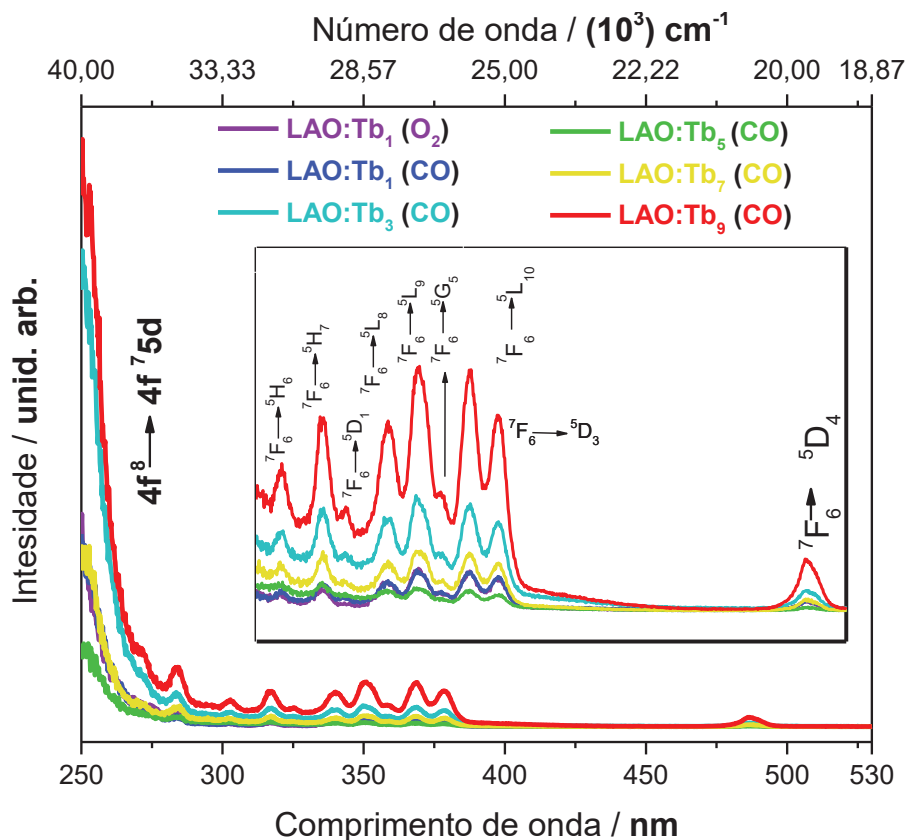


Fonte: Autoria própria.

Nos diagramas de cores das amostras **LAO:Eu_n** observa-se que ao se aumentar a concentração de dopante a cor desloca-se para comprimentos de onda maiores, ou seja, para o vermelho, o que já é esperado devido aos resultados obtidos na **Tabela 16**, onde analisou-se a razão entre as transições 0-2/0-1 e observou-se aumento. A intensificação da transição 0-2 resulta em maior contribuição dessa componente na cor do material. Para todas as amostras sintetizadas verifica-se alta pureza de cor (100%) e variação entre 614 nm (dopado a 1%) e 617nm (dopado a 11%).

Também foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência para as amostras dopadas com térbio(III), preparadas pelo método Pechini. Neste caso foi estudado além da variação da concentração na emissão do material, a presença da atmosfera redutora e sua influência na oxidação do térbio(IV) (Tb^{4+}), o qual pode ser formado durante a calcinação ao se utilizar fluxo de ar. Nas **Figuras 62 e 64**, têm-se os espectros de excitação e de emissão, respectivamente, de todas as amostras contendo térbio sintetizadas para avaliar o efeito da concentração e atmosfera redutora.

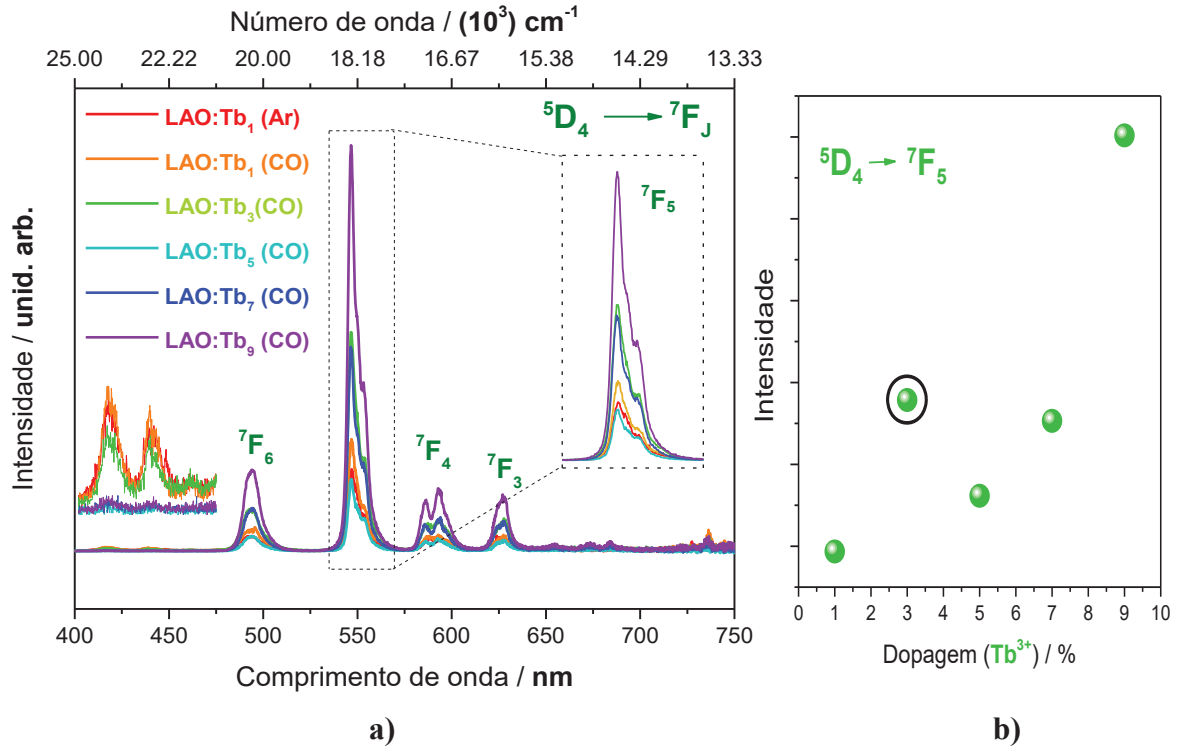
Figura 62. Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente com emissão fixada em 547 nm das amostras de LAO:Tb_n com diferentes dopagens.



Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de excitação das amostras **LAO:Tb_n**, **Figura 62**, (para o caso da amostra dopada a 1% estão apresentados dois espectros relativos às diferentes atmosferas de síntese, ou seja, utilizando fluxo de ar ou carvão ativado durante a calcinação, conforme descrito na Seção 3.2.1) manteve-se a emissão fixada em 547 nm referente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do **Tb³⁺**. Nestes espectros observa-se uma banda de excitação intensa e larga que se inicia abaixo de 275 nm, atribuída à transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ (banda do tipo *f-d*, permitida por Laporte). Também são observadas algumas linhas estreitas em comprimentos de onda acima de 300 nm, **Figura 62**, devido às transições *f-f* dentro da configuração **Tb³⁺ 4f⁸**. Para o estudo da emissão destes luminóforos sintetizados fixou-se a excitação no λ_{max} em 250 nm e analisou-se os espectros no intervalo de 400 a 750 nm, **Figura 63**.

Figura 63. Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente com excitação fixada em 250 nm para o LAO:Tb_n com diferentes dopagens a) Relação entre a intensidade de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e a dopagem para as amostras LAO:Tb_n utilizando atmosfera redutora de CO, em destaque a dopagem a 3%.



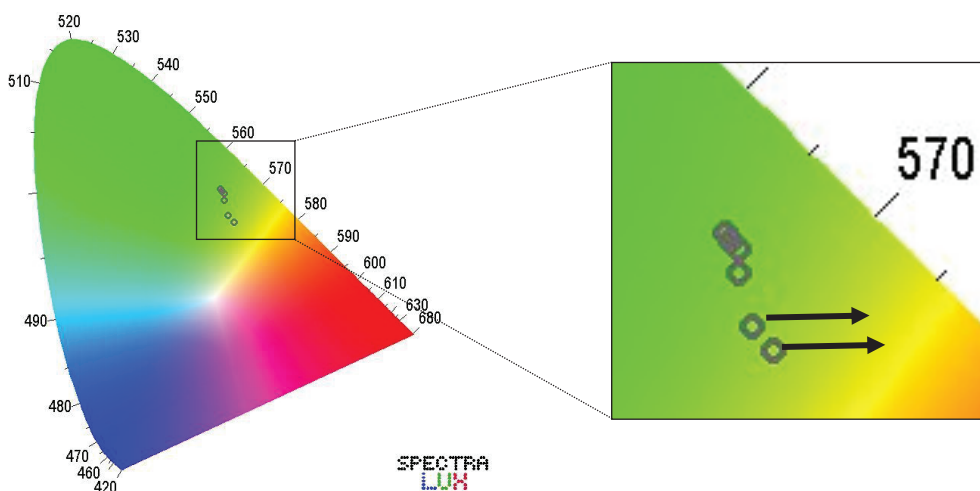
Fonte: Autoria própria.

As principais emissões do íon Tb^{3+} , **Figura 63 a)**, devem-se às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) predominantemente na região do verde, sendo que a emissão no azul (observada abaixo de 450 nm nas amostras sintetizadas) só é possível em concentrações baixas de térbio, devido a uma contribuição considerável para a emissão do nível de mais alta energia $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$.^{85,86} Desta forma, ao excitar a partir da transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ em 250 nm, observa-se o conjunto das transições $f \rightarrow f$ dentro da configuração eletrônica $\text{Tb}^{3+} 4f^8$, ou seja, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (490 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (547 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (580 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 nm). A transição mais intensa está localizado em 547 nm, correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} . Devido à relaxação cruzada entre as transições $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ e $^7F_0 \rightarrow ^7F_6$ de dois íons Tb^{3+} vizinhos, as emissões azuis das transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ são extintas, porém, no caso estudado, essas transições ainda são verificadas em baixas concentrações. Observa-se ainda a diminuição na intensidade relativa dessas transições em função do aumento da concentração de Tb^{3+20} , sendo que na **Figura 63 b)** este comportamento fica claro a partir do gráfico da concentração de dopante em função da intensidade de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. A partir da investigação da variação da concentração do íon na matriz,

verifica-se maior intensidade de emissão ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) para a amostra dopada com maior concentração de térbio (9%) sob a mesma atmosfera de síntese (reduzora); esse aumento da intensidade com a concentração era algo já esperado, pois dados na literatura mostram que para a mesma matriz dopada com térbio, o limite de dopagem é de 10%⁸⁷, sendo que até essa concentração não é verificado o efeito de supressão por concentração.

Através dos espectros de emissão das amostras contendo Tb^{3+} verifica-se também a influência da atmosfera utilizada durante a síntese; a presença de atmosfera CO (contendo carvão ativado) proporciona maior intensidade relativa de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, o que pode indicar maior concentração de íons Tb^{3+} . Já para a amostra sintetizada sem a presença de atmosfera CO (apenas com o fluxo de ar), provavelmente houve a oxidação do térbio(III) para o estado de oxidação 4+ (Tb^{4+}), diminuindo a emissão da transição relativa ao térbio trivalente. Com base nesses resultados obtidos, as sínteses das amostras contendo térbio seguintes, foram padronizadas utilizando atmosfera CO, ou seja, para a preparação do core dopado com Tb^{3+} , o qual será o precursor do sistema híbrido. Utilizando os espectros de emissão apresentados anteriormente para as amostras $LAO:Tb_n$, gerou-se os diagramas de cromaticidade, **Figura 64**.

Figura 64. Diagrama de cromaticidade para as amostras $LAO:Tb_n$ preparadas pelo método Pechini.



Fonte: Autoria própria.

Para as duas amostras dopadas a 1% (destacadas), obtidas sob diferentes atmosferas de calcinação, verifica-se pureza de cor relativamente baixa (59%); as cores entre elas diferem sendo que o $LAO:Tb_1(Ar)$ apresenta $\lambda_{dominante}$ em 574 nm e o $LAO:Tb_1(CO)$ teve seu $\lambda_{dominante}$ em 577 nm. O aumento da concentração de térbio(III) resulta em aumento da pureza de

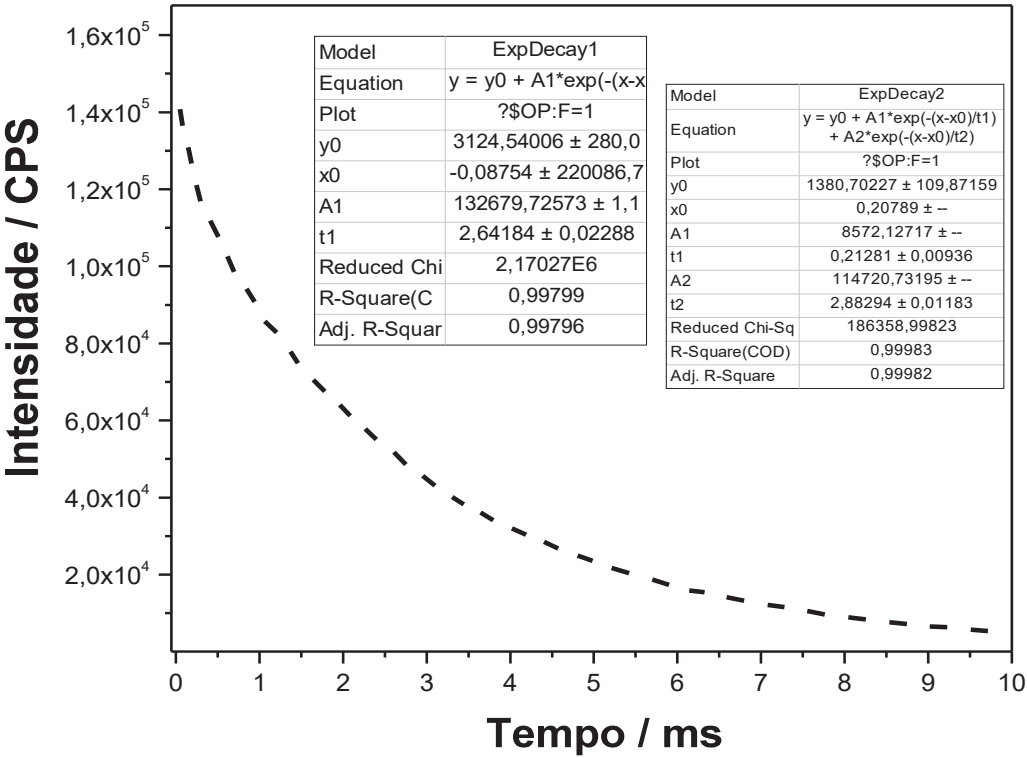
LAO:Tb₁ (59%) para **LAO:Tb₅ (71%)**, sendo que a partir dessa porcentagem de dopante a pureza estabiliza-se em 71%. Para as **LAO:Tb₅** a **LAO:Tb₉** constata-se alteração nos valores de $\lambda_{\text{dominante}}$.

Tempo de Vida

Um parâmetro extremamente importante para estudar sistemas luminescentes é o tempo de vida de um estado. O tempo de vida de um estado emissor pode ser utilizado para determinar a eficiência quântica do mesmo, definida como a razão entre as contribuições radiativas (A_{rad}) e totais (radiativas e não-radiativas, A_{nrad}), envolvidas no processo de decaimento do estado emissor.

Na **Figura 65** tem-se a curva de decaimento de emissão da amostra **LAO:Eu₁**, a qual será posteriormente utilizada para estimar o tempo de vida dos materiais sintetizados, aplicando-se ajustes não-lineares (exponenciais). Os dados obtidos pelos ajustes para as amostras dopadas com európio estão apresentados na **Tabela 17**.

