



Universidade Federal de Goiás  
Regional de Catalão  
Departamento de Química



Programa de Pós-Graduação em Química

**Síntese e propriedade fotoluminescente do *core-shell*  
 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{TiO}_3:\text{Yb}_{(x)}@ \text{Ca}_{(1-y)}\text{TiO}_3:\text{Er}_{(y)}$**

**Ariadne Canedo Eduardo**

**\*Bolsa Capes**

**Catalão – GO**

**Fevereiro/ 2015**



Universidade Federal de Goiás  
Regional de Catalão  
Departamento de Química



Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**Síntese e propriedade fotoluminescente do *core-shell*  
 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{TiO}_3:\text{Yb}_{(x)}@ \text{Ca}_{(1-y)}\text{TiO}_3:\text{Er}_{(y)}$**

**Ariadne Canedo Eduardo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão em cumprimento as exigências para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Professor Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

**Catalão – GO**

**Fevereiro/ 2015**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Canedo Eduardo, Ariadne

Síntese e propriedade fotoluminescente do core-shell  $\text{Ca}(1-x)\text{TiO}_3:\text{Yb}(x)@\text{Ca}(1-y)\text{TiO}_3:\text{Er}(y)$  [manuscrito] / Ariadne Canedo Eduardo. - 2015.

XIV, 59 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2015.

Bibliografia.

Inclui siglas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Core-shell. 2. Método dos Precursores Poliméricos. 3. Conversão Ascendente de Energia. 4. Perovskita. I. Teixeira de Figueiredo, Alberthmeiry, orient. II. Título.

*Dedico este trabalho ao meu querido Dienes que com carinho, compreensão e principalmente paciência, sempre me apoiou, mesmo naqueles momentos em que eu quis desistir você estava ali me incentivando.*

*Amo você!!*

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da perseverança, da inteligência, da coragem e, sobretudo pela força para chegar até aqui.

Ao meu querido companheiro, marido, namorado, parceiro, amigo de todas horas Dienes pelo incentivo desde o dia da montagem da pasta de certificados para o processo seletivo do mestrado até agora. Pelo apoio, pelo amor, pelo carinho e, sobretudo por acreditar que é apenas mais uma etapa a ser vencida na minha carreira profissional, obrigada pela confiança.

As meus queridos pais Nilson e Neusa que souberam superar a minha ausência nos almoços de domingo, nos aniversários, porque sabiam do meu empenho e do meu esforço.

Agradeço ao Professor Dr. Máximo Siu Li pela realização das medidas de fotoluminescências e pela receptividade em seu Laboratório no IFSC-USP.

Agradeço a Dra. Tatiane Oliveira do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução pela realização das medidas de MET e EDX.

Agradeço ao Dr. Yuri Vinicius Bruschi de Santana pelas medidas de UV-visível e pela receptividade no LIEC.

Agradeço ao Professor Dr. Elson Longo por disponibilizar as dependências do LIEC.

Agradeço ao Professor Dr. Mário Godinho Jr. e a sua esposa Dr. Rosana Gonçalves pela receptividade na cidade de São Carlos e pelas importantes discussões inerentes ao trabalho.

Agradeço a Professora Dra. Maria Rita de Cássia Santos pelas palavras de incentivo e apoio, e por acreditar desde 2009 que hoje teríamos um grupo de Materiais forte em Catalão.

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo pela orientação desde 2009, e pela confiança depositada em mim desde a iniciação científica.

Aos meus amigos que souberam escutar o choro e as risadas.

As colegas de Mestrado pelos momentos de descontração, Marta, Amanda e Marisa, foi muito bom conhecer vocês.

Aos colegas do grupo Raphael, Paula, Maria Elisa, Kellen, Sandra, Lidianne, foi muito bom poder contar com vocês.

Aos técnicos e estagiários do curso de Química: Márcia, Glenda, Régis, Nara, Carol e Juliana.

Agradeço também a todos os meus professores pelos ensinamentos acumulados.

A Universidade Federal de Goiás Regional Catalão e ao Curso de Química que permitiram a realização deste trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro.

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

*Albert Einstein*

## Resumo

Nos últimos anos, pesquisas na área de nanocompósitos do tipo *core-shell* cresceram significativamente. Atualmente nanopartículas do tipo *core-shell* com propriedades fotoluminescente (FL) atraem muita atenção da comunidade científica. Também são de grande interesse nanopartículas que apresentam a conversão ascendente de energia, ou seja, absorção de fótons de baixa energia e emissão de fótons de alta energia. O presente trabalho teve como objetivo a síntese de nanocompósitos do tipo *core-shell*, com a matriz  $\text{CaTiO}_3$  (CT) e dopagem com os íons terras raras  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  nas mais variadas composições, para análise da propriedade fotoluminescente. As nanopartículas do *core* e do *shell* foram obtidas pelo Método dos Precursores Poliméricos. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) para caracterização estrutural, e foi constatada que todas as amostras apresentaram a estrutura perovsqita do tipo ortorrômbica. A caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) não foi conclusiva quanto a formação do *core-shell*, sendo necessária a análise por Energia Dispersiva de Raios X (EDX), na qual verificou-se a presença das terras raras  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  nas diferentes camadas. A espectroscopia de UV-Vis permitiu o cálculo do gap para as amostras *core* e *shell*. Os resultados de emissão FL foram utilizados para relacionar a espessura do *shell* e a intensidade da emissão. Por outro lado, ao estudar a conversão ascendente de energia, os materiais *core* apresentaram maior intensidade do que no *core-shell*; a melhor intensidade no *core-shell* foi verificada com a dopagem do *core* com  $\text{Yb}^{3+}$  e do *shell* com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , sugerindo a transferência de energia entre as camadas.

**Palavras-Chave:** Core-shell, Método dos Precursores Poliméricos, Conversão Ascendente de Energia, Perovsqita

## Abstract

In recent years, research in the nanocomposites area of core-shell type increased significantly. The core-shell type nanoparticles with photoluminescence properties (PL) attract much attention from the scientific community. Are also of great interest nanoparticles that exhibit the upconversion energy, i.e. they absorbing low energy photons and emission high-energy photons. The present work has as objective nanocomposites synthesis of core-shell type, with  $\text{CaTiO}_3$  matrix (CT) and doped with rare earth ions  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  in a variety composition and variations, to analysis the photoluminescent properties. The nanoparticles of the core and shell were obtained by the Method of Polymeric Precursors. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) for structural characterization, and it was found that All samples presented the perovskite structure of the orthorhombic type. The characterization by Transmission Electron Microscopy (TEM) failed to demonstrate the formation of core-shell, requiring analysis by Energy Dispersive X-ray (EDX), which showed the presence of rare earth  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  in the different layers. The UV-Vis gap allowed the calculation of the shell and core samples. The PL emission results were used to relate the thickness of the shell and the intensity of the emission. On the other hand, to study the upconversion energy, core materials showed a higher intensity than in the core-shell; the best intensity in the core-shell was found with doping the core with  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  with shell and  $\text{Er}^{3+}$  suggesting the transfer of energy between the layers.