Figura 65. Curva de decaimento de emissão obtidas à temperatura ambiente do estado excitado ⁵D₀ do íon Eu³⁺, excitação em 250 nm, emissão em 621 nm, para a amostra **LAO:Eu₁**. Juntamente com os ajustes exponenciais.



Fonte: Autoria própria.

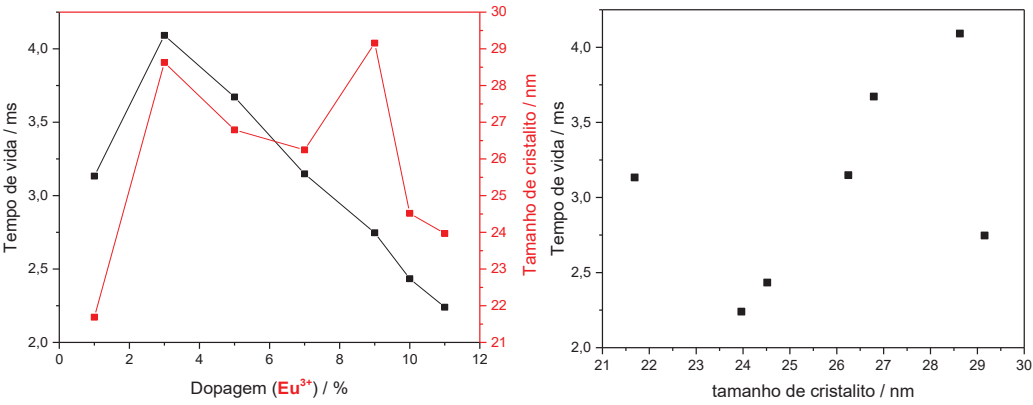
Tabela 17. Tempo de vida (τ) do estado excitado 5D_0 obtidos considerando um ajuste monoexponencial, para as amostras **LAO:Eu_n**.

Mono-exponencial			
	τ_l	A ₁	R ²
Dopagem (Eu ³⁺)	1	2,64	132679,7
	3	3,87	393181,5
	5	3,46	427569,9
	7	2,87	441916,3
	9	2,53	508721,8
	10	2,32	461423,9
	11	2,07	480103,6

Fonte: Autoria própria.

Os tempos de vida foram determinados a partir de ajustes mono, bi e tri-exponenciais para todas as amostras. Como os valores do ajuste (R^2) mais próximos da unidade foram aqueles obtidos para o ajuste tri-exponencial, este foi o selecionado para ser utilizado nas próximas considerações. A **Figura 66** relaciona o tamanho de cristalito calculado utilizando os difratogramas das amostras LAO:Eu_n com os tempos de vida, **Tabela 17**.

Figura 66. Relação entre o tempo de vida, tamanho de cristalito e dopagem para as amostras LAO:Eu_n.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados obtidos verifica-se a correlação entre o tamanho de cristalito e o tempo de vida; exceto pelas dopagens a 9 % e 1%, todas as outras seguem um padrão de aumento do tempo de vida com o aumento do tamanho de cristalito. Outro fator que influencia diretamente nesses dois parâmetros é a concentração do dopante, a qual diminui o tamanho de cristalito conforme tem sua concentração aumentada.

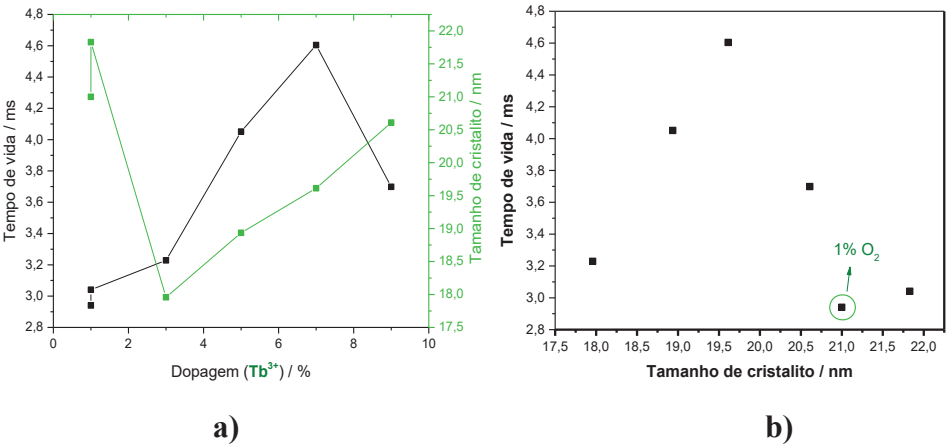
Foram realizadas as mesmas medidas de tempo de vida para todas as amostras sintetizadas dopadas com térbio (**LAO:Tb_n**), sendo que foram fixados a excitação em 250 nm e a emissão em 547 nm. Foram realizados ajustes exponenciais para todas as medidas, **Tabela 18**. A **Figura 67** relaciona o tamanho de cristalito calculado utilizando os difratogramas das amostras LAO:Tb_n com os tempos de vida.

Tabela 18. Tempo de vida (τ) do estado excitado 5D_4 obtidos considerando um ajuste monoexponencial, para as amostras **LAO:Tb_n**.

		Mono-exponencial		
		τ_1	A ₁	R ²
Dopagem (Tb ³⁺)	1(O ₂)	2,296	21415,69	0,99556
	1	2,353	27868,16	0,99643
	3	2,610	47614,45	0,99559
	5	2,934	17171,31	0,99218
	7	3,313	31323,95	0,99268
	9	2,961	67221,19	0,99482

Fonte: Autoria própria.

Figura 67.Relação entre o tempo de vida, tamanho de cristalito e dopagem para as amostras **LAO:Tb_n**



Fonte: Autoria própria.

Analisando os parâmetros de tempo de vida ajustados triexponencialmente, **Tabela 18**, juntamente com a **Figura 67 a)**, nota-se aumento do tempo de vida do estado excitado com a concentração, sendo o maior tempo de vida observado para o LAO:Tb₇ (4,60 ms). A tendência de aumento de $\langle \tau \rangle$ com a concentração difere dos resultados obtidos por Deren *et al*⁸⁸, onde observaram para o mesmo composto tempos de vida menores que 2 ms, sendo que também

verificaram decréscimo de $\langle \tau \rangle$ com a concentração. Comparando-se os sistemas obtidos sob diferentes atmosferas de calcinação (atmosfera oxidante e redutora) não são observadas grandes variações nos tempos de vida, indicando que esse fator não influenciou nesse parâmetro. Na **Figura 67 b)** observa-se valor máximo de $\langle \tau \rangle$ em tamanhos de cristalitos intermediários ($\sim 19,7$ nm), diferentemente do resultados encontrados para as amostras dopadas com európio(III).

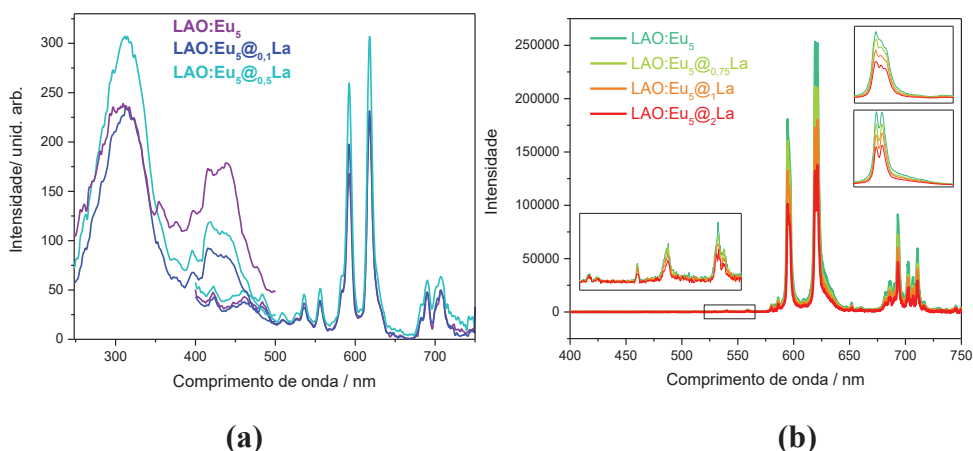
4.6.2 EF – *Core-Shell*

As amostras recobertas também foram investigadas por essa técnica de modo a estudar as propriedades óticas obtidas pelos materiais após a incorporação de outro dopante no sistema. Dessa forma foram investigados os sistemas **LAO:Eu₅** recoberto com óxido de lantânio e **LAO:Tb₅** recoberto com óxido de lantânio dopado com európio.

4.6.2.1 LAO:Eu₅@_nLa

Nesta etapa do presente estudo foi possível apenas o estudo de dois tipos distintos de *core/shell*, um contendo recobrimento com La₂O₃ e outro recoberto com La₂O₃:Eu³⁺; no primeiro caso variou-se a concentração de recobrimento de 0,1 e 0,5 **(a)**, 0,75 1 e 2 %**(b)** de modo a investigar a influência da espessura da camada nas propriedades luminescentes do material. Na **Figura 68** tem-se os espectros de emissão referentes a amostra **LAO:Eu₅** recoberta com La₂O₃. Devido longo tempo de aquisição das medidas e as mesmas terem sido efetuadas em outra instituição, optou-se em não realizar as medidas de excitação.

Figura 68. Espectros de emissão com a excitação fixada em 310 nm, para LAO:Eu³⁺recoberto ou não com La₂O₃



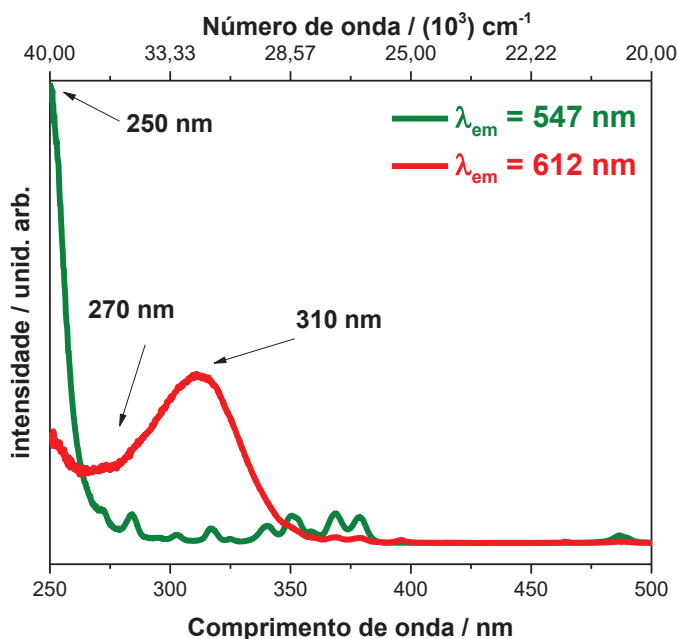
Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de emissão da **Figura 68**, observamos a diminuição da intensidade de emissão relativa com aumento da espessura do *shell*; isso se deve à presença dessa camada externa estar reduzindo a interação entre o núcleo e a energia utilizada para excitar. Provavelmente recobrimentos inferiores a 0,75 % terão pouca influência ou até mesmo aumentarão a intensidade de emissão do material, conforme observamos em medidas efetuadas utilizando o espectrofluorímetro disponível em nosso laboratório, de menor resolução, **Figura 68 a)**. Os espectros obtidos para os recobrimentos a 0,1 e 0,5 % tiveram intensificação na emissão relativa referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, esse efeito pode ser causado pela proteção superficial, resultante da presença de uma camada protetora, a qual impede o contato direto entre os íons ativadores e grupos desativadores (presentes nas superfícies das partículas, como hidroxilas e carbonatos), que de forma não radiativa (vibração) absorvem parte da energia emitida. Entretanto camadas muito espessas sobre a superfície tem influência contrária, levando à diminuição da intensidade de emissão da transição.

4.6.2.2 LAO:Tb@_nLa:Eu

Na **Figura 69** tem-se o espectro de excitação da amostra **LAO:Tb**s recoberta com uma camada de **La₂O₃:Eu³⁺**, onde investigou-se a região característica de ambos os emissores e a influência da concentração de dopante nos espectros de emissão.

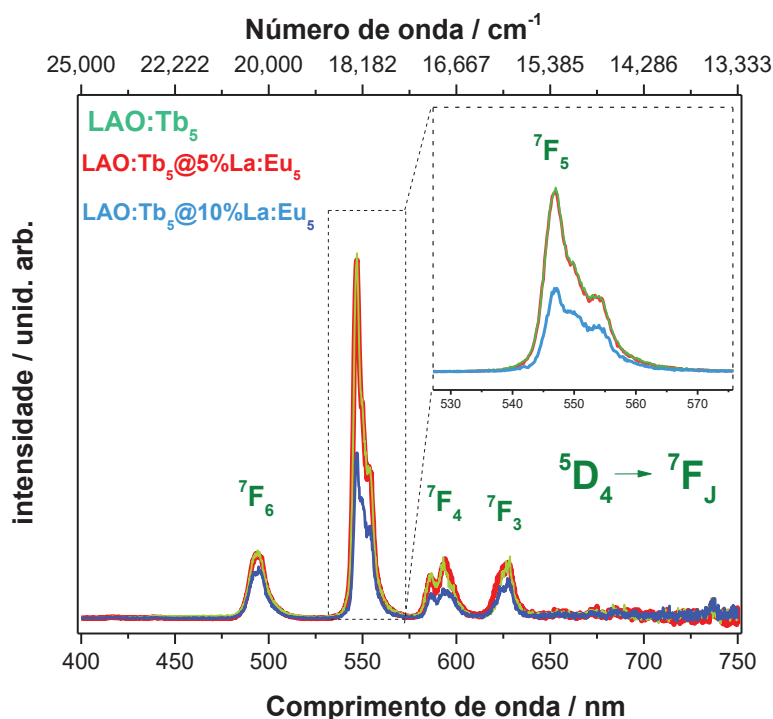
Figura 69.Espectro de excitação parao LAO:Tb₅@_nLa:Eus.



Fonte: Autoria própria.

Nesta **Figura 69** tem-se as medidas realizadas fixando a emissão em duas regiões, em 547 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) para investigar a presença e influência do európio(III) nas transições do térbio(III) e em 621 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) para investigar a incorporação do európio no sistema *core/shell*. Mantendo a emissão fixada na transição em 612 nm, observa-se uma banda semelhante à matriz dopada com Eu^{3+} com máximo em 310 nm, apresentada na Seção 4.5.1. Desta forma, três regiões foram investigadas a partir dos espectros de excitação, ou seja, espectros de emissão foram medidos, **Figuras 70 a 72**, fixando-se a excitação em 250 nm relativa ao térbio(III), em 310 nm referente ao európio(III) e em 270 nm, uma região intermediária.

Figura 70. Espectros de emissão com a excitação fixada em 250 nm, para **LAO:Tb@nLa:Eu₅**

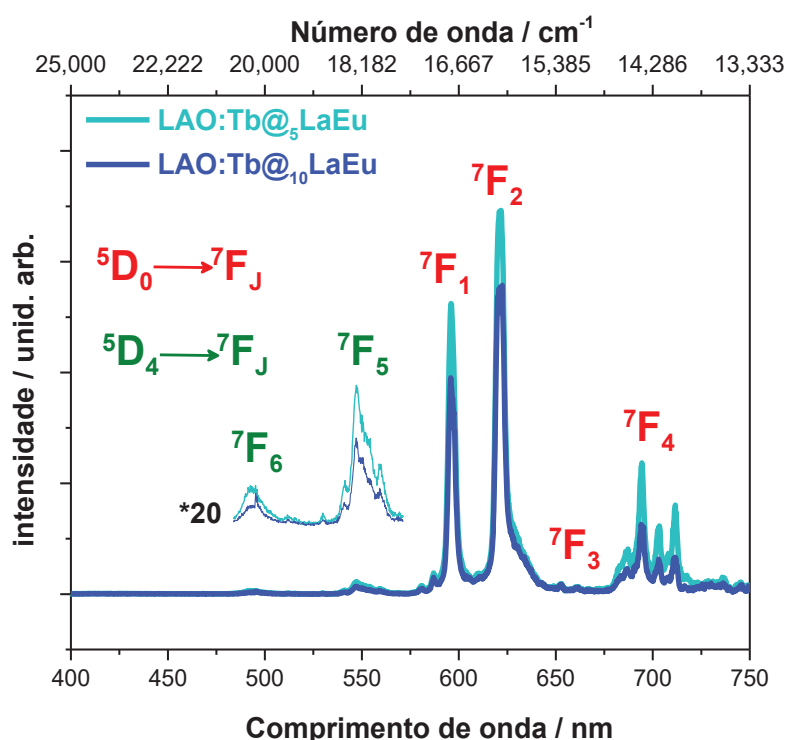


Fonte: Autoria própria.

Nos espectros obtidos, **Figura 70**, mantendo-se a excitação fixada em 250 nm, são verificadas as transições características do íon emissor térbio(III), presente no núcleo, com máximo em 547 nm referente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. As transições relativas ao íon Eu^{3+} não são detectadas sob esta excitação, o que pode ser uma consequência das mesmas apresentarem baixa intensidade sendo sobrepostas pelas transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_4, ^7F_3$ do térbio(III). A partir dos espectros observa-se diminuição da intensidade de emissão com o aumento da porcentagem de

recobrimento. Nesse caso o encapsulamento com alta concentração (10%) reduziu a intensidade de emissão e esses resultados são similares aos obtidos para os recobrimentos com La_2O_3 . A dopagem a 5% não altera a intensidade relativa de emissão, quando comparado com o *core*, indicando que até essa dopagem com $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a concentração não influencia negativamente a emissão. Já com o intuito de investigar a presença de Eu^{3+} no sistema fixou-se a excitação 310 nm, **Figura 71**.

Figura 71. Espectros de emissão com a excitação fixada em 310 nm, para **LAO:Tb₅@nLa:Eu**



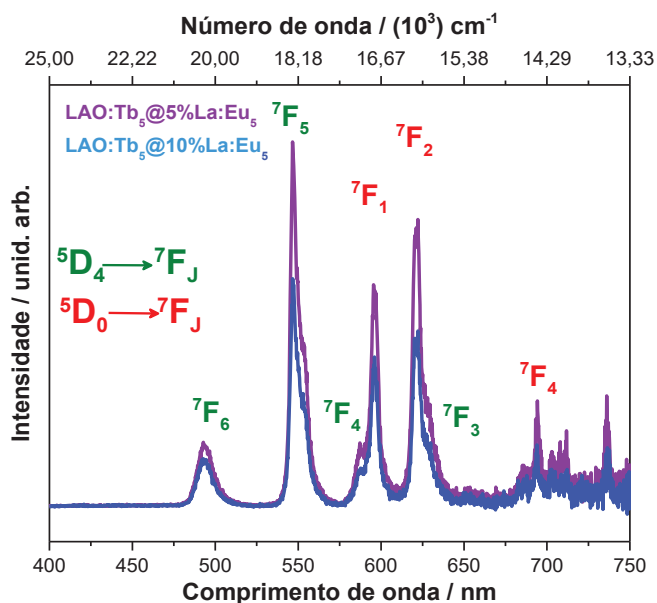
Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de emissão, **Figura 71**, são verificadas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1,2,3,4$) características da emissão do íon európio(III), sendo que a alta intensidade relativa da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, indica que o mesmo deve estar ocupando sítios semelhantes ao Eu^{3+} dopando LaAlO_3 ([Seção 4.2.1.](#)). Também é possível detectar a presença das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ relativas ao térbio. Assim como para a emissão sob excitação em 250 nm, para esta as intensidades seguem o mesmo padrão, sendo o recobrimento a 5% o que apresenta maior intensidade relativa de emissão. Um dos fatores que explicaria a maior intensidade relativa na emissão referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) para o recobrimento a 5%, podendo estar relacionada a perda de parte do európio durante a etapa de lavagem para o recobrimento a 10%, já que em ambos os casos o luminóforo usado para o recobrimento, ou seja, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(5\%)$,

tem a mesma dopagem e portanto esperaríamos que as intensidades fossem similares, ambos os materiais serão sintetizados novamente.

Buscando investigar as emissões simultâneas de ambos os dopantes, fixou-se a excitação em 270 nm, sendo essa uma região intermediária entre as excitações, **Figura 72**.

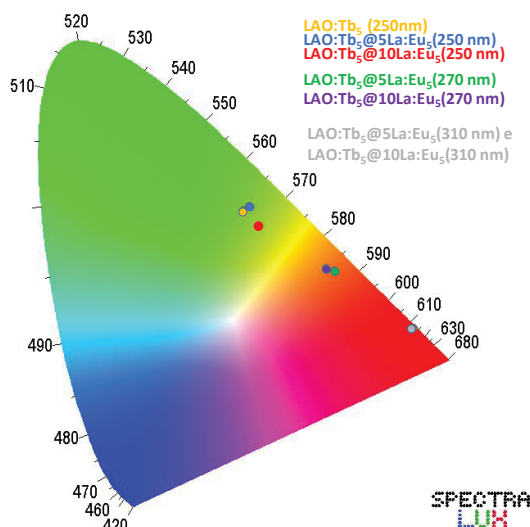
Figura 72. Espectros de emissão com a excitação fixada em 250 nm, para LAO:Tb₅@nLa:Eu₅



Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 72** tem-se os espectros de emissão, obtidos ao fixar-se a excitação em 270 nm, onde é possível observar a presença das transições características de ambos os dopantes com intensidades próximas, resultados semelhantes aos apresentados anteriormente, com relação ao recobrimento e as intensidades relativas de emissão. A partir dos resultados obtidos para todas as regiões excitadas, pode-se modular a cor de ambos os materiais alterando o comprimento de onda de excitação num intervalo que pode variar do verde ao vermelho. Esta modulação pode ser melhor avaliada a partir do diagrama de cromaticidade gerado utilizando estes espectros de emissão das amostras LAO:Tb₅@nLa:Eu₅ e o *core*, **Figura 73**.

Figura 73. Diagrama de cromaticidade para as amostras recobertas e o padrão.



Fonte: Autoria própria.

Neste diagrama de cromaticidade, **Figura 73**, verifica-se que a excitação em maiores energias (**250 nm**) resulta na cor de emissão na região do verde, característica do térbio(III), com pureza de cor de **74,5 %** e **68,3 %** para **LAO:Tb₅@5La:Eu₅** ($\lambda_{\text{dom}}=561,8$ nm) e **LAO:Tb₅@10La:Eu₅** ($\lambda_{\text{dom}}=566,0$) respectivamente. Ou seja, há um aumento da pureza de cor para o recobrimento a **5%** quando comparado com o **LAO:Tb₅ (core)**, 69,4 %. Já a excitação intermediária em 270 nm para ambas as amostras resulta em cor de emissão no laranja, com **83,0 %** de pureza para o **LAO:Tb₅@5La:Eu₅** ($\lambda_{\text{dom}}=585,6$ nm) e **86,0%** para o **LAO:Tb₅@10La:Eu₅** ($\lambda_{\text{dom}}=587,0$ nm). Por fim os espectros de emissão obtidos para a excitação em 310 nm resultam em alta pureza de cor para ambas as amostras na região do vermelho (**~98,2%**) com $\lambda_{\text{dom}}=614,0$ nm. Não foram obtidos os espectros para o *core* em 270 e 310 nm, apenas em 250 nm, isso se deve a mesma não apresentar európio(III) em sua composição.

A partir dos resultados obtidos para os espectros de emissão e excitação realizou-se medidas de tempo de vida de estado excitado fixando a excitação em 250 nm juntamente com a emissão em 547nm para investigar a influência dos recobrimentos sob o tempo de vida do térbio(III). Também foi investigada a presença do íon **Eu³⁺** fixando a excitação em 310 nm e a emissão em 612 nm, os resultados das análises estão apresentados na **Tabela 19**.

Tabela 19. Tempo de vida (τ) do estado excitado $^5D_4(\text{Tb}^{3+})$ e $^5D_0(\text{Eu}^{3+})$ obtidos considerando um ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponenciais.

	τ_1	A ₁	τ_1	A ₁	τ_2	A ₂	$\langle\tau\rangle/\text{ms}$
Core (547 nm)	-	-	0,52	9009	2,85	31965	2,73
Shell 5% (547 nm)	-	-	0,65	7848	2,89	24641	2,74
Shell 10% (547 nm)	-	-	0,50	6461	2,81	23685	2,71
Shell 25% (547 nm)	-	-	0,81	7847	3,01	17394	2,77
Core (621 nm)*	-	-	-	-	-	-	-
Shell 5% (621 nm)	3,1	26438	-	-	-	-	-
Shell 10% (621 nm)	3,3	20100	-	-	-	-	-
Shell 25% (621 nm)	3,0	25668	-	-	-	-	-

*O decaimento observado para esse material foi muito rápido, isso se deve à ausência do íon emissor európio, e a região selecionada para a análise refere-se à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ de baixa intensidade juntamente com a excitação em 310 nm, a qual diminui ainda mais a intensidade.

Fonte: Autoria própria.

Com os dados extraídos da **Tabela 19**, observa-se maiores valores de R^2 , ou seja, mais próximos da unidade (o qual indica a que função a curva melhor se ajusta) para os ajustes biexponenciais (térbio) e monoexponenciais (európio), onde é verificado que a presença do *core/shell* não influencia os tempos de vida do estado $^5D_4(\text{Tb}^{3+})$, sendo o maior valor de τ encontrado o da amostra recoberta a 25% (2,77 ms). Os valores estimados estão próximos de 3,67 ms, sendo esse o tempo de vida estimado para o LAO:Eu₅, o que corrobora com os resultados de emissão discutidos anteriormente, onde foi inferida a provável dopagem da superfície do core com Eu³⁺.

Nos resultados apresentados anteriormente para o LAO:Eu_n verificou-se a diminuição no tempo de vida com a concentração. Sendo que para os *core/shell* observa-se aumento no tempo de vida ao aumentar-se o recobrimento (de 5% para 10%). Acredita-se que parte do material utilizado para o recobrimento a 10% pode ter sido perdido uma vez que este apresenta tempo de vida maior, corroborando com os resultados de emissão, onde verificou-se menor intensidade relativa para esse material, quando a excitação é fixada 310 nm. Com base nos resultados obtidos provavelmente a formação do *shell* está resultando em parcial dopagem do *core*, fato este que explicaria a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ intensa.

A partir dos espectros de emissão e dos tempos de vida é possível estimar os parâmetros de Judd-Ofelt, assim como a eficiência quântica para cada processo. Os parâmetros de Judd-

Ofelt, especificamente, são determinados expressando as intensidades de emissão em termos das áreas integradas sob as bandas de emissão no espectro de luminescência.²⁶ O parâmetro Ω_2 , é indicativo do grau de assimetria local ao qual o íon ativador está inserido; por outro lado, o parâmetro Ω_4 está relacionado com o grau de covalência ao redor do centro luminescente.^{89, 90} A eficiência quântica é definida como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos, os quais estão diretamente relacionados com os processos radiativos e não radiativos.²⁶

Tabela 20. Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} .

	Ω_2 ($\text{e}^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\text{e}^{-20} \text{ cm}^2$)	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nr}} (\text{s}^{-1})$	EQ (%)
<i>Shell 5% (621 nm)</i>	3.31	4.26	207.1	115.5	64.19
<i>Shell 10% (621 nm)</i>	3.69	2.95	198.9	104.2	65.62
<i>Shell 25% (621 nm)</i>	3.37	4.23	208.5	124.8	62.57

Fonte: Autoria própria.

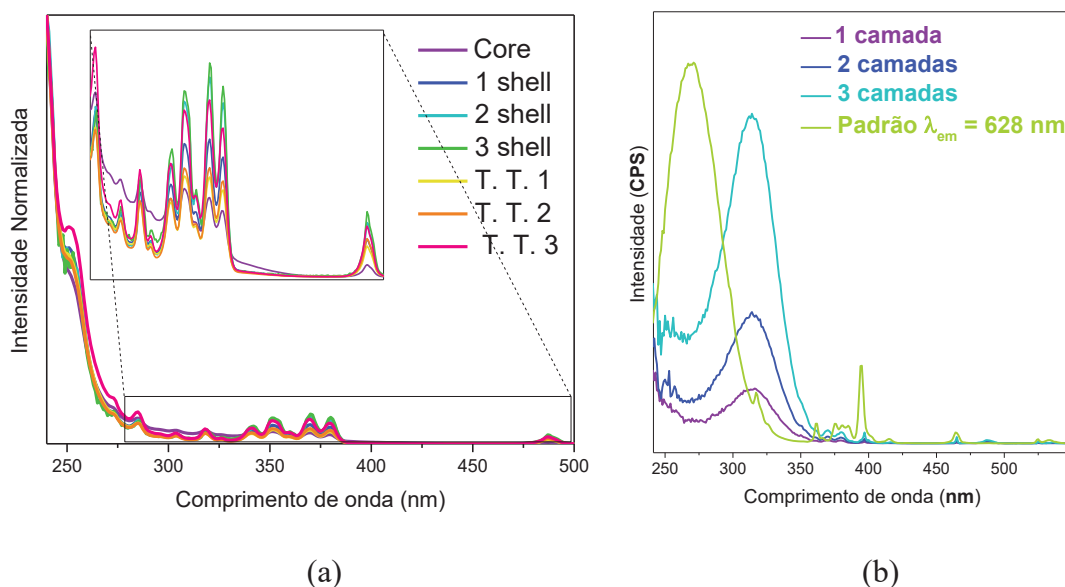
De todos os parâmetros analisados o recobrimento que resultou em maior eficiência quântica (65.6%), foi o recoberto com uma camada de 10% em mol de $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, sendo essa amostra a que apresenta maior valor de Ω_2 (3,69). Isto é um indicativo de que o recobrimento com 25% em mol não foi efetivo, já que esperaríamos diminuição da simetria, devido a incorporação de impureza. Já o menor valor de Ω_4 (2,95) para a amostra com uma camada de 10% indica diminuição da covalência. Sendo assim neste estudo preliminar a amostra que exibiu os melhores resultados tanto de intensidade relativa de emissão, como de eficiência quântica, foi o recobrimento contendo *shell* de 10% em mol.

As amostras produzidas nas etapas sequenciais tiveram suas análises de espectroscopia de luminescência realizadas utilizando o espectrofluorímetro **Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3**, sob responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo José Nassar (UNIFRAN), como descrito no item relativo à caracterização, diferentemente daquelas discutidas até aqui. Desta forma, eventuais variações observadas nos comprimentos de onda de excitação e de emissão devem-se a este detalhe.

4.6.2.3 LAO:Tb@₅La:Eu variação do número de camadas do *shell*

Foram realizadas medidas de excitação com a emissão fixada tanto em 544 nm, característica do **Tb³⁺**, como em 619 nm, relativa ao **Eu³⁺**, para as amostras contendo diferentes camadas de *shell* (La₂O₃:Eu³⁺). É importante lembrar que a cada adição de camada, é realizado um tratamento térmico de 950°C por duas horas. Para avaliar isoladamente a influência deste tratamento térmico nas propriedades ópticas dos sistemas em estudo, amostras do *core* denominadas **T. T. 1** a **T. T. 3** passaram por tratamentos térmicos sequenciais. Este procedimento permite investigar a influência da temperatura de calcinação (950°C- 2h) ocasionada pela inclusão de camadas, sem a influência do material de recobrimento.