**Keywords:** Core-shell, Method of Polymeric Precursors, Upconversion, Perovskite

### Lista de Abreviaturas

CT – Titanato de cálcio

TR – Terras-raras

FL – Fotoluminescência

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

EDX ou EDS – Energia Dispersiva de Raios X

DRX – Difração de Raios X

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

BL – Buraco livre

EL – Elétron livre

$E_g$  – Energia do *Gap*

$E_F$  – Energia de Fermi

EANR - Elétron armadilhado em estado raso

EANP - Elétron armadilhado em estado profundo de energia

BANP – Buraco armadilhado em estado profundo de energia

BANR - Buraco armadilhado em estado raso de energia

CAE – Conversão ascendente de energia

TPA – Absorção de dois fótons

SHG – Segunda geração harmônica

ESA – Absorção do estado animado

ETU – Transferência de energia upconversion

EMU – Energia upconversion de migração mediada

## Lista de Figuras

Figura 1.1. Estrutura cristalina da estrutura perovsquita cúbica $ABO_3$ . (a) cátion A na origem; (b) cátion A ocupando os buracos dos oito octaedros $BO_6$ .....	1
Figura 1.2. Representação dos íons TR.....	3
Figura 1.3. Representação de uma reação de esterificação entre um polihidroxi-álcool e um alfa-hidroxicarboxílico. ....	5
Figura 1.4. Representação esquemática do Método dos Precursores Poliméricos .....	6
Figura 1.5. Número de publicações por ano para “ <i>core-shell</i> ” durante 1994 e outubro de 2014, dados coletados no banco de SciFinder <sup>®</sup> , American Chemical Society.....	8
Figura 1.6. Diferentes tipos de nanopartículas do tipo <i>core-shell</i> : (a) esférica; (b) hexagonal; (c) múltiplos <i>core</i> revestidos por um único <i>shell</i> ; (d) nanomatrixushka; (e) <i>core</i> móvel com núcleo vazio.....	9
Figura 1.7. Representação esquemática do <i>core-shell</i> $NaGdF_4:Yb/Tm@NaGdF_4:X^{3+}$ . ....	10
Figura 1.8. Processo de excitação e emissão para um material hipotético.....	13
Figura 1.9. Representação esquemática das possíveis transições eletrônicas em um semiconductor: (a) EL – BL, (b) EANR – BL, (c) EANP – BL, (d) EANP – BANP, (e) EL – BANP e (f) EL – BANR.....	16
Figura 1.10. Representação de emissão utilizando um íon sensibilizador.....	17
Figura 1.11. Tipos de deslocamento anti-Stokes: (a) TPA, (b) SHG, (c) ESA, (d) ETU e (e) EMU. ....	18
Figura 3.1. Fluxograma da rota sintética utilizada. ....	25
Figura 4.1. Difratoograma de raios X para o CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C por 2 horas .....	31
Figura 4.2. Difratoograma de raios X para o <i>core-shell</i> CT:Yb <sub>1%</sub> @CT:Er <sub>10%</sub> com as quantidades de <i>shell</i> de 10, 20 e 50%.....	32

Figura 4.3. Difratoograma de raios X para materiais do tipo core tratados na temperatura de 700°C por 4 horas. ....	33
Figura 4.4. Difratoograma de raios X para o core CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> e seus respectivos core-shell. ....	34
Figura 4.5. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o material core-shell CT:Yb <sub>2,5%</sub> @CT:Er <sub>2,5%</sub> (20%) com visão ampla. ....	35
Figura 4.6. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o material core-shell CT:Yb <sub>2,5%</sub> @CT:Er <sub>2,5%</sub> (20%) com zoom em uma área do aglomerado. ....	36
Figura 4.7. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o material core-shell CT:Yb <sub>1%</sub> @CT:Er <sub>1%</sub> (20%) com duas regiões escolhidas para análise por EDX. ....	37
Figura 4.8. EDX da Região 1 do material CT:Yb <sub>1%</sub> @CT:Er <sub>1%</sub> representado na Figura 4.7. ....	37
Figura 4.9. EDX da Região 2 do material CT:Yb <sub>1%</sub> @CT:Er <sub>1%</sub> , representado na Figura 4.7. ....	38
Figura 4.10. Espectro de absorção óptica para o core-shell CT:Er <sub>2,5%</sub> Yb <sub>2,5%</sub> @CT. ....	39
Figura 4.11. Espectro de fotoluminescência do core CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> em diferentes temperaturas. ....	41
Figura 4.12. Espectro de CAE do core CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> em diferentes temperaturas. ....	42
Figura 4.13. Níveis de energia do Yb <sup>3+</sup> e o Er <sup>3+</sup> ....	43
Figura 4.14. Espectro de FL para o core-shell CT:Yb <sub>1%</sub> @CT:Er <sub>1%</sub> para quantidades de shell de 10, 20 e 50%. ....	44
Figura 4.15. Espectro de CAE para o core-shell CT:Yb <sub>1%</sub> @CT:Er <sub>1%</sub> para espessuras de shell de 10, 20 e 50%. ....	45
Figura 4.16. Espectros de CAE para os core-shell CT:Yb <sub>10%</sub> @CT:Er <sub>2,5%</sub> e CT:Yb <sub>10%</sub> @CT:Er <sub>2,5%</sub> Yb <sub>2,5%</sub> . ....	46

Figura 4.17. Espectro de CAE para <i>core-shell</i> com diferentes composições de Er e Yb com <i>shell</i> sem dopante.....	47
Figura 4.18. Espectro de FL para <i>core-shell</i> com diferentes composições de Er e Yb com <i>shell</i> sem dopante. ....	48