Figura 74. Espectros de excitação com a emissão fixada em 544 nm (a) e 619 nm (b) para as amostras de **LAO:Tb₅** recobertas com diferentes camadas, assim como de amostras de **LAO:Tb₅** submetidas a 1, 2 ou 3 calcinações sucessivas de 950°C/2h.

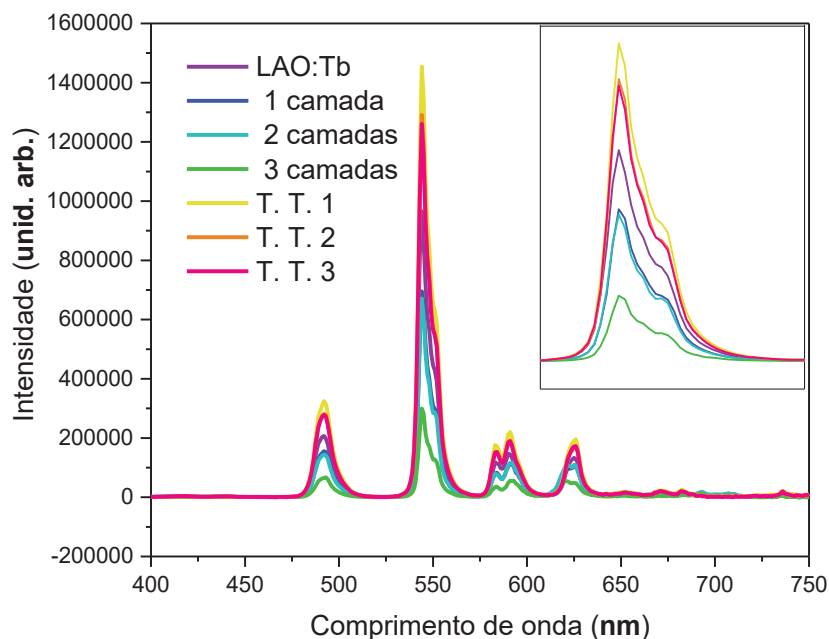


Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 74** tem-se as medidas realizadas fixando a emissão em duas regiões, em 544 nm (**⁵D₄→⁷F₅**) para investigar a presença e influência do európio(III) nas transições do térbio(III) e em 619 nm (**⁵D₀→⁷F₂** do **Eu³⁺**) para investigar a incorporação de sucessivas camadas contendo európio no sistema *core/shell*. A emissão fixa em 544 nm para todas as amostras resulta em um perfil de spectral similar ao do *core* sem recobrimento. Já mantendo-se a emissão fixada na transição **⁵D₀→⁷F₂** do **Eu³⁺** em 612 nm, observa-se uma banda semelhante à matriz dopada com **Eu³⁺** com máximo em 314 nm, apresentada na Seção 4.5.1. a

qual difere do perfil obtido para a amostra *shell* “puro”. Este fato dá indícios de que na superfície das partículas não houve a estabilização da fase $\text{La}(\text{OH})_3$. Desta forma, espectros de emissão foram medidos fixando a excitação em 240 nm relativa ao térbio(III), e em 314 nm referente ao európio(III), **Figura 75 e 76**.

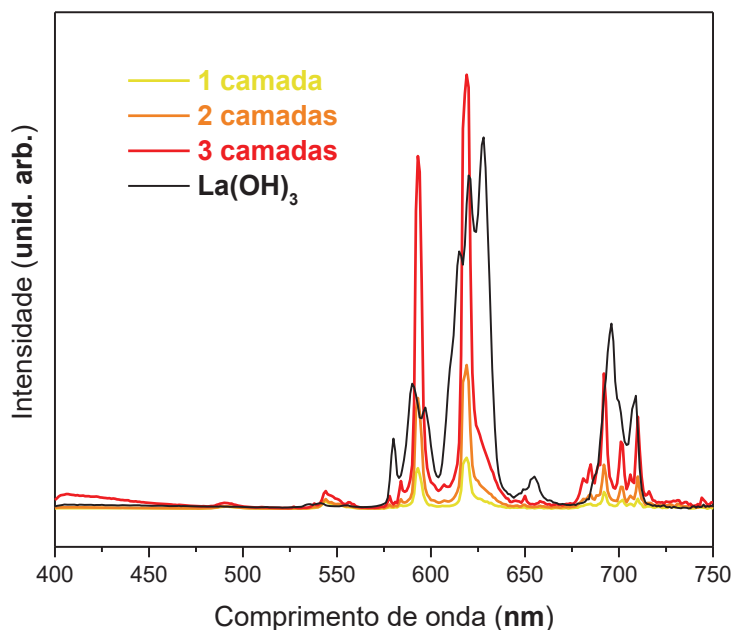
Figura 75. Espectros de emissão com a excitação fixada em 240 nm, para as amostras de LAO:Tb_5 recobertas com diferentes camadas, assim como de amostras de LAO:Tb_5 submetidas a 1, 2 ou 3 calcinações sucessivas de $950^\circ\text{C}/2\text{h}$.



Fonte: Autoria própria.

A partir da análise da **Figura 75** é observada diminuição da intensidade relativa de emissão do Tb^{3+} presente no *core* para as amostras após o recobrimento com $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; essa diminuição é mais acentuada para aquelas com 3 camadas. Um dos fatores que explicam essa diminuição é a presença de Eu^{3+} na superfície das partículas, dopando-as. Estando na superfície, e, portanto, próximo a íons Tb^{3+} presente no *core*, processos de transferência de energia $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ podem então ocorrer, o que justificaria a diminuição de intensidade de emissão do Tb^{3+} . Já o tratamento térmico, sabe-se que o mesmo tende a causar um aumento da intensidade relativa de emissão. Dessa forma seria esperado que o aumento do número de camadas, cujo processo envolve tratamento térmico, intensificaria a emissão; entretanto o contrário é observado, uma vez inclui-se ao sistema o Eu^{3+} , e processos de transferência de energia entre os íons pode suprimir a luminescência do Tb^{3+} .

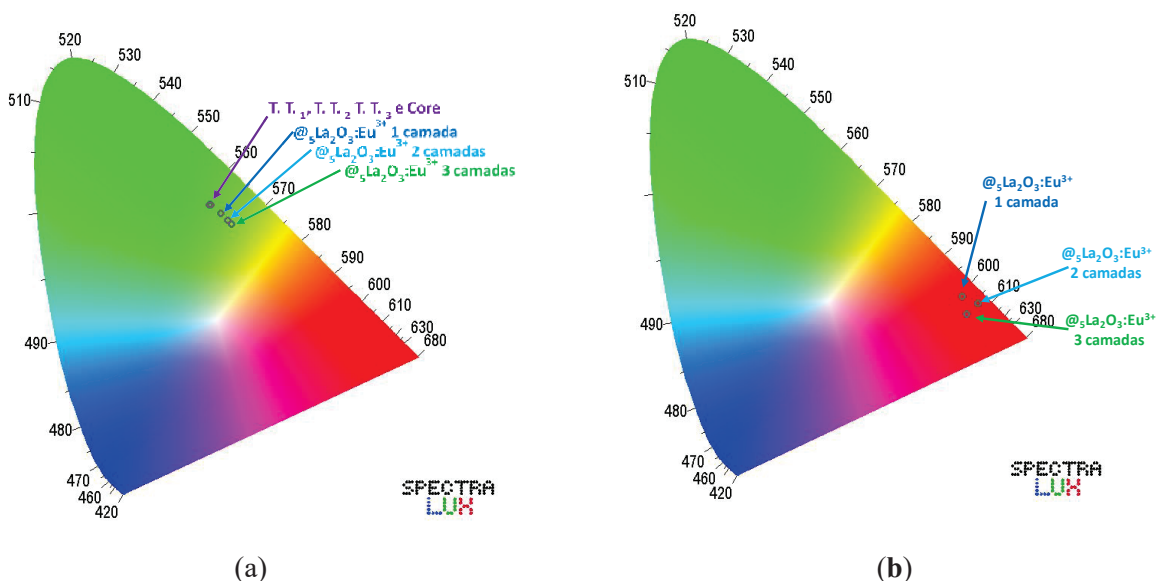
Figura 76. Espectros de emissão com a excitação fixada em 314 nm, para as amostras de LAO:Tb₅ recobertas com diferentes camadas, assim como o *shell* “puro”.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de emissão, **Figura 76**, apresentam perfil semelhante à amostra de LAO:Eu³⁺, assim como para os sistemas *core/shell* apresentados anteriormente (**Seção 4.5.2.3**), gerando indícios de provável co-dopagem na superfície do *core*. O aumento da intensidade relativa pode ser explicado pelo aumento da concentração de Eu³⁺, uma vez que recobrimentos consecutivos resultam em maior homogeneidade, consequentemente aumento da concentração superficial de Eu³⁺. A partir dos espectros de emissão, e utilizando o *software* Spectra Lux foram determinadas as *cores*, **Figura 77**.

Figura 77. Diagrama de cromaticidade para as amostras $LAO:Tb_n@_5La:Eu_{nc}$, excitação fixada em 240 nm (a) e emissão fixada em 314 nm (b)



Fonte: Autoria própria.

Os tratamentos térmicos consecutivos realizados para a amostra somente do *core* ($LAO:Tb_5@_5La:Eu_2$), não resultam em mudanças nas cores nem na pureza de cor, o que já é esperado pois os tratamentos térmicos não levam a aumento do percentual dos íons ativadores, apenas em sua dispersão na rede. A incorporação da camada composta por $La_2O_3:Eu$ gera um deslocamento da cor para o vermelho, indicando influência do *shell* na cor de emissão do *core*. Na **Figura 77 b)** investigou-se os espectros com maior contribuição da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (característico do Eu^{3+}), onde se constata deslocamento para a região do vermelho com o aumento do número de camadas, o que se deve ao aumento da concentração de Eu^{3+} e consequente intensificação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

A partir dos resultados obtidos para os espectros de emissão e de excitação realizou-se medidas de tempo de vida de estado excitado fixando a excitação em 240 nm juntamente com a emissão em 544 nm para investigar a influência do número de camadas no tempo de vida do térbio(III). Também foi monitorada a presença do íon Eu^{3+} fixando-se a excitação em 310 nm e a emissão em 612 nm, cujos resultados estão apresentados na **Tabela 21**.

Tabela 21. Tempo de vida (τ) do estado excitado $^5D_4(\text{Tb}^{3+})$ e $^5D_0(\text{Eu}^{3+})$ obtidos considerando um ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponenciais. Para as amostras LAO:Tb₅@_nLa:Eu

	τ_1	A ₁	τ_1	A ₁	τ_2	A ₂	$\langle\tau\rangle/\text{ms}$
Core (544 nm)			0,643	9530	2,803	22688	2,6
1 camada (544 nm)			0,974	3619	3,480	10250	3,255
2 camadas (544 nm)			0,786	3460	3,351	8476	3,127
3 camadas (544 nm)			0,672	3028	3,293	6567	3,068
T.T. 1 (544 nm)			1,335	3921	3,727	11871	3,475
T.T. 2 (544 nm)			0,975	2286	3,503	13050	3,385
T.T. 3 (544 nm)			1,505	4806	3,840	10950	3,497
1 camada (619 nm)	4,04	5971					
2 camadas (619 nm)	4,10	5962					
3 camadas (619 nm)	4,45	8494					

Fonte: Autoria própria.

Com os resultados de tempo de vida obtidos para o Eu^{3+} (Ex - 314 nm; Em - 619nm) observa-se aumento dos valores com o aumento do número de camadas, sendo esse resultado outro indicativo da co-dopagem superficial do *core*. As amostras não recobertas LAO:Eu³⁺ (Seção 4.5.1) apresentam aumento do tempo de vida até a concentração de 3% de Eu³⁺, após isso diminuição; no caso dos sistemas *core/shell* tal concentração não é atingida, uma vez que a dopagem de Eu³⁺ pretendida é de 5% em La₂O₃ e apenas 5% do La₂O₃:Eu³⁺ como camada de recobrimento, o que corresponde a uma concentração nominal de Eu³⁺ por recobrimento de 0,25%, e portanto, na terceira camada, 0,75% em mol é o máximo de concentração de dopante possível. Para o térbio verifica-se aumento dos valores dos tempos de vida para as amostras tratadas termicamente, o que se pode atribuir a uma diminuição de processos não radiativos, como vibrações por fônons de grupos carbonatos presentes no material; esse valor se mantém praticamente constante na segunda e terceira calcinação (3,5 ms). O número de camadas contendo Eu³⁺ recobrindo a superfície do *core*, tem um efeito semelhante ao observado para a emissão do térbio, uma vez que o mesmo pode transferir energia para o Eu^{3+} , sendo possível estimar a eficiência de transferência utilizando os tempos de vida ⁹¹:

$$\eta_{\text{ET}} = 1 - (\tau_s/\tau_{s0})$$

Onde, τ_s é o tempo de vida do Tb^{3+} na presença de Eu^{3+} e τ_{s0} na ausência. As eficiências de transferência de energia estão apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22. Eficiência de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$

	τ_s	τ_{s0}^*	τ_s/τ_{s0}	$\eta_{ET} (\%)$
1 camada	3,255	3,475	0,94	6
2 camadas	3,127	3,385	0,92	8
3 camadas	3,068	3,497	0,88	12

*Foram utilizadas como padrões as amostras tratadas termicamente a 950°C por 2h

Fonte: Autoria própria.

Para os tempos de vida do *core* utilizamos as amostras sem recobrimento tratadas termicamente. Assim sendo, para a estimativa, da eficiência de transferência de energia entre os íons ativadores no caso da amostra contendo 2 camadas, utilizou-se o tempo de vida do *core* submetido a 2 tratamentos térmicos. A diminuição do tempo de vida do estado excitado referente ao térbio (544 nm) com a inclusão de camadas contendo európio demonstra a existência da transferência de energia para o íon emissor térbio, indicando a influência das camadas contendo Eu^{3+} sobre o *core*, a qual é constatada pelo aumento da eficiência de transferência, indicando que mais energia é perdida do térbio para o Eu^{3+} . Utilizando o *software* Lumpac estimou os parâmetros de Judd-Ofelt, assim como a eficiência quântica, **Tabela 23**.

Tabela 23. Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} .

	Ω_2 ($\text{e}^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\text{e}^{-20} \text{ cm}^2$)	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	EQ (%)
1 camada	2,85	3,51	184,61	103,16	64,1
2 camadas	2,93	3,60	188,05	107,37	63,6
3 camadas	2,91	3,36	184,21	102,57	64,2

Fonte: Autoria própria.

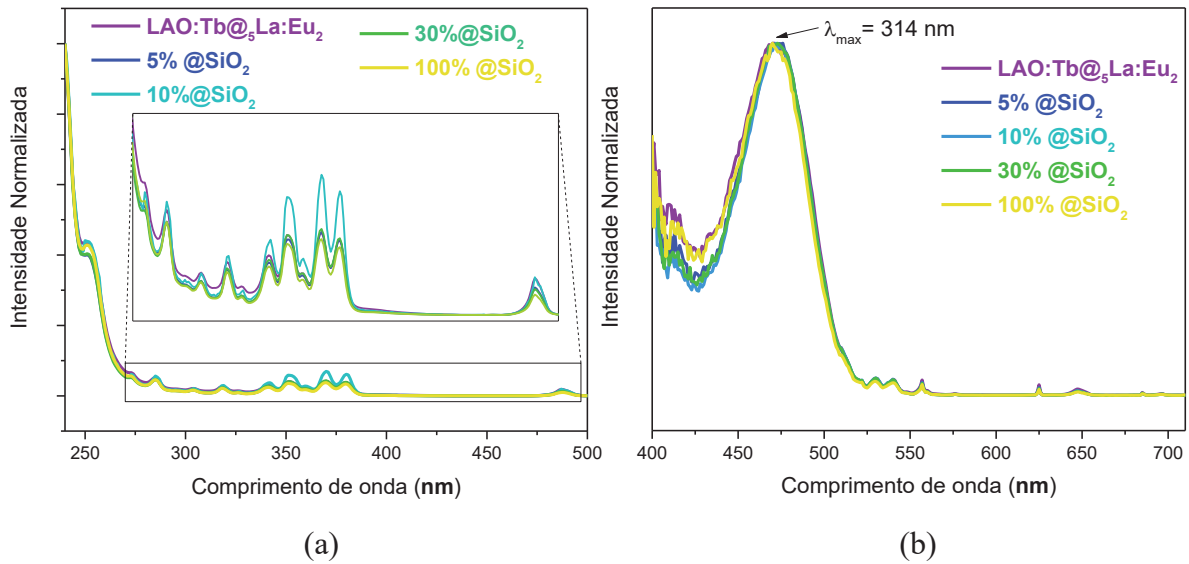
Os parâmetros de Ω_2 e Ω_4 têm seus valores praticamente constantes com o aumento do número de camadas, o mesmo ocorre para a eficiência quântica a qual é relativamente maior para o recobrimento com 3 camadas.

4.6.2.4 LAO:Tb@5La:Eu@Si variação da concentração do *shell* (SiO_2)

Investigou-se a influência do percentual de recobrimento de sílica nas propriedades espectroscópicas do *core/shell* ($\text{LAO:Tb}_5\text{@}_5\text{La:Eu}_2$). Foram realizadas medidas de excitação

com a emissão fixada em 544 nm (a) e 619 nm (b), para as amostras contendo diferentes concentrações de SiO₂, **Figura 78**.

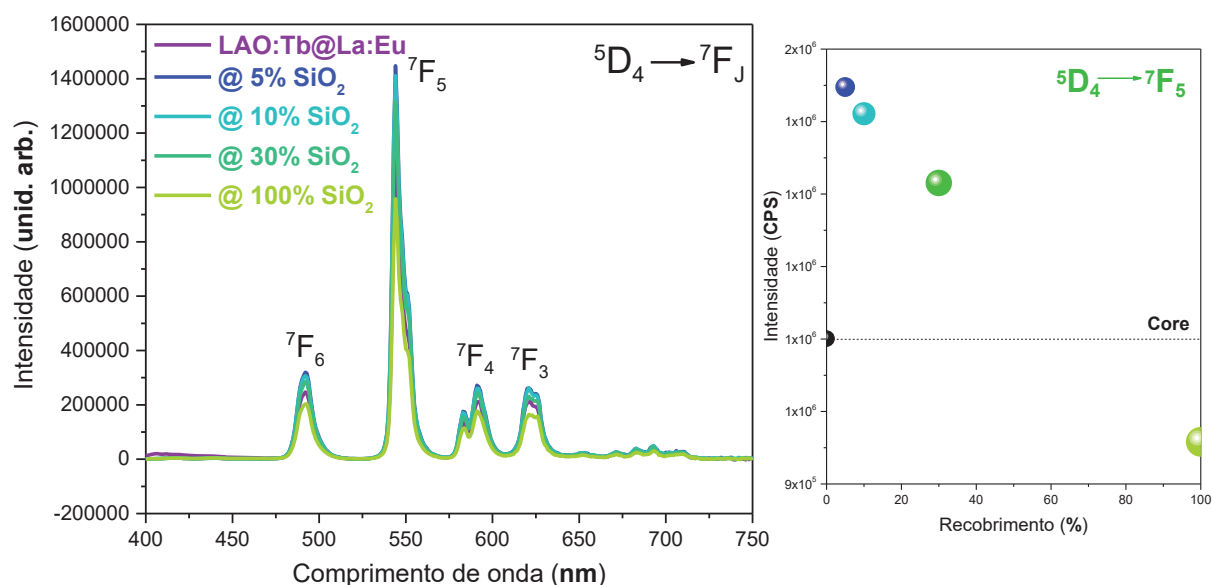
Figura 78. Espectros de excitação com a emissão fixada em 544 nm (a) e 619 nm (b), para as amostras de **LAO:Tb₅@₅La:Eu₂** recobertas com diferentes percentuais de SiO₂



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de excitação da **Figura 78 a)** fixando-se a emissão na transição referente ao **Tb³⁺** apresentam o mesmo padrão dos espectros de excitação discutidos anteriormente, com a banda com máximo em 240 nm relativa à transição $f \rightarrow d$, assim como as transições intraconfiguracionais referentes ao **Tb³⁺**. Na **Figura 78 b)** resultado semelhante é verificado para as amostras ao manter a emissão fixada na transição característica do **Eu³⁺**, onde se observa a banda de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ com máximo em 314 nm, assim como as transições intraconfiguracionais referentes a esse íon. Esses resultados indicam que a presença da SiO₂ não influencia nos espectros de excitação.

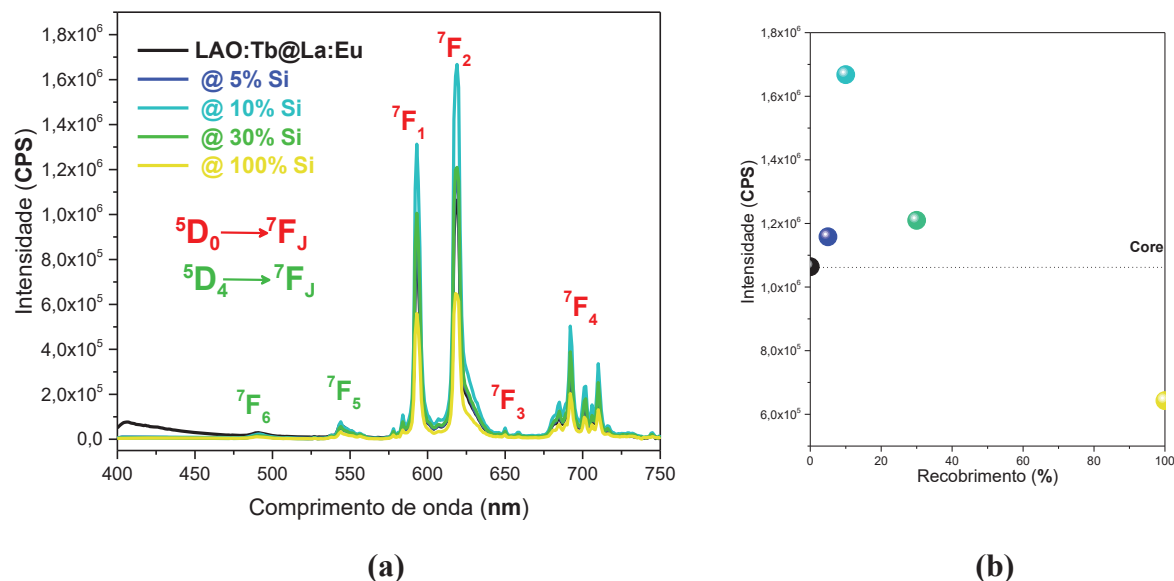
Figura 79. Espectros de excitação com a excitação fixada em 240 nm, para as amostras de **LAO:Tb₅@₅La:Eu₂** recobertas com diferentes percentuais de SiO₂



Fonte: Autoria própria.

Para as amostras com diferentes percentuais de recobrimento com SiO₂, verifica-se aumento da intensidade relativa de emissão na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (referente ao térbio) para o recobrimento a 5%, o qual tem a intensidade de emissão reduzida ao se aumentar esse percentual para 10%, 30% e 100% em mol respectivamente. O mesmo efeito é observado para as amostras recobertas com La₂O₃ (sem dopante), onde existe uma concentração ideal de shell, a qual intensifica a emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (referente ao **Tb³⁺**). Esta intensificação tende a diminuir com o aumento da camada, indicando que camadas maiores resultam em menor interação do Core (contendo Tb) com a radiação. Outro fator que poderia explicar essa diminuição é a presença de grupos silanóis na superfície da SiO₂; entretanto, a distância entre os grupos superficiais e o núcleo impossibilitam a desativação por vibrações desses grupos. Já o aumento da espessura da camada de SiO₂ pode ser considerado um atenuador por interferir na quantidade de radiação que efetivamente chega ao core, diminuindo a absorção e excitação dos centros emissores. Da mesma forma, investigou-se a influência do percentual de deposição na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, **Figura 80**, referente ao európio(III) presente no *shell*.

Figura 80. Espectros de excitação com a excitação fixada em 314 nm, para as amostras de **LAO:Tb₅@₅La:Eu₂** recobertas com diferentes percentuais de SiO₂

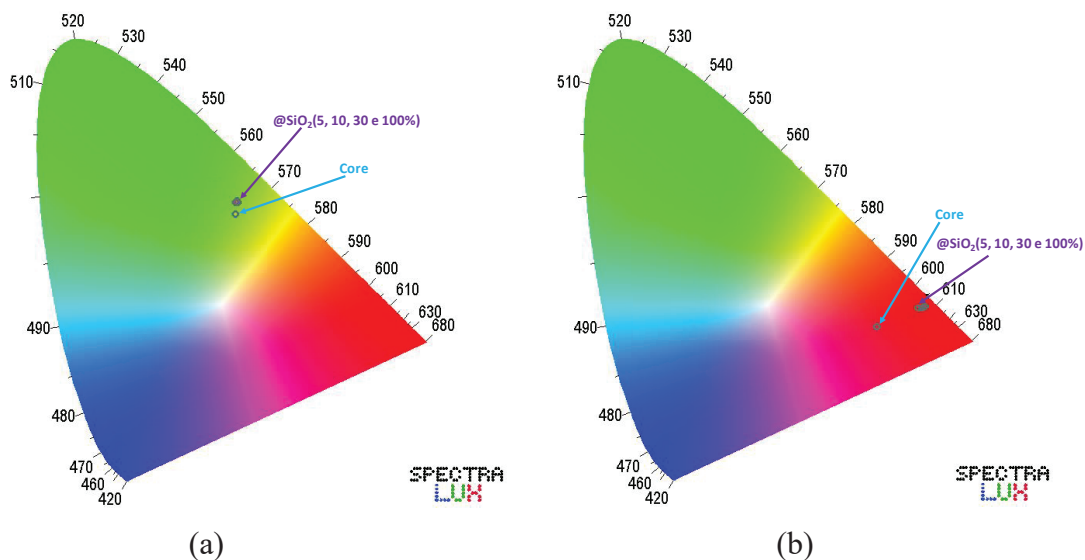


Fonte: Autoria própria.

O monitoramento da banda de transferência de carga ($O^{2-}-Eu^{3+}$), com máximo em 314 nm, resultou nos espectros da **Figura 80 a)**, onde se observa semelhança com o obtido para a amostra **LAO:Tb₅@₅La:Eu₂**, com a presença das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0$ a 4) e a $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$. Na **Figura 80 b)**, tem-se a intensidade da transição 0-2 com relação ao recobrimento com diferentes percentuais de SiO₂. A influência da camada de sílica nessa transição é distinta da apresentada anteriormente para o térbio(III) presente no core, onde foi constatado diminuição da intensidade de emissão com a espessura da camada. Nesse caso do európio(III) ocorre um inicial aumento com posterior diminuição após 10%. Deve-se levar em consideração que a camada onde o európio(III) se encontra é na superfície do core, ou seja, mais externa e diretamente em contato com a camada de sílica. Assim, com o aumento da espessura da camada de sílica, o európio(III) tem menor interação com grupos superficiais desativadores; após certo percentual, no entanto, a distância entre a superfície e os ativadores se torna o fator mais relevante porque aí a camada de sílica atua mais efetivamente como atenuadora da radiação de excitação, ou seja, a intensidade relativa de emissão tende a diminuir com o aumento da camada. Vale ressaltar que o térbio(III) no core já está “protegido” com duas camadas supostamente de

La_2O_3 , e além da camada de SiO_2 , esses íons estão afastados ainda mais pelas camadas crescidas contendo európio(III).

Figura 81. Diagrama de cromaticidade para as amostras $\text{LAO:Tb}_n@_5\text{La:Eu}_2@_n\text{Si}$, excitação fixada em 240 nm (a) e emissão fixada em 314 nm (b)



Fonte: Autoria própria.

Os diagramas de cores obtidos para as amostras com diferentes recobrimentos com SiO_2 não apresentam mudanças de posição significativa com a presença dessas camadas, uma vez que a excitação em 240 nm sobre as partículas não resulta na emissão da SiO_2 . Entretanto, com relação ao core sem recobrimento, o revestimento causa aumento da pureza de cor sem alterá-la. Já na investigação da emissão referente ao Eu^{3+} , a inclusão de SiO_2 , além de aumentar a pureza de cor a desloca para valores mais altos de energia, fator esse que se deve a presença da banda no azul (de baixa intensidade) característica da SiO_2 .

Tabela 24. Tempo de vida (τ) do estado excitado $^5D_4(\text{ Tb}^{3+})$ e $^5D_0(\text{ Eu}^{3+})$ obtidos considerando um ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponenciais. Para as amostras **LAO:Tb₅@₅La:Eu₂@_nSi**

	Monoexponencial				Bi-exponencial		
	τ_1	A_1	τ_1	A_1	τ_2	A_2	$\langle \tau \rangle / \text{ms}$
Core (544 nm)	-	-	0,783	3493,8	4,011	7756,6	3,75
Shell 5% (544 nm)	-	-	0,619	2834,2	3,618	8252,2	3,45
Shell 10% (544 nm)	-	-	0,782	2843,2	3,905	9091,3	3,72
Shell 30% (544 nm)	-	-	0,842	3108,9	3,716	11038,3	3,54
Shell 100% (544 nm)	-	-	0,795	2870,2	3,614	12463,4	3,47
Core (619 nm)	4,51	7449	-	-	-	-	-
Shell 5% (619 nm)	4,17	7942	-	-	-	-	-
Shell 10% (619 nm)	4,20	9941	-	-	-	-	-
Shell 30% (619 nm)	3,99	11014	-	-	-	-	-
Shell 100% (619 nm)	3,90	12319	-	-	-	-	-

Fonte: Autoria própria.

Os tempos de vida obtidos para as amostras de modo geral tendem a diminuir com o aumento do percentual de recobrimento com **SiO₂**. O percentual a 10 % resulta em maiores valores, quando se compara apenas as amostras recobertas, os quais são relativamente inferiores aos valores do *core*. Resultados mais conclusivos estão apresentados a seguir utilizando os valores de eficiência quântica, **Tabela 25**.

Tabela 25. Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor 5D_0 do íon **Eu³⁺**.

	Ω_2 (e ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (e ⁻²⁰ cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	EQ (%)
Core	2,97	3,83	192,84	28,74	87,03
Shell 5%	2,98	3,42	187,04	52,44	78,10
Shell 10%	2,96	3,40	186,25	51,46	78,35
Shell 30%	2,85	3,29	181,28	69,11	72,40
Shell 100%	2,77	3,26	178,71	77,22	69,83

Fonte: Autoria própria.