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Tipos de luminescência .....	12
Tabela 1.2. Hospedeiros luminescentes.....	14
Tabela 1.3. Possíveis transições eletrônicas no processo de emissão luminescente.....	15
Tabela 3.1. Materiais <i>core</i> $\text{CaTiO}_3:\text{Er}_{1\%}\text{Yb}_{1\%}$ na temperaturas de 450, 500, 550 e 600° C por 2 horas. ....	20
Tabela 3.2. Materiais <i>core</i> $\text{CaTiO}_3$ dopados com íons terras raras na temperatura de 700° C por 4 horas. ....	20
Tabela 3.3. Materiais <i>Core-shell</i> $\text{CT}:\text{Yb}_{1\%}@ \text{CT}:\text{Er}_{10\%}$ , com diferentes concentrações de <i>shell</i> de 10, 20 e 50%, temperatura de 500° C por 2 horas. ....	20
Tabela 3.4. Materiais <i>Core-shell</i> $\text{CaTiO}_3$ , como 20% de <i>shell</i> , dopado com íons terras raras na temperatura de 500° C por 2 horas. ....	21
Tabela 3.5. Reagentes utilizados. ....	22
Tabela 4.1. Valores de <i>gap</i> óptico para materiais do <i>core</i> tratados termicamente a 700°C por 4 horas e <i>core-shell</i> tratados termicamente a 500° C por 2 horas. ....	39

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Estrutura Perovsqita .....	1
1.2. Terras-Raras.....	3
1.3. Método dos Precursores Poliméricos.....	4
1.4. Nanocompósitos do tipo <i>core-shell</i> .....	7
1.5. Luminescência .....	11
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Objetivo Geral.....	19
2.2. Objetivos Específicos.....	19
3. METODOLOGIA .....	20
3.1. Materiais e Métodos.....	20
3.2. Caracterização.....	26
3.2.1. Difração de Raios X (DRX) .....	26
3.2.2. Espectroscopia de Absorção Ultravioleta-Visível (UV-vis) .....	27
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	28
3.2.4. Emissão Fotoluminescente (FL) .....	29
3.2.5. Conversão Ascendente de Energia (CAE) .....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	30
4.1. Difração de Raios X.....	30
4.2. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) .....	34
4.3. Espectroscopia de Absorção Ultravioleta-Visível (UV-vis).....	38
4.4. Luminescência.....	40
5. CONCLUSÕES.....	48
6. REFERÊNCIAS.....	49

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Estrutura Perovsqita

A estrutura perovsqita é representada pelo óxido mineral  $\text{CaTiO}_3$  (CT) sendo o modelo estrutural de vários sólidos do tipo  $\text{ABX}_3$ , onde A e B são cátions. O íon A é o maior dos átomos, um íon alcalino, alcalino terroso, ou mesmo um íon terra-rara, B é um íon pequeno de carga alta como  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  e X um ânion, usualmente  $\text{O}^{2-}$ , mas também podendo ser halogênios, como  $\text{F}^-$  ou  $\text{Cl}^-$ . [1,2]

Em sua forma ideal a estrutura perovsqita é cúbica, grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (Figura 1.1.), porém, constantemente apresenta-se distorcida, como no caso do  $\text{CaTiO}_3$  que apresenta-se ortorrômbico mesmo na sua forma mineral. Logo, é comum encontrar perovsqitas nas formas tetragonal, romboédrica, monoclínica e triclínica [3], sendo que tais distorções estruturais são de interesse não somente na cristalografia, mas também por possibilitar várias propriedades como: piezoelectricidade [4] luminescência [5], ferroelectricidade e supercondutividade a alta temperatura. [1, 6 – 8]

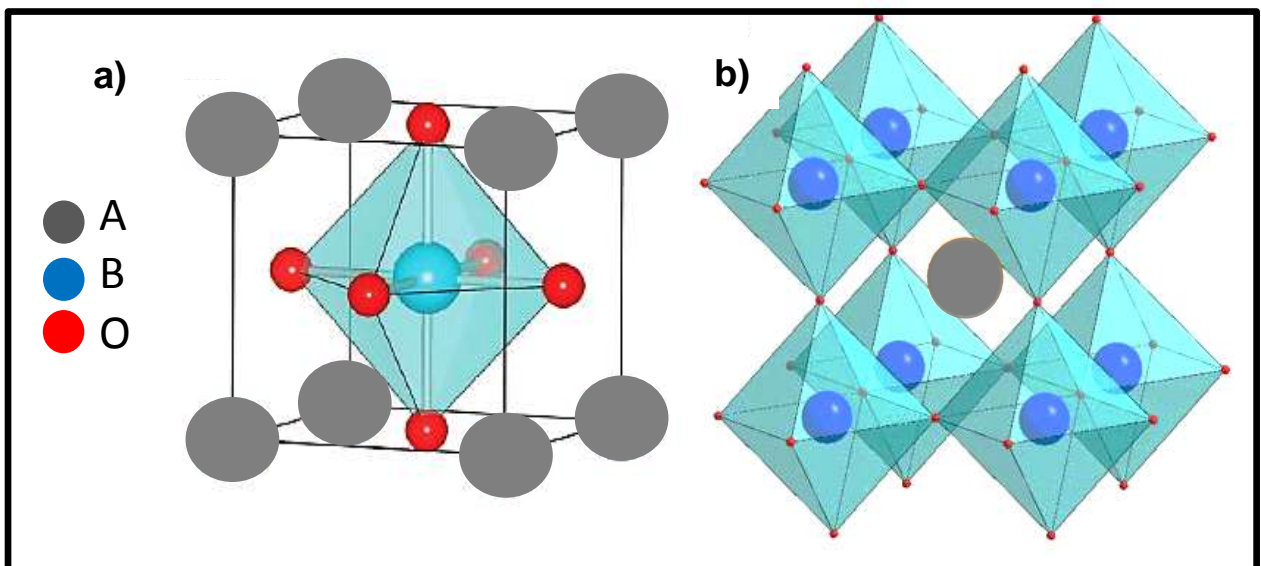


Figura 1.1. Estrutura cristalina da estrutura perovsqita cúbica  $\text{ABO}_3$ . (a) cátion A na origem; (b) cátion A ocupando os buracos dos oito octaedros  $\text{BO}_6$ . [7 – 8]

A estrutura perovsqita cúbica pode ser descrita com cada cátion A rodeado por doze ânions X e cada cátion B rodeado por seis ânions X, logo a

estrutura é um arranjo de empacotamento compacto de cátions A e ânions oxigênio (onde cada cátion A esteja rodeado por doze íons  $O^{2-}$ ), e os cátions B em todos os sítios octaédricos, que são formados por seis dos íons oxigênio. [1,9]

A existência de estruturas do tipo  $ABX_3$  estáveis ocorre dentro do intervalo de tolerância de  $0,75 < t < 1$ , de acordo com o proposto por Goldschmidt (Equação 1.1.): [10]

$$t = \frac{1(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1.)$$

sendo,  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_X$  os raios empíricos de cada elemento presentes na estrutura  $ABO_3$ .