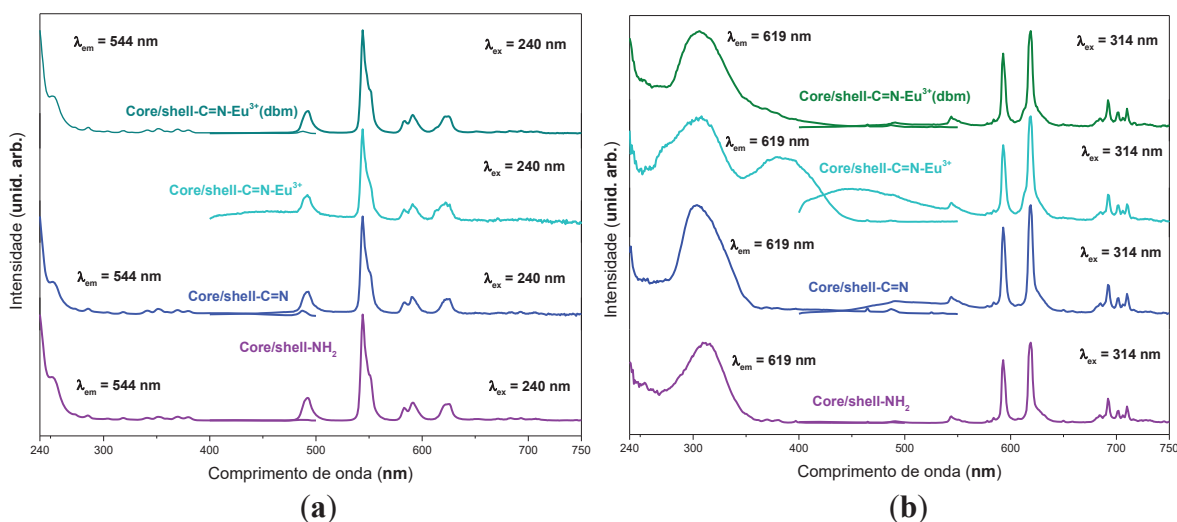
Observa-se que após a inclusão da camada contendo **SiO₂** a eficiência diminui, dentre todos os recobrimentos o que apresenta maior eficiência quântica (78,35 %) é aquele onde 10

% de camada de sílica foi adicionado. Os parâmetros Ω_2 e Ω_4 não apresentam variação significativa com a variação do percentual de recobrimento.

4.6.3 EF - Híbrido Inorgânico-orgânico

Os processos de produção do híbrido foram investigados utilizando a espectroscopia de fotoluminescência, sendo as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Térbio) referente ao *core*, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Európio) referente ao *shell* e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Európio) do complexo, monitoradas a cada etapa. Na **Figura 82** tem-se os espectros de emissão e de excitação para **Tb³⁺** (a), e **Eu³⁺** (b) presentes no *core* e no *shell*, respectivamente.

Figura 82. Espectros de excitação e de emissão das amostras de **LAO:Tb₅@₅La:Eu₂@_nSi** contendo diferenças na componente orgânica.



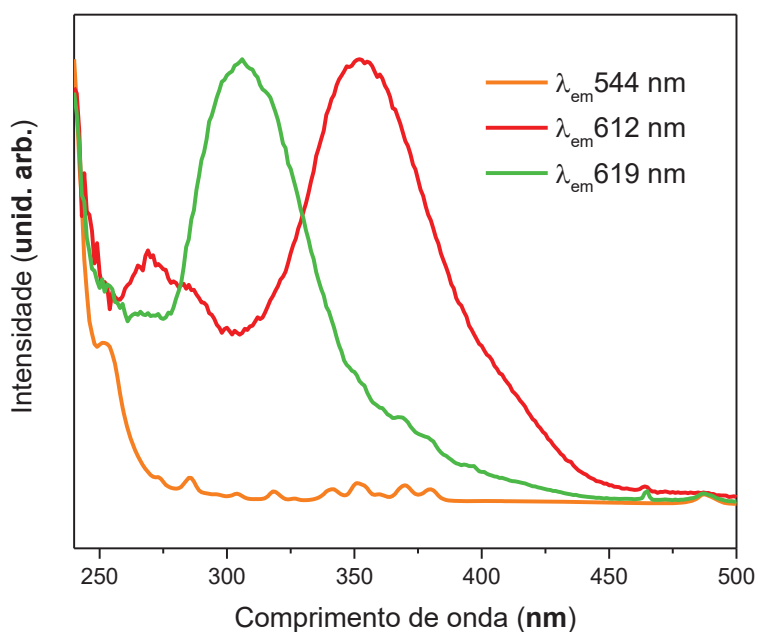
Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 82 a)** manteve-se a excitação fixada em 240 nm onde foi monitorada a emissão do térbio(III) presente no *core*, sendo então observadas suas transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$ e 3). Para todas as etapas a transição mais intensa é a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ na região do verde. A transição de máxima intensidade de emissão do **Tb³⁺** (544 nm) foi fixada e em seus espectros de excitação são verificadas as transições descritas anteriormente para o *core* dopado com **Tb³⁺**.

Assim como para o *core* contendo **Tb³⁺**, também se investigou o *shell*, o qual continha **Eu³⁺**, monitorando-se a excitação na banda de transferência de carga oxigênio-európio. Mais uma vez, para quase todas as amostras, são observados padrões semelhantes ao obtidos para o *core* dopado com **Eu³⁺**, confirmando a provável dopagem da superfície com este íon. Vale

ressaltar que, mesmo fixando-se excitação na transferência de carga oxigênio-európio, ainda se observa transições do Tb^{3+} , indicando que nessa região o mesmo pode absorver a radiação incidida, entretanto com menor intensidade relativa do que o Eu^{3+} .

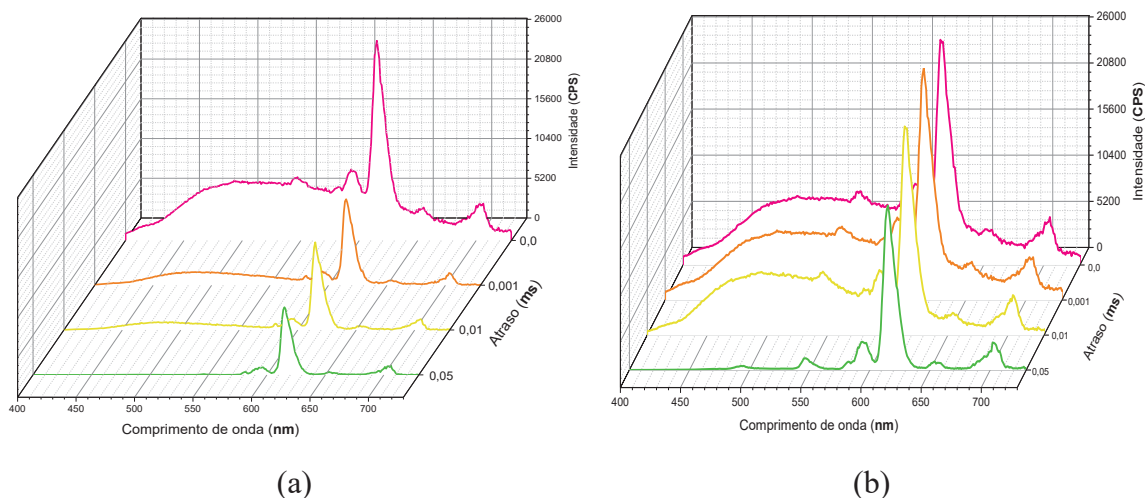
Figura 83. Espectro de excitação para o *core/shell-C=N-Eu³⁺(dbm)*, investigando 3 regiões de emissão distintas; Tb^{3+} presente no *core* (544 nm), Eu^{3+} presente no *shell* (619 nm) e Eu^{3+} presente no complexo (612 nm).



Fonte: Autoria própria.

Conforme apresentado anteriormente, os únicos materiais contendo Eu^{3+} na parte externa ao sistema são *core/shell-C=N-Eu³⁺* e *core/shell-C=N-Eu³⁺(dbm)*, sendo o primeiro o complexo formado com a base de Schiff e o outro fruto da posterior substituição das moléculas de água por um ligante do tipo β -dicetona. Para monitorar o complexo ancorado ao *core@shell*, manteve-se a excitação fixada em 382 nm, região esta referente à absorção do ligante. Entretanto a camada de SiO_2 presente no híbrido também é excitada nessa região, resultando em uma banda larga de emissão no azul, a qual pode ser extinta aumentando o tempo de atraso na detecção da medida, **Figura 84**, ou seja, fazendo-se espectro resolvido no tempo.

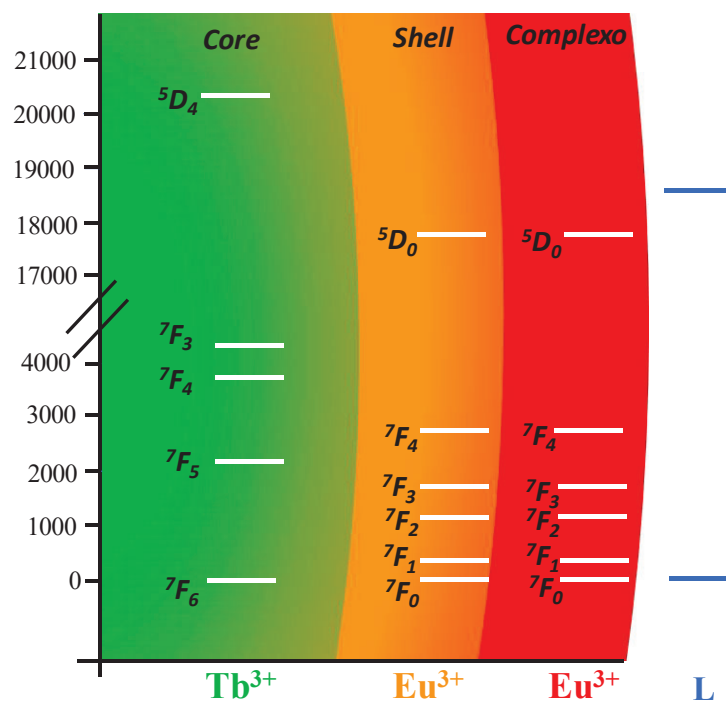
Figura 84. Espectros de emissão com atraso de detecção de 0,0; 0,001; 0,01 e 0,05 ms para o *core/shell*- $C=N-Eu^{3+}$ (a) e *core/shell*- $C=N-Eu^{3+}$ (dbm) (b)



Fonte: Autoria própria.

Para os espectros de emissão de ambos híbridos, **Figura 84 a) e b)**, a banda referente a emissão da sílica acima de 400 nm tem sua emissão extinguida atrasando a detecção do sinal em 0,05 ms. Após o atraso são observadas as transições características do Eu e do Tb, desse último com menor intensidade. Podemos verificar que essa emissão no vermelho se refere ao complexo, uma vez que quando se trata do Eu^{3+} dopando a fase aluminato de lantânio, cujo sítio de ocupação apresenta certa simetria, verifica-se uma intensidade relativamente alta da transição 0-1. Neste caso, sendo o európio agora o centro metálico de um complexo com diferentes ligantes na sua esfera de coordenação, o sítio de simetria não tem centro de inversão e é com certeza distorcido, o que resulta na intensificação da transição 0-2. Com os resultados obtidos até o momento construiu-se um diagrama representativo dos níveis energéticos, o qual apresenta todos os componentes do sistema, **Figura 84**.

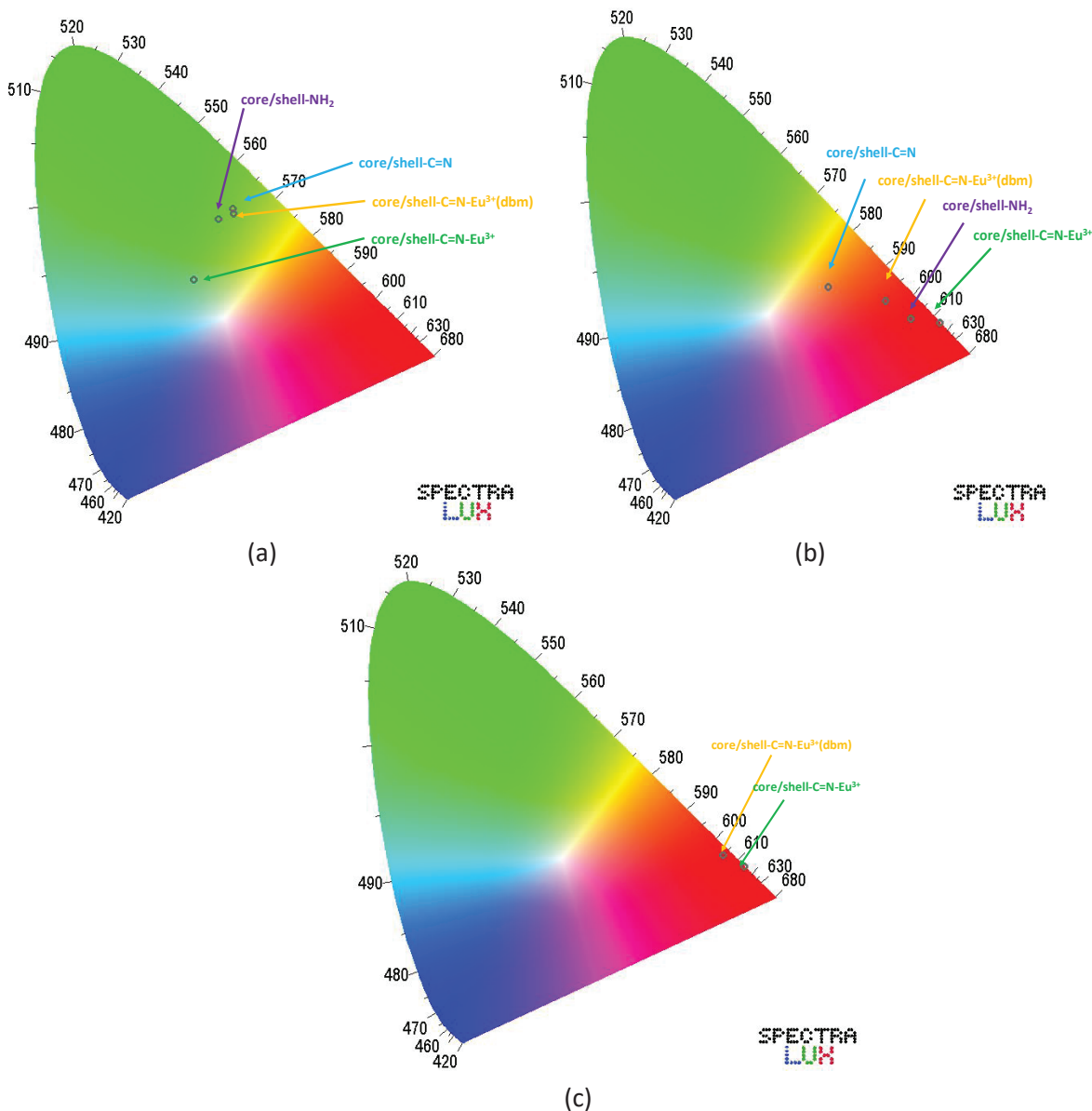
Figura 85. Diagrama simplificado do nível de energia dos TR(III) em questão junto com do ligante base de Schiff.



*L = ligante do tipo base de Schiff.

Fonte: Adaptado de ^{92,93}

Figura 86. Diagrama de cromaticidade para as amostras LAO:Tbn@5La:Eu2@nSi, excitação fixada em 240 nm (a); emissão fixada em 314 nm (b) e emissão fixada em 382 nm (c).



Fonte: Autoria própria.

A partir dos diagramas de cor para os híbridos, contendo a mesma componente inorgânica com diferenças na componente orgânica, verifica-se maiores deslocamentos nas cores para os materiais que exibem banda de emissão referente a SiO_2 ou aos ligantes. A excitação seletiva do Tb^{3+} presente no *core* resulta em emissão no verde, assim como a excitação específica na transição relativa ao Eu^{3+} presente no *shell* leva à emissão no vermelho. Os complexos *core/shell-C=N-Eu³⁺* e *core/shell-C=N-Eu³⁺(dbm)*, **Figura 86 c)**, apresentam emissão no vermelho com alta pureza de cor porque os espectros utilizados para gerar o diagrama foram os

obtidos com resolução temporal. Quando se faz atrasos na detecção da ordem de 0,05 ms, as contribuições de bandas da sílica e/ou dos ligantes é eliminada.

Tabela 26. Tempo de vida para o Tb^{3+} presente no *core*, excitação fixada em 240 nm e emissão em 544 nm, para o Eu^{3+} presente no *shell*, excitação fixada em 314 nm e emissão em 619 nm. para o Eu^{3+} presente no complexo, excitação fixada em 240 nm e emissão em 612 nm.