A estrutura perovskita cúbica ideal apresenta valor unitário e o fator de tolerância calcula o quanto cada estrutura desvia-se do seu valor. Entretanto, para a estabilidade os átomos A e B devem ser estáveis nas coordenações dodecaédrica e octaédrica, é necessário inclusive que os raios de A e B sejam maiores que 0,9 e 0,51 Å, respectivamente. [1,10]

A estrutura perovskita possui como vantagem alta flexibilidade para acomodar cátions com diferentes estados de oxidação nos sítios A e B.[11] Dessa forma, acomodando cátions nos sítios A e B com tamanhos diferentes, a estrutura torna-se susceptível a adição de dopantes, e pode ser utilizada, como por exemplo, para o controle de transporte catalítico para melhoria de propriedades de sensores. [12]

Vários estudos já foram feitos acerca do CT, e já são comprovadas suas diversas propriedades e aplicações, como: a propriedade ressonante dielétrica, que apresenta promissoras aplicações na comunicação de redes sem fio “wi-fi” [12], a recente aplicação como material biomédico, além das propriedades ópticas, como a emissão no azul, ocasionada devido à existência dos níveis eletrônicos no gap do material [13-14].

## 1.2. Terras-Raras

O termo terras-raras (TR) é utilizado para designar a classe dos lantanídeos iniciada pelo lantânio ( $_{57}\text{La}$ ) até o lutécio ( $_{71}\text{Lu}$ ), além de incluir o escândio ( $_{21}\text{Sc}$ ) e o ítrio ( $_{39}\text{Y}$ ) (Figura 1.2.). [15] As maiores reservas encontram-se na China, na Comunidade dos Estados Independentes (CEI), nos Estados Unidos da América (EUA), na Índia e na Austrália. [16]

1																	18		
1	H											He							
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac																
			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		

Figura 1.2. Representação dos íons TR. [17]

Atualmente, a expressão TR é vista como imprópria para designar estes elementos, uma vez que, a expressão “terra” foi atribuído pelo aspecto terroso dos óxidos e a expressão “rara” não está em acordo com a abundância dos lantanídeos, pois esses são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) que são as TR menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm). [16,18-19]

Os TR apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes devido as suas configurações eletrônicas. Os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica  $6s^2$  e ocupam o nível 4f, apresentando a camada *f* semipreenchida, com exceção ao La, Yb, Y e Sc, sendo este o principal fator que diferencia os lantanídeos dos demais elementos metálicos.

Dentro os estados de oxidação, o mais característico entre os TR é o trivalente, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. O estado de oxidação (+II) é pouco comum em solução, o estado de oxidação (+IV) para o íon  $Ce^{4+}$  é estável em solução, mas para o térbio, praseodímio e neodímio que também são encontrados com este estado de oxidação, em solução são instáveis. [1,18-20]

Os TR possuem aplicações voltadas à produção de catalisadores, ímãs permanentes, ligas metálicas, polidores, lasers, aplicações em corantes e materiais luminescentes [16, 18], sendo neste último a aplicação em dispositivos de alta tecnologia, como televisores, visores de celulares, tomografia computadorizada, além de possibilitar o estudo dos fósforos luminescentes [21]. Os crescentes estudos com TR proporcionam inovações em diversas áreas como na ciência de materiais, nas ciências biológicas, nas sínteses bioinorgânicas, química do estado sólido, além do seu uso em escala industrial. [18]

Estudos com titanatos dopados com TR mostram resultados promissores, sendo que o titanato de cálcio dopado com praseodímio ( $CaTiO_3:Pr^{3+}$ ) apresenta um único pico de emissão luminescente com as coordenadas cromáticas posicionadas em  $x = 0,68$ ,  $y = 0,311$ , próximas ao “vermelho ideal”. [22]

### **1.3. Método dos Precursores Poliméricos**

O Método dos Precursores Poliméricos é um processo caracterizado pela formação de complexos metálicos com material orgânico. [23-24] O método é uma derivação do patenteado por Pechini em 1967 [25]. Inicialmente, Pechini propôs a síntese para niobatos e titanatos alcalinos, atualmente é possível, com as composições estequiométricas desejadas, sintetizar os mais variados tipos de compostos como: tungstatos [27], molibdatos [28] e estانات [29].

O Método dos Precursores Poliméricos baseia-se na obtenção de poliésteres a partir de citrato metálico [30], provenientes da quelação dos

cátions (metais de interesse) por um alfa-hidroxicarboxílico, geralmente o ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), em solução aquosa. Ao citrato metálico é adicionado um polihidroxi-álcool, geralmente o etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ). A reação ocorre em temperatura moderada de 80 a 100 °C, sendo favorecida pela redução de água no meio. [31]

Na síntese por esse método espera-se que a mistura de sais metálicos (carbonatos e nitratos) reaja com o ácido cítrico formando o citrato, e que as demais reações como a de condensação e poliesterificação, após a adição do etilenoglicol formem o polímero. A reação de esterificação é uma reação química reversível na qual o ácido carboxílico reage com o álcool produzindo éster e água. Esta reação é lenta em temperatura ambiente. No entanto, o processo pode ser acelerado na presença de um ácido mineral, se os reagentes forem aquecidos. Esse ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster), Figura 1.3. [26, 32]

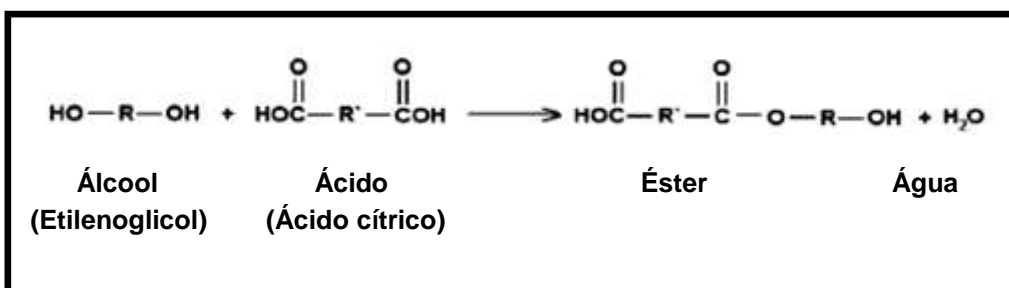


Figura 1.3. Representação de uma reação de esterificação entre um polihidroxi-álcool e um alfa-hidroxicarboxílico. [32]