	τ_1	A_1	τ_2	A_2	R^2	$\langle\tau\rangle/\text{ms}$
<i>Core/shell</i> -NH ₂	0,79	2439	3,39	10146	0,998	3,2
<i>Core/shell</i> -C=N	1,07	3803	3,34	17008	0,999	3,2
<i>Core/shell</i> -C=N- Eu^{3+}	1,14	1245	3,43	2410	0,997	3,1
<i>Core/shell</i> -C=N- $\text{Eu}^{3+}(\text{dbm})$	1,14	1956	3,33	4673	0,998	3,1
<i>Core/shell</i> -NH ₂ *	3,65	6632	0,996	-	-	-
<i>Core/shell</i> -C=N*	3,50	859	0,977	-	-	-
<i>Core/shell</i> -C=N- Eu^{3+} *	1,79	3170	0,936	-	-	-
<i>Core/shell</i> -C=N- $\text{Eu}^{3+}(\text{dbm})$ *	2,33	4455	0,983	-	-	-
<i>Core/shell</i> -C=N- Eu^{3+**}	0,10	6919	0,999	0,40	635	0,33
<i>Core/shell</i> -C=N- $\text{Eu}^{3+}(\text{dbm})$ **	0,23	4828	0,998	0,68	469	0,56

*referente ao *shell* ** referente ao complexo

Fonte: Autoria própria.

Analisando os valores de tempos de vida para as transições referentes ao Tb^{3+} , presente no *core*, podemos constatar que as etapas realizadas até a obtenção do híbrido não ocasionam mudanças significativa nos valores, o que pode ser devido à proteção dessa pelas camadas subsequentes depositadas. Também foram determinados os tempos de vida do Eu^{3+} , tanto no *shell* quanto no complexo. Verifica-se a diminuição no tempo de vida do Eu^{3+} em cada etapa de obtenção do híbrido, uma vez que o *shell* está mais externo, sofrendo maior influência do que o Tb^{3+} presente no *core*. Por outro lado, fixando-se janela específica para monitorar o Eu^{3+} como centro metálico do complexo, verifica-se que o valor de tempo de vida é muito menor do que os valores deste íon como dopante no *shell*. Valores desta ordem de magnitude são característicos de complexos, sendo que ainda o aumento relativo com a incorporação do dbm indica sua efetiva coordenação ao európio(III) em substituição à moléculas de água.

Os parâmetros de Judd-ofelt, assim como a eficiência quântica foram calculados para os complexos, presentes na componente orgânica dos híbridos, utilizando o *software* LUMPAC, os dados estão presentes na **Tabela 27**.

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

	Ω_2 ($\text{e}^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\text{e}^{-20} \text{ cm}^2$)	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	EQ (%)
<i>Core/shell-NH₂</i> *	3,04	3,83	194,27	67,98	74
<i>Core/shell-C=N</i> *	2,75	3,06	174,50	79,26	69
<i>Core/shell-C=N-Eu³⁺</i> *	3,11	3,25	187,61	129,90	59,
<i>Core/shell-C=N-Eu³⁺(dbm)</i> *	3,10	3,49	191,26	118,94	62
<i>Core/shell-C=N-Eu³⁺</i> *	10,17	3,78	405,21	2466,70	14
<i>Core/shell-C=N-Eu³⁺(dbm)</i> **	7,24	3,59	315,04	1654,62	16

*Parâmetros obtidos para excitação em 314 nm e emissão em 619 nm, referente ao Eu^{3+} presente no *core/shell*. **Parâmetros obtidos fixando a excitação em 382 nm e a emissão em 612 nm máximo referente ao európio(III) presente no complexo.

Fonte: Autoria própria.

Os valores de Ω_2 , mais correlacionados à simetria, indicam que a presença de SiO_2 não influencia significativamente o *shell* contendo Eu^{3+} neste parâmetro, ou seja, a simetria local do Eu^{3+} não está sendo afetada pela camada de sílica; a variação observada para Ω_4 não é significativa. O híbrido com a maior eficiência quântica é aquele onde a superfície está apenas aminofuncionalizada, ou seja, *core/shell-NH₂* (74 %). Para o complexo contendo Eu^{3+} , verifica-se que a substituição de moléculas de água por dmb resulta em aumento da simetria, assim como diminuição da covalência. A baixa eficiência quântica observada para o complexo após a substituição de moléculas de água por dbm pode ser explicado por uma substituição incompleta, ou seja, ainda existem moléculas de água coordenadas ao íon emissor.

5. Conclusão

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

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

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

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

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

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

6. Referências Bibliográficas

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

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

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

-
- ⁴⁴ SEE, K. H. *et al.* A reactive core-shell nanoparticle approach to prepare hybrid nanocomposites: Effects of processing variables. *Nanotechnology*, v. 16, p. 1950–1959, 2005.
- ⁴⁵ CARUSO, F. *et al.* Multilayer assemblies of silica-encapsulated gold nanoparticles on decomposable colloid templates. *Advanced Materials*, v. 13, p. 1090–1094, 2001.
- ⁴⁶ DORMAN, J. A. *et al.* Elucidating the Effects of a Rare-Earth Oxide Shell on the Luminescence Dynamics of Er^{3+} Y_2O_3 nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* v. 116, p. 10333–10340, 2012.
- ⁴⁷ DORMAN, J. A. *et al.* Optimizing the Crystal Environment through Extended X-ray Absorption Structure Spectroscopy to Increase the Luminescent Lifetimes of Er^{3+} Doped Yttrium Oxide Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 111, p. 083529, 2012.
- ⁴⁸ DORMAN, J. A. *et al.* High-Quality White Light Using Core–Shell $\text{RE}^{3+}:\text{LaPO}_4$ (RE = Eu, Tb, Dy, Ce) Phosphors. *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 116, p. 12854–12860, 2012.
- ⁴⁹ ZHU, H. *et al.* Synthesis of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{YBO}_3$ heteronanostructures with enhanced photoluminescence properties. *Nanoscale Research Letters*, v. 4, p. 1009–1014, 2009.
- ⁵⁰ WANG, Z. L. *et al.* A facile synthesis and photoluminescent properties of redispersible CeF_3 , $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$, and $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{LaF}_3$ (core/shell) nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 8 p. 2030–2037, 2006.
- ⁵¹ LI, C. *et al.* LaF_3 , CeF_3 , $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$, and $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{LaF}_3$ (core-shell) nanoplates: hydrothermal synthesis and luminescence properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 2904–2910, 2008.
- ⁵² BOYER, J.-C. *et al.* Synthesis, characterization, and spectroscopy of $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{NaYF}_4$ core/shell nanoparticles,” *Chemistry of materials*, v. 19, n. 14, p. 3358–3360, 2007.
- ⁵³ XIE, D. Core-Shell Structure in Doped Inorganic Nanoparticles: Approaches for Optimizing Luminescence Properties. *Journal of Nanomaterials*. Volume 2013, Article ID 891515, p. 1–10, 2013.
- ⁵⁴ KOEHLER, W. C.; WOLLAN, E. O. Neutron-diffraction study of the structure of the A-form of the rare earth sesquioxides. *Acta Crystallographica*. v. 6, p. 741–742, 1953.
- ⁵⁵ MÉNDEZ, M. *et al.* Photoluminescence and Cathodoluminescence of $\text{Eu}:\text{La}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized by several methods. *Physics Procedia*, v. 8, p. 114–120, 2010.
- ⁵⁶ UNG, T.; LIZ-MARZAN, L. M.; MULVANEY P. Controlled method for silica coating of silver colloids. Influence of coating on the rate of chemical reactions. *Langmuir*, v. 14, p. 3740–3748, 1998.

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

-
- ⁷¹ BISPO-Jr, A.G., et.al. Red phosphor based on Eu^{3+} -doped $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ incorporated with Au NPs synthesized via Pechini's method. *Optical Materials*, v. 84, p. 137-145, 2018.
- ⁷² YU, M.; LIN, J.; FANG, J. Silica Spheres Coated with $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Layers via Sol-Gel Process: A Simple Method To Obtain Spherical Core-Shell Phosphors. *Chemistry of Materials*, v. 17(7), p. 1783–1791, 2005.
- ⁷³ MUTTI, A. M. G. **Estudo de nanocompósitos luminescentes baseados em complexos de Eu(III) e Ir(III) ancorados à nanopartículas de sílica por bases de Schiff**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2015.
- ⁷⁴ MACZKA, M. *et al.* Low-temperature synthesis, luminescence and phonon properties of Er and/or Dy doped LaAlO_3 nanopowders. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 187, p. 249-257, 2012.
- ⁷⁵ SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*. v. A32, p. 751-767, 1976.
- ⁷⁶ GANDHI, V. *et al.* Effect of Cobalt Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 9715-9725, 2014.
- ⁷⁷ DHAHRI, A. *et al.* Combustion synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} doped LaAlO_3 nanophosphors, *Optical Materials*, v. 34, p. 1742–1746, 2012.
- ⁷⁸ MÉNDEZ, M. *et al.* Sol–gel Pechini synthesis and optical spectroscopy of nanocrystalline La_2O_3 doped with Eu^{3+} . *Optical Materials*, v. 32, p. 1686–1692, 2010.
- ⁷⁹ SHAGANOV, I. I. *et al.* Size Effect on the infrared spectra of condensed media under conditions of 1D, 2D, and 3D dielectricconfinement, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 114, p. 16071–16081, 2010.
- ⁸⁰ TAYYARI, S. F. *et al.* Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane: a density functional theoretical study. *Spectrochimica ACTA Part A*, v. 66, p. 394-404, 2007.
- ⁸¹ L. REIMER: *Transmission Electron Microscopy*. 4th Edition, Springer Verlag, Berlin, 1997.
- ⁸² MAO, Z.; WANG, D. Color Tuning of Direct White Light of Lanthanum Aluminate with Mixed-Valence Europium. *Inorganic Chemistry*, v. 49, p. 4922–4927, 2010.
- ⁸³ KAUR, J. *et al.* Synthesis and luminescence study of Eu^{3+} doped Lanthanum Aluminate phosphor. *Advance Physics Letter*, v. 1, Issue 1, p. 22-25, 2014.

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

APÊNDICE

APÊNDICE A – Tabelas

Tabela A1. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h\ k\ l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Eu₁**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela destacado o pico de maior intensidade.

2 θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I ₀ %	LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
					d_{hkl} / Å	I	hkl
23,42	3,789	0,308	1782	50,4	3,791	642	0 1 2
33,36	2,679	0,342	3534	100	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,18	2,186	0,372	1464	41,4	2,189	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
47,92	1,896	0,453	1112	31,5	1,895	408	0 2 4
53,98	1,694	0,456	568	16,1	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
59,74	1,548	0,507	978	27,7	1,548	296	3 0 0
					1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,16	1,339	0,553	468	13,2	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A2. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Eu₁** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

hkl	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	948,42	0,314	23,42	29,111
1 1 0	1905,12	0,361	33,36	25,085
2 0 2	793,40	0,390	41,2	23,391
0 2 4	702,46	0,463	47,96	19,733
1 2 2	384,12	0,465	54,02	20,172
3 0 0	683,60	0,519	59,64	18,360
2 2 0	365,20	0,624	70,08	15,955
Tamanho médio de Cristalito				21,687

Tabela A3. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Eu₃**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2 θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I ₀ %	d_{hkl} / Å	I	hkl
23,42	3,789	0,308	1612	48,5	3,791	642	0 1 2
33,36	2,679	0,342	3320	100	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,18	2,186	0,373	1328	41,2	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
47,92	1,896	0,453	1044	31,4	1,895	408	0 2 4
53,98	1,694	0,456	578	17,8	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
59,74	1,548	0,507	930	28,0	1,548	296	3 0 0
					1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,16	1,339	0,553	446	13,4	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A4. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Eu₃** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

hkl	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	572,18	0,264	23,62	36,591
1 1 0	1199,74	0,273	33,58	35,769
2 0 2	524,80	0,310	41,44	30,873
0 2 4	468,90	0,345	48,12	27,762
1 2 2	259,78	0,362	54,26	26,866
3 0 0	489,42	0,434	59,9	22,399
2 2 0	263,38	0,504	70,36	20,135
Tamanho médio de Cristalito				28,628

Tabela A5. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Eu₅**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO_3 , na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO₃ JCPDS 82-478		
2θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I₀ %	d_{hkl} / Å	I	h k l
23,66	3,789	0,280	1308	48,4	3,791	642	0 1 2
33,62	2,679	0,307	2702	100	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,46	2,186	0,326	1160	42,9	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
48,18	1,896	0,350	894	33,1	1,895	408	0 2 4
54,34	1,694	0,407	498	18,4	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
59,92	1,548	0,429	856	31,7	1,548	296	3 0 0
					1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,40	1,339	0,489	420	15,5	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A6. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Eu₅** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

hkl	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	505,70	0,280	23,66	33,706
1 1 0	1092,80	0,307	33,62	30,641
2 0 2	491,00	0,326	41,46	28,983
0 2 4	428,32	0,350	48,18	27,253
1 2 2	248,76	0,407	54,34	23,471
3 0 0	460,60	0,429	59,92	22,684
2 2 0	251,06	0,489	70,4	20,797
Tamanho médio de Cristalito				26,791

Tabela A7. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Eu₇**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2 θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I ₀ %	d_{hkl} / Å	I	$h k l$
23,54	3,789	0,290	1724	48,3	3,791	642	0 1 2
33,48	2,679	0,298	3572	100	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,34	2,186	0,313	1458	40,1	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
48,08	1,896	0,388	1092	30,6	1,895	408	0 2 4
54,16	1,694	0,426	560	15,7	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
59,80	1,548	0,457	1004	28,1	1,548	296	3 0 0
					1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,34	1,339	0,470	490	13,7	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A8. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Eu₇** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

hkl	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	662,20	0,290	23,54	32,173
1 1 0	1381,04	0,298	33,48	31,769
2 0 2	596,46	0,313	41,34	30,565
0 2 4	520,48	0,388	48,08	24,103
1 2 2	288,04	0,426	54,16	22,231
3 0 0	555,56	0,457	59,80	21,146
2 2 0	292,30	0,470	70,34	21,737
Tamanho médio de Cristalito				26,246

Tabela A9. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Eu**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO_3 , na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO₃ JCPDS 82-478		
2θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I₀ %	d_{hkl} / Å	I	h k l
23,58	3,770	0,235	1922	53,5	3,791	642	0 1 2
33,58	2,667	0,277	3594	100,0	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,4	2,179	0,310	1456	40,5	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
48,16	1,888	0,362	1090	30,3	1,895	408	0 2 4
54,24	1,690	0,401	566	15,7	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
59,92	1,542	0,416	1028	28,6	1,548	296	3 0 0
					1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,4	1,336	0,483	446	12,9	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A10. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Eu** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

h k l	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	636,50	0,235	23,58	43,519
1 1 0	1326,56	0,277	33,58	35,058
2 0 2	571,82	0,310	41,40	30,891
0 2 4	488,24	0,362	48,16	26,193
1 2 2	277,02	0,401	54,24	23,824
3 0 0	529,68	0,416	59,92	23,514
2 2 0	270,04	0,483	70,40	21,083
Tamanho médio de Cristalito				29,155

Tabela A11. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Eu₁₀**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2 θ	d _{hkl} / Å	FWHM	I	I/I ₀ %	d _{hkl} / Å	I	h k l
23,48	3,789	0,271	1736	49,4	3,791	642	0 1 2
33,46	2,679	0,314	3624	100	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,26	2,186	0,375	1358	41,2	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
48,12	1,896	0,419	1024	32,4	1,895	408	0 2 4
54,18	1,694	0,426	582	16,0	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
59,84	1,548	0,485	988	29,1	1,548	296	3 0 0
					1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,28	1,339	0,561	458	13,4	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A12. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Eu₁₀** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

h k l	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	685,66	0,271	23,48	35,309
1 1 0	1493,42	0,314	33,46	29,752
2 0 2	656,20	0,375	41,26	24,480
0 2 4	565,18	0,419	48,12	22,128
1 2 2	321,14	0,426	54,18	22,274
3 0 0	595,40	0,485	59,84	19,768
2 2 0	311,64	0,561	70,28	17,904
Tamanho médio de Cristalito				24,516

Tabela A13. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Eu₁₁**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2 θ	d _{hkl} / Å	FWHM	I	I/I ₀ %	d _{hkl} / Å	I	h k l
23,44	3,789	0,297	1592	49,4	3,791	642	0 1 2
33,4	2,679	0,326	3218	100	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,24	2,186	0,356	1326	41,2	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
48	1,896	0,400	1044	32,4	1,895	408	0 2 4
54,1	1,694	0,474	512	15,9	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
59,78	1,548	0,480	938	29,1	1,548	296	3 0 0
					1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,26	1,339	0,530	432	13,4	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A14. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Eu₁₁** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

h k l	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	788,14	0,296	23,44	31,288
1 1 0	1398,32	0,326	33,4	28,359
2 0 2	631,26	0,356	41,24	26,041
0 2 4	544,12	0,400	48	23,266
1 2 2	318,60	0,474	54,1	19,758
3 0 0	566,00	0,480	59,78	20,013
2 2 0	302,72	0,530	70,26	19,036
Tamanho médio de Cristalito				23,966

Tabela A15. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X para o **LAO:Tb₁** (Ar), assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO_3 , na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO₃ JCPDS 82-478		
2θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I₀ %	d_{hkl} / Å	I	h k l
23,42	3,795	0,323	1748	48,7	3,791	642	0 1 2
33,38	2,682	0,359	3588	100	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,22	2,188	0,411	1396	38,9	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
47,94	1,896	0,487	1090	30,4	1,895	408	0 2 4
54,02	1,696	0,497	536	14,9	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
					1,548	296	3 0 0
59,70	1,548	0,518	980	27,3	1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,14	1,341	0,623	470	13,1	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A16. Dados extraídos do difratograma do **LAO:Tb₁** (Ar) para a determinação do tamanho de cristalito.

h k l	Área	FWHM	Center	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	1056,1	0,324	23,42	27,985
1 1 0	1834,08	0,359	33,38	25,206
2 0 2	814,82	0,411	41,22	22,019
0 2 4	719,74	0,487	47,94	18,669
1 2 2	385,96	0,498	54,02	18,708
3 0 0	708,08	0,518	59,7	18,388
2 2 0	377,78	0,623	70,14	16,019
Tamanho médio de Cristalito				20,999

Tabela A17. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X para o **LAO:Tb₁** (CO), assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO_3 , na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO₃ JCPDS 82-478		
2θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I₀ %	d_{hkl} / Å	I	$h k l$
23,46	3,795	0,309	1766	50,9	3,791	642	0 1 2
33,40	2,682	0,350	3470	100	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,20	2,188	0,381	1448	41,7	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
47,98	1,896	0,469	1144	32,9	1,895	408	0 2 4
54,10	1,696	0,513	536	15,4	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
59,66	1,548	0,509	992	28,6	1,548	296	3 0 0
					1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,16	1,341	0,598	480	13,8	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A18. Dados extraídos do difratograma do **LAO:Tb₁** (CO) para a determinação do tamanho de cristalito.

$h k l$	Área	FWHM	Center	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	994,94	0,309	23,46	29,636
1 1 0	1749,74	0,350	33,40	26,016
2 0 2	747,22	0,381	41,20	24,044
0 2 4	716,80	0,469	47,98	19,495
1 2 2	376,04	0,513	54,10	18,120
3 0 0	684,62	0,509	59,66	18,757
2 2 0	372,68	0,598	70,16	16,736
Tamanho médio de Cristalito				21,829

Tabela A19. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X para o **LAO:Tb₃**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2 θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I ₀ %	d_{hkl} / Å	I	$h k l$
23,40	3,795	0,3788	1420	49,9	3,791	642	0 1 2
33,38	2,682	0,4082	2846	100,0	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,16	2,188	0,4782	1144	40,2	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
47,96	1,896	0,5434	914	32,1	1,895	408	0 2 4
54,00	1,696	0,5715	468	16,4	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
					1,548	296	3 0 0
59,72	1,548	0,5923	816	28,7	1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,16	1,341	0,729	400	14,0	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A20. Dados extraídos do difratograma do **LAO:Tb₃** para a determinação do tamanho de cristalito.

$h k l$	Área	FWHM	Center	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	1108,74	0,379	23,40	23,153
1 1 0	1838,90	0,408	33,38	21,708
2 0 2	801,72	0,478	41,16	18,608
0 2 4	706,36	0,543	47,96	16,592
1 2 2	396,10	0,571	54,00	16,121
3 0 0	696,70	0,592	59,72	15,942
2 2 0	374,40	0,729	70,16	13,584
Tamanho médio de Cristalito				17,958

Tabela A21. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X para o **LAO:Tb₅**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2 θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I ₀ %	d_{hkl} / Å	I	$h k l$
23,40	3,795	0,38627	1294	47,9	3,791	642	0 1 2
33,38	2,682	0,42497	2700	100,0	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,14	2,188	0,45406	1064	39,4	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
47,92	1,896	0,48182	862	31,9	1,895	408	0 2 4
53,98	1,696	0,49778	456	16,9	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
59,64	1,548	0,59533	820	30,3	1,548	296	3 0 0
					1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,14	1,341	0,62309	404	14,9	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A22. Dados extraídos do difratograma do **LAO:Tb₅** para a determinação do tamanho de cristalito.

$h k l$	Área	FWHM	Center	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	862,12	0,386	23,4	22,632
1 1 0	1551,42	0,425	33,38	20,741
2 0 2	675,32	0,454	41,14	19,703
0 2 4	598,72	0,482	47,92	18,905
1 2 2	321,70	0,498	53,98	18,709
3 0 0	613,78	0,595	59,64	15,851
2 2 0	321,36	0,623	70,14	16,011
Tamanho médio de Cristalito				18,936

Tabela A23. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X para o **LAO:Tb₇**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS **82-478** da fase LaAlO_3 , na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO₃ JCPDS 82-478		
2θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I₀ %	d_{hkl} / Å	I	h k l
23,46	3,795	0,3468	1386	50,0	3,791	642	0 1 2
33,44	2,682	0,4114	2772	100,0	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,28	2,188	0,434	1146	41,3	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
48,06	1,896	0,4501	896	32,3	1,895	408	0 2 4
54,20	1,696	0,5312	458	16,5	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
					1,548	296	3 0 0
59,72	1,548	0,6108	798	28,8	1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,32	1,341	0,6224	366	13,2	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A24. Dados extraídos do difratograma do **LAO:Tb₇** para a determinação do tamanho de cristalito.

h k l	Área	FWHM	Center	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	770,38	0,346	23,46	25,710
1 1 0	1532,70	0,411	33,44	21,519
2 0 2	686,12	0,434	41,28	20,728
0 2 4	564,04	0,450	48,06	20,397
1 2 2	336,56	0,531	54,20	17,452
3 0 0	622,12	0,611	59,72	15,431
2 2 0	312,86	0,622	70,32	16,047
Tamanho médio de Cristalito				19,612

Tabela A25. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X para o **LAO:Tb₉**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO_3 , na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO₃ JCPDS 82-478		
2θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I₀ %	d_{hkl} / Å	I	h k l
23,50	3,795	0,3458	1456	50,2	3,791	642	0 1 2
33,50	2,682	0,3874	2896	100,0	2,682	999	1 1 0
					2,682	999	1 0 4
41,28	2,188	0,4075	1224	42,2	2,190	397	2 0 2
					2,185	327	0 0 6
48,04	1,896	0,4340	920	31,8	1,895	408	0 2 4
54,14	1,696	0,4812	486	16,8	1,696	152	1 2 2
					1,694	150	1 1 6
59,84	1,548	0,5742	834	28,8	1,548	296	3 0 0
					1,548	296	2 1 4
					1,546	201	0 1 8
70,32	1,341	0,6253	396	13,7	1,341	111	2 2 0
					1,339	115	2 0 8

Tabela A26. Dados extraídos do difratograma do **LAO:Tb₉** para a determinação do tamanho de cristalito.

h k l	Área	FWHM	Center	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	808,70	0,3458	23,50	25,802
1 1 0	1601,80	0,3874	33,50	23,067
2 0 2	703,08	0,4075	41,28	22,268
0 2 4	582,26	0,4340	48,04	21,241
1 2 2	341,72	0,4812	54,14	19,430
3 0 0	618,10	0,5742	59,84	16,489
2 2 0	333,80	0,6253	70,32	15,968
Tamanho médio de Cristalito				20,609

Tabela A27. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Tb₅ (core)**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2 θ	$d_{hkl} / \text{\AA}$	FWHM	I	I/I ₀ %	$d_{hkl} / \text{\AA}$	I	$h k l$
25,52	3,488	0,27376	1146	42,1	3,7906	642	0 1 2
35,5	2,527	0,26029	2720	100,0	2,6824	999	1 1 0
					2,6824	999	1 0 4
43,3	2,088	0,27886	1154	42,4	2,1896	397	2 0 2
					2,1852	327	0 0 6
50,08	1,820	0,332	840	30,9	1,8953	408	0 2 4
56,14	1,637	0,36736	424	15,6	1,6962	152	1 2 2
					1,6942	150	1 1 6
61,78	1,500	0,37719	786	28,9	1,5479	296	3 0 0
					1,5479	296	2 1 4
					1,5456	201	0 1 8
72,3	1,305	0,44813	368	13,5	1,3412	111	2 2 0
					1,3392	115	2 0 8

Tabela A28. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Tb₅ (core)** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

$h k l$	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	461,58	0,274	25,52	34,975
1 1 0	955,32	0,261	35,50	38,457
2 0 2	420,30	0,279	43,30	35,782
0 2 4	361,52	0,332	50,08	29,306
1 2 2	204,88	0,367	56,14	26,636
3 0 0	383,64	0,377	61,78	26,551
2 2 0	204,24	0,448	72,30	23,182
Tamanho médio de Cristalito				30,698

Tabela A29. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Tb₅@₅La:Eu**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2θ	d_{hkl} / Å	FWHM	I	I/I₀ %	d_{hkl} / Å	I	h k l
25,62	3,474	0,252	1466	45,0	3,7906	642	0 1 2
35,58	2,521	0,248	3258	100	2,6824	999	1 1 0
					2,6824	999	1 0 4
43,4	2,083	0,273	1328	40,7	2,1896	397	2 0 2
					2,1852	327	0 0 6
50,14	1,818	0,304	1018	31,2	1,8953	408	0 2 4
56,20	1,635	0,319	516	15,8	1,6962	152	1 2 2
					1,6942	150	1 1 6
					1,5479	296	3 0 0
61,90	1,498	0,345	988	30,3	1,5479	296	2 1 4
					1,5456	201	0 1 8
					1,3412	111	2 2 0
72,44	1,304	0,442	430	13,2	1,3392	115	2 0 8

Tabela A30. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Tb₅@₅La:Eu** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

h k l	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	516,6	0,252	25,62	39,325
1 1 0	1081,92	0,248	35,58	41,322
2 0 2	464,82	0,273	43,4	36,890
0 2 4	405,84	0,304	50,14	32,772
1 2 2	431,74	0,319	56,2	31,632
3 0 0	516,6	0,345	61,9	29,580
2 2 0	1081,92	0,442	72,44	23,578
Tamanho médio de Cristalito				33,586

Tabela A31. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Tb₅@₁₀La:Eu**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2 θ	d _{hkl} / Å	FWHM	I	I/I ₀ %	d _{hkl} / Å	I	h k l
25,64	3,471	0,234	1634	48,9	3,7906	642	0 1 2
35,58	2,521	0,240	3342	100	2,6824	999	1 1 0
					2,6824	999	1 0 4
43,44	2,081	0,274	1288	38,5	2,1896	397	2 0 2
					2,1852	327	0 0 6
50,16	1,817	0,308	1052	31,5	1,8953	408	0 2 4
56,28	1,633	0,352	530	15,8	1,6962	152	1 2 2
					1,6942	150	1 1 6
61,90	1,497	0,385	930	27,8	1,5479	296	3 0 0
					1,5479	296	2 1 4
					1,5456	201	0 1 8
72,38	1,304	0,411	448	13,4	1,3412	111	2 2 0
					1,3392	115	2 0 8

Tabela A32. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Tb₅@₁₀La:Eu₅** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

h k l	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	516,6	0,234	25,64	44,088
1 1 0	1081,92	0,245	35,58	41,944
2 0 2	464,82	0,274	43,44	36,620
0 2 4	405,84	0,308	50,16	32,225
1 2 2	431,74	0,352	56,28	28,048
3 0 0	516,6	0,386	61,9	25,902
2 2 0	1081,92	0,412	72,38	25,533
Tamanho médio de Cristalito				33,480

Tabela A33. Distâncias interplanares e intensidade relativas associadas aos planos $h k l$ extraídos do difratograma de raios X do **LAO:Tb₅@₂₅La:Eu**, assim como do padrão de difração relativo a ficha JCPDS 82-478 da fase LaAlO₃, na tabela está destacado o pico de maior intensidade.

					LaAlO ₃ JCPDS 82-478		
2 θ	d _{hkl} / Å	FWHM	I	I/I ₀ %	d _{hkl} / Å	I	h k l
25,52	3,488	0,251	1524	46,3	3,7906	642	0 1 2
35,5	2,527	0,247	3292	100	2,6824	999	1 1 0
					2,6824	999	1 0 4
43,3	2,088	0,276	1280	38,9	2,1896	397	2 0 2
					2,1852	327	0 0 6
50,08	1,820	0,323	1002	30,4	1,8953	408	0 2 4
56,14	1,637	0,348	526	15,9	1,6962	152	1 2 2
61,78	1,500	0,364	940	28,5	1,6942	150	1 1 6
					1,5479	296	3 0 0
					1,5479	296	2 1 4
					1,5456	201	0 1 8
72,3	1,306	0,422	432	13,1	1,3412	111	2 2 0
					1,3392	115	2 0 8

Tabela A34. Dados extraídos do difratograma da amostra **LAO:Tb₅@₂₅La:Eu** para a determinação do tamanho médio de cristalito.

h k l	Área	FWHM	Centro	Tamanho de cristalito (nm)
0 1 2	516,6	0,251	25,6	39,582
1 1 0	1081,92	0,247	35,56	41,604
2 0 2	464,82	0,276	43,38	36,349
0 2 4	405,84	0,323	50,14	30,334
1 2 2	224,18	0,348	56,24	28,389
3 0 0	431,74	0,364	61,88	27,731
2 2 0	224,62	0,422	72,32	24,803
Tamanho médio de Cristalito				32,685

Tabela A35. Dados extraídos do **SAED**, juntamente com a composição.

3 camadas	5 %	10 %	Híbrido	Composição	Ficha JCPDS	Plano
5,084	5,105	5,010	5,062	LaOHCO ₃	24-547	0 0 2
4,101	4,186	4,115	4,186	LaOHCO ₃	24-547	2 1 0
3,175	3,252	-	3,201	LaOHCO ₃ La(OH) ₃ La ₂ O ₃	24-547 36-1481 89-4016	1 0 3 1 0 1 1 1 0
2,887	2,951	2,929	2,936	LaOHCO ₃	24-547	1 1 3
2,51	2,558	2,489	2,536	LaOHCO ₃	24-547	0 0 4
-	2,274	2,244	2,274	LaAlO ₃ La ₂ O ₃	82-478 89-4016	2 0 2 2 0 0
2,040	1,914	-	-	LaAlO ₃	82-478	0 2 4
1,875	1,687	1,680	-	LaAlO ₃	82-478	1 2 2
	1,598	1,592	-	La ₂ O ₃	89-4016	2 2 0