Logo, o diferencial proposto pelo método é a distribuição homogênea dos íons metálicos envolvidos ao longo de toda a cadeia polimérica formada, visto que tal homogeneidade é muito importante quando se trata de distribuição em um sistema gel. [26]

Outro fator importante sobre o Método dos Precursores Poliméricos é que a estequiometria inicial dos íons metálicos é preservada durante a polimerização, uma vez que há a formação de soluções estáveis de compostos de coordenação, o que reduz a precipitação e segregação durante

a transição solução-gel. A resina polimérica inclui além dos cátions, polímeros ramificados, ao longo da cadeia polimérica como esquematizado na Figura 1.4. [26, 33]

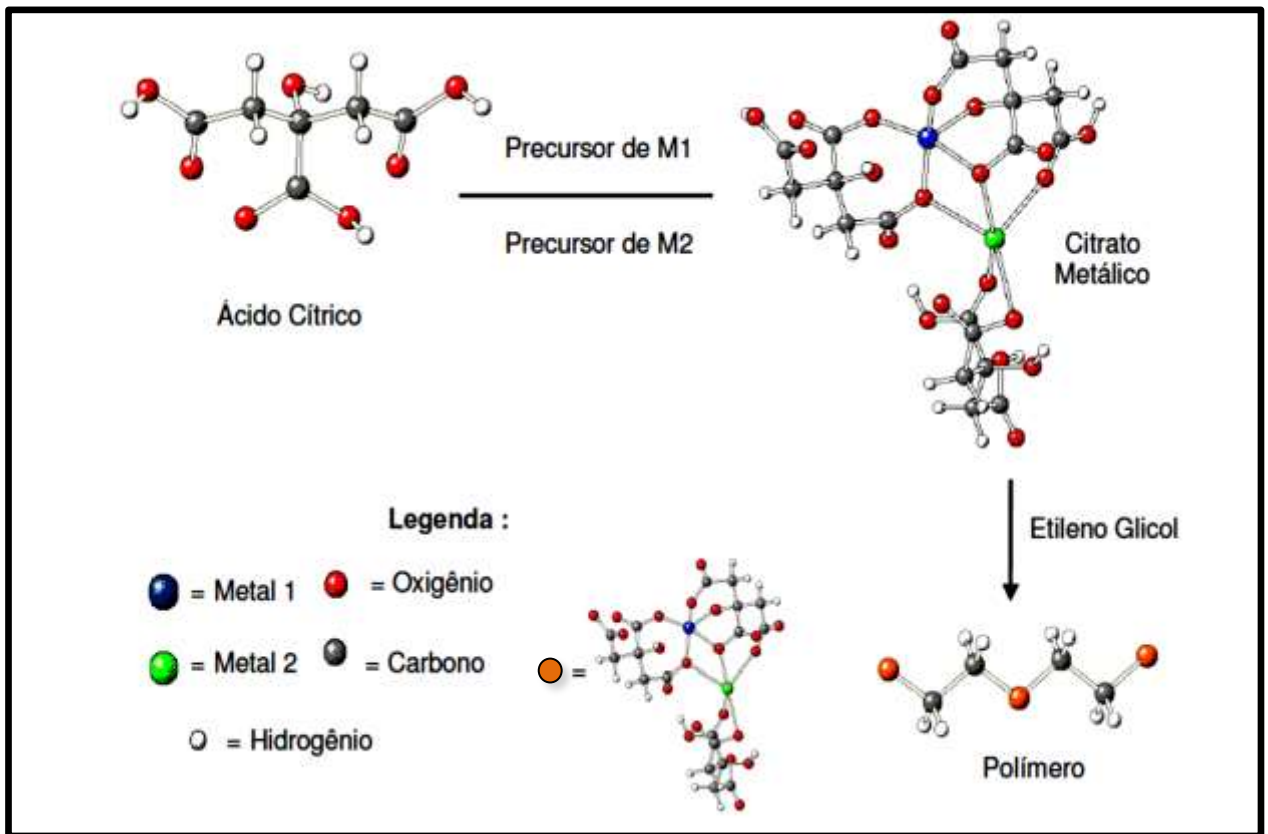


Figura 1.4. Representação esquemática do Método dos Precursores Poliméricos. [26]

Após a formação do polímero, a resina é tratada termicamente. O tratamento térmico tem um papel muito importante, uma vez que, a resina polimérica apresenta uma grande quantidade de matéria orgânica, proveniente do ácido cítrico e do etilenoglicol. Não é possível controlar a pirólise do material e, inevitavelmente, grandes aglomerados são formados, o denominado *puff*. [34]

O Método dos Precursores Poliméricos é utilizado para a obtenção de nanopartículas e apresenta algumas vantagens em relação aos demais métodos, também utilizados para a mesma finalidade, como o método de mistura de óxidos [23-24], sol-gel [35] e método hidrotérmico assistido por

micro-ondas [11,36] visto que ele garante uma composição química com reprodutibilidade, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, granulometria controlada, além de estrutura cristalina estável, pós-cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento. [24,30] Como desvantagem do método há a formação de aglomerados provenientes de resíduos dos precursores orgânicos, sendo necessário tratamento térmico a baixa temperatura para eliminação de matéria orgânica. [37]

#### **1.4. Nanocompósitos do tipo *core-shell***

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes possui dimensões na escala nanométricas. Da mesma forma como nos compósitos tradicionais, os nanocompósitos apresentam um material que serve como matriz para que as partículas do segundo material sejam depositadas. [38]

Recentemente nanocompósitos com várias fases tem sido cada vez mais importantes na fronteira de novos materiais, devido à melhoria nas propriedades físicas e químicas de seus componentes. Sendo um dos exemplos os nanocompósitos do tipo *core-shell*. [38-40]

Os nanocompósitos do tipo *core-shell* apresentam a combinação das propriedades de ambos os materiais, do *core* (núcleo) e do *shell* (casca), resultando em propriedades diferentes daquelas encontradas nas matérias-primas originais. Como apresentam características tão específicas, estes materiais estão atraindo cada vez mais interesse devido suas potenciais aplicações, principalmente voltadas para aplicações eletrônicas, magnéticas e ópticas, o que contribuiu para o seu estudo tanto na pesquisa laboratorial quanto para o desenvolvimento industrial. [39-43]

O número crescente de trabalhos sobre *core-shell* é observado estatisticamente verificando a tendência no seu estudo alimentada pela busca de novas tecnologias. A Figura 1.5. apresenta o gráfico obtido pelas

informações pesquisadas a partir do termo “*core-shell*” no banco de dados do site SciFinder®.

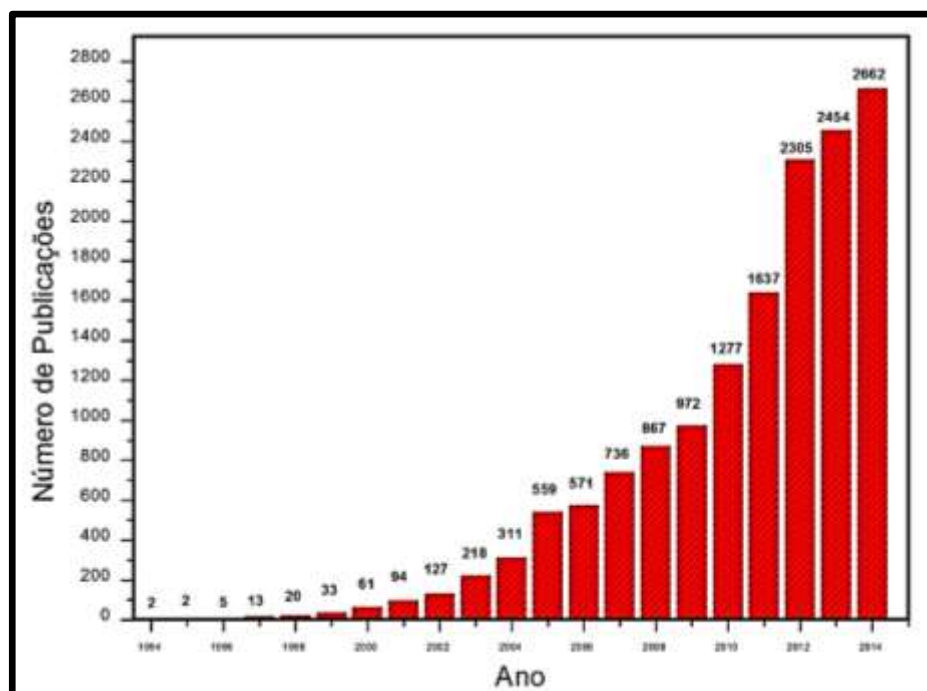


Figura 1.5. Número de publicações por ano para “*core-shell*” durante 1994 e outubro de 2014, dados coletados no banco de SciFinder®, American Chemical Society.

Com o aumento nas pesquisas em *core-shell*, as nanopartículas começaram a ser divididas em dois grupos: simples e compostas. As nanopartículas simples são formadas por um único tipo de material, já as nanopartículas compostas são formadas por dois ou mais materiais, onde são chamadas de nanopartículas do tipo *core-shell*. [44]

Existem vários tipos de *core-shell* consistindo da combinação de diferentes classes de materiais, como por exemplo: inorgânico-inorgânico, inorgânico-orgânico, orgânico-orgânico, orgânico-inorgânico, metal-polímero, metal/semicondutor, além de outras combinações que estão em estudo. [38,44]

Além dos diferentes tipos de combinações de materiais para a formação das nanopartículas do tipo *core-shell*, há também a diferenciação quanto à forma estrutural. Na Figura 1.6. (a) está representado o *core-shell*

mais simples, formado por dois materiais diferentes, sendo formado por nanopartículas esféricas; com o avanço das técnicas de síntese já é possível obter nanopartículas das mais variadas formas como: cúbicas [45-46], octaédricas [47-48], hexagonais [46, 49-50], em fitas[51], dentre outras. Na Figura 1.6 (b) está representado o *core-shell* não convencional, ou seja, com o *core* e o *shell* com nanopartículas hexagonais.

Na Figura 1.6 (c) está representado uma estrutura contendo vários núcleos revestidos de um mesmo shell. Na Figura 1.6 (d) está representada a *nanomatryushka*, que é uma estrutura contendo um *core* e dois *shell*, onde o *shell* é um metal, como por exemplo os nano *shell* do composto  $\text{Au/SiO}_2/\text{Au}$ , é utilizado como material dielétrico [52]. Na Figura 1.6 (e) está representado que é possível a síntese de um *shell* contendo um núcleo oco com um pequeno *core* móvel, sendo que isso só é possível utilizando uma técnica adequada. [44].

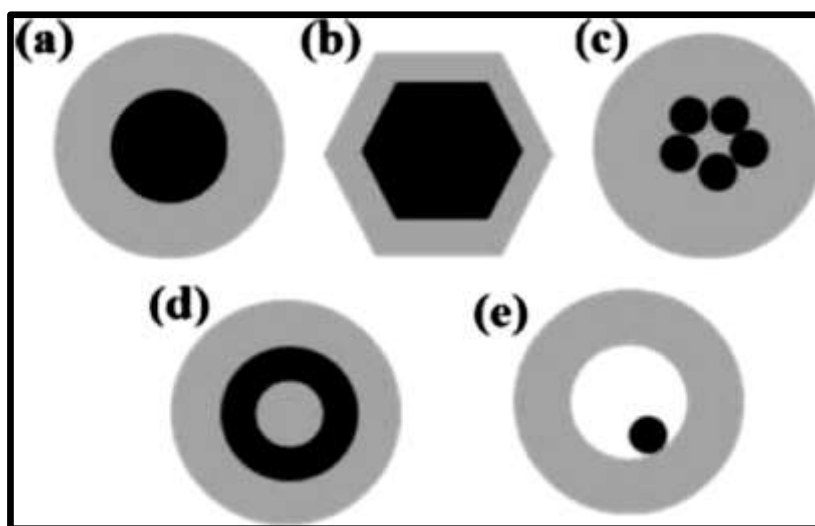


Figura 1.6. Diferentes tipos de nanopartículas do tipo core-shell: (a) esférica; (b) hexagonal; (c) múltiplos core revestidos por um único shell; (d) nanomatryushka; (e) core móvel com núcleo oco. [44]

Nanopartículas do tipo *core-shell* estão atraindo gradativamente mais o interesse, principalmente de outros campos de pesquisa, não somente na química de materiais, mas também na farmacêutica [54-57], biomédica [59-60],

catálise [61-62], e óptica[63-64,] e eletrônica [65-66] devido ao caráter dielétrico ou semiconductor na escala nanométrica, além de alguns materiais apresentarem forte ressonância óptica, sendo esta dependente diretamente da espessura do *shell*. [44, 53]

Existem vários métodos para a síntese de nanocompósitos do tipo *core-shell* como o método de co-precipitação [41,62], hidrotermal [52, 55-56], sol-gel [59, 63] e o método dos precursores poliméricos [26,67], sendo que este último possui poucos trabalhos publicados.

Dentre o diversos trabalhos na Literatura [26, 63-67], que retratam a propriedade de luminescência em nanocompósitos do tipo *core-shell* o descrito por Wang *et al.* (2011) mostrou-se inovador, uma vez que propôs a dopagem com TR no *core* e *shell* para uma mesma matriz vítrea sendo ela de NaGdF<sub>4</sub>, Figura 1.7. [68]

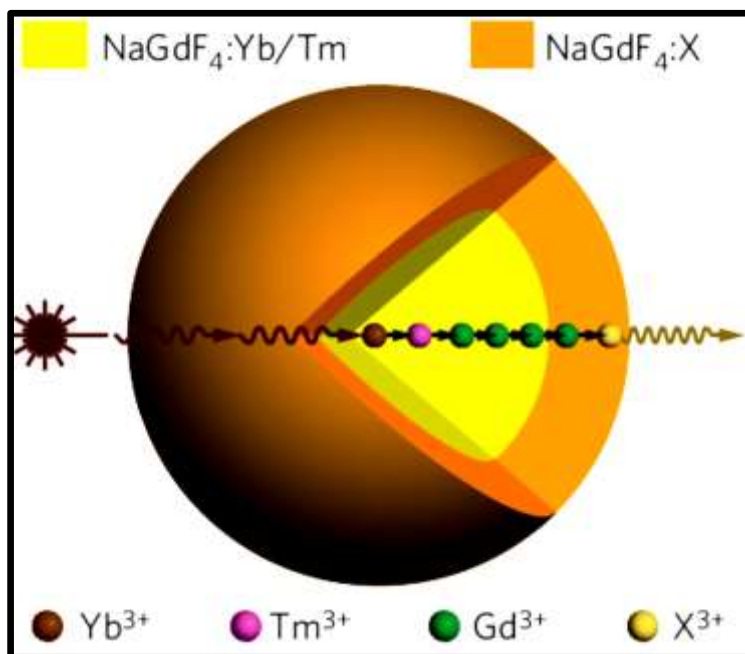


Figura 1.7. Representação esquemática do core-shell NaGdF<sub>4</sub>:Yb/Tm@NaGdF<sub>4</sub>:X<sup>3+</sup>. [68]

Wang *et al.*(2011) demonstrou que é possível a transferência de energia dos íons TR do *core* para os íons TR presentes no *shell*, observa-se que cada íon no conjunto possui uma finalidade, o Yb<sup>3+</sup> é o íon

sensibilizador, ele colhe feixe de fótons e o promove para um íon acumulador já no estado excitado, o íon  $Tm^{3+}$  é um íon acumulador, ele transfere energia para o migrador do *core*, o  $Gd^{3+}$  está presente tanto no *core* quanto no *shell* e é o íon migrador, ele extrai a energia de alta altitude do íon acumulador e pela migração de sub rede do íon e migra a energia do *core* para o *shell* e posteriormente para o íon ativador, e o X ( $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ) é o íon ativador, o qual emite o fóton. Logo, para regularizar a interação de troca de energia entre o acumulador e o ativador, o sensibilizador/acumulador e o ativador, os mesmos são confinados em diferentes camadas da estrutura para garantir que não haja perdas na transferência de energia, demonstrando que a estrutura do tipo *core-shell* favorece a emissão FL em materiais dopados com diferentes TR.

### 1.5. Luminescência

A luminescência é amplamente utilizada em diversas áreas do nosso cotidiano, como nas placas de sinalização, na identificação de manchas de sangue, nos tubos de raios catódicos da televisão. [69]

A busca por novos materiais com propriedades luminescentes iniciou-se a partir de 1990 com a detecção de luz sintonizável em silício mesoporoso por Canham, sendo observável ao olho nu [70]. Entretanto a origem do estudo de luminescência é incerta, devido ao grande número de trabalhos que surgiram baseados na observação espectroscópica do processo de emissão de luz. [71]

Luminescência vem do latim *lumen*, que significa luz, o termo é utilizado como generalização do fenômeno para substâncias que emitem luz. Porém, existem vários tipos de luminescência que diferem entre si pela energia utilizada pela excitação, a Tabela 1.1. apresenta as principais fontes de energia. [1, 71]

Tabela 1.1. Tipos de luminescência.

<b>Fonte excitante</b>	<b>Tipo de Luminescência</b>
Voltagem elétrica	Eletroluminescência
Feixe de elétrons de alta energia	Catodoluminescência
Reação química	Quimioluminescência
Reação química em seres vivos	Bioluminescência
Estimulação térmica	Termoluminescência
Absorção de fótons por radiação eletromagnética	Fotoluminescência (FL)

A fotoluminescência ocorre quando fótons, geralmente na região do ultravioleta do espectro eletromagnético, agem com a fonte de energia e a liberação de energia é a luz visível. Existem dois tipos de fotoluminescência sendo: a fosforescência e a fluorescência. A fluorescência é o decaimento radiativo de um estado da mesma multiplicidade que o estado fundamental, a transição é permitida por spin e é rápida, onde as meias-vidas são da ordem de nanossegundos, sendo que o período é de menos de  $10^{-8}$ s entre a absorção do fóton e a emissão. Já a fosforescência é o decaimento radiativo de um estado de multiplicidade diferente do estado fundamental, é um processo proibido por spin e é lento. [1]

De um modo geral, a fotoluminescência é um fenômeno óptico produzido quando um material é excitado e exibe uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons. A onda eletromagnética irradiada por fotoluminescência tem, em regra, um comprimento de onda maior do que a onda eletromagnética que causou esta luminescência. [69]

O físico polonês Aleksander Jablonski propôs uma tentativa para explicar os fenômenos típicos de luminescência, em um diagrama conhecido como Diagrama de Jablonski. [72] Na Figura 1.8 está representado um diagrama parecido com o proposto por Jablonski representando os processos de excitação e emissão para um material hipotético.

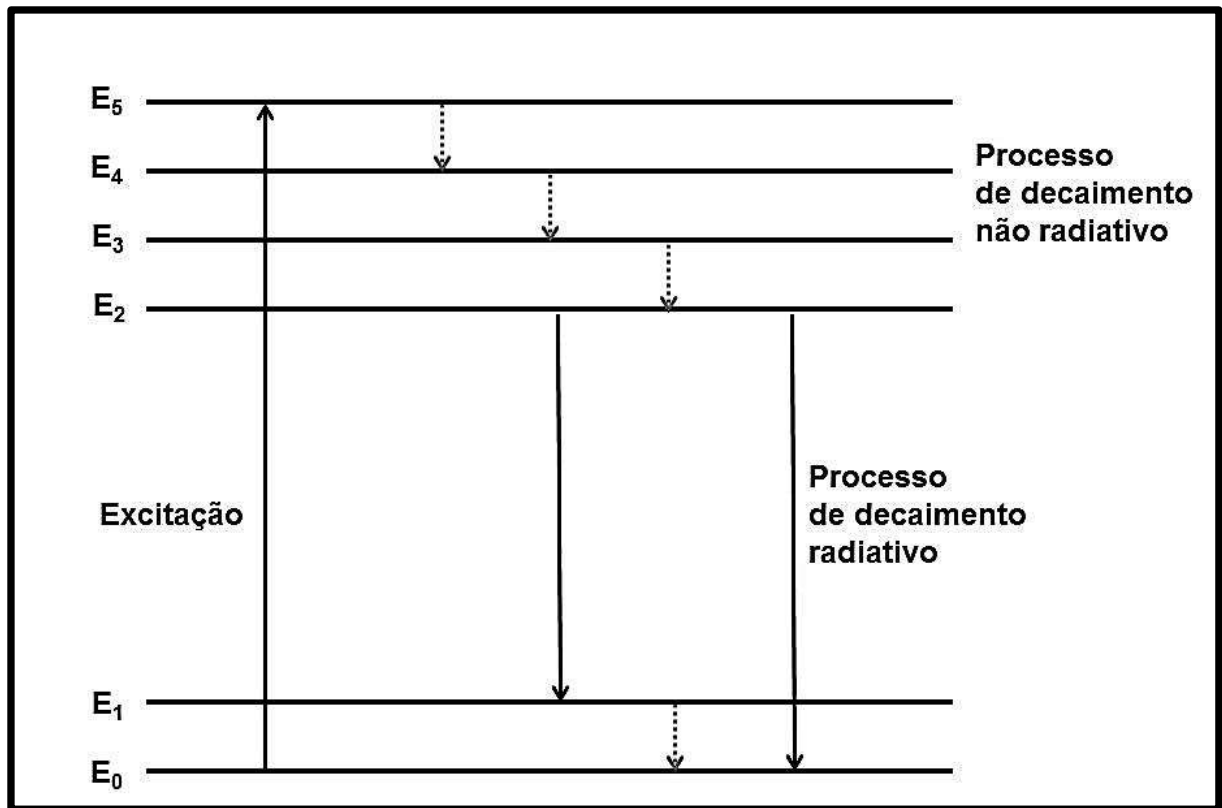


Figura 1.8. Processo de excitação e emissão para um material hipotético. [69, 71]

Na Figura 1.8. é possível verificar que o estado  $E_0$  é o estado fundamental de energia e que os estados compreendidos entre  $E_1$  e  $E_5$  são os estados de energia excitados. Em baixas temperaturas e na ausência de energia de excitação somente o nível  $E_0$  é ocupado. Após a excitação, os elétrons são ativados para o nível de maior energia  $E_5$ . Nota-se que os intervalos energéticos entre os níveis adjacentes de  $E_2$  e  $E_5$  são pequenos, entretanto o intervalo entre  $E_1$  e  $E_2$  é bem maior. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônons, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o

nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o material representado na Figura 1.8. é excitado para o nível  $E_5$ , este perde energia até o nível  $E_2$ . Como o intervalo dos níveis  $E_2$  e  $E_1$  está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível  $E_2$ , emitindo um fóton alcançando o nível  $E_1$  ou  $E_0$ . Se o material decai radiativamente para o nível  $E_1$ , este então, decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental. [71]

Os materiais fotoluminescentes são frequentemente chamados de fósforos luminescentes, e são constituídos por uma estrutura hospedeira, como por exemplo, o ZnS, o  $\text{CaTiO}_3$ , o  $\text{BaTiO}_3$ , dentro das quais são adicionados íons ativadores que potencializam a emissão. Os íons ativadores, geralmente são chamados de dopantes, e podem ser metais, por possuírem a camada d semipreenchida, ou íons TR, por possuírem a camada f semipreenchida, logo as transições entre as camadas *f-f* favorecem a emissão FL. [1]

Muitas combinações entre hospedeiro-ativador têm sido estudadas com o objetivo de se produzir materiais que convertam eficientemente radiação ultravioleta ou feixe de elétrons em uma emissão pura com cor desejada. A modificação da estrutura do íon ativador permite que estas propriedades sejam ajustadas, a Tabela 1.2., descreve alguns fósforos luminescentes e as suas respectivas cores.

Tabela 1.2. Hospedeiros luminescentes. [1]

Hospedeiro	Ativador	Cor observada
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	$\text{Mn}^{2+}$	verde
$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}^{3+}$	vermelho
$\text{CaTiO}_3$	$\text{Pr}^{3+}$	vermelho
$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	Ti	azul
$\text{CaSiO}_3$	Mn	amarelo tangerina
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$	Mn	tangerina
ZnS	$\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$	azul, verde, amarelo

A emissão luminescente da maioria dos sólidos envolve a adição de ativadores, que podem ser impurezas ou defeitos estruturais. Os estados eletrônicos devido às impurezas estão relacionados com as estruturas de bandas dos sólidos. Os sólidos semicondutores, por exemplo, são caracterizados por uma banda de valência (BV) e por uma banda de condução (BC), separadas pelos *gap* de energia. O processo luminescente ocorre pela excitação de elétrons da BV para a BC, deixando buracos na BV e elétrons na BC. Logo, a emissão ocorre pela recombinação do par elétron-buraco. [70]

A Tabela 1.3. ilustra as transições energéticas mais comuns em semicondutores e a Figura 1.9. representa esquematicamente tais transições.

Tabela 1.3. Possíveis transições eletrônicas no processo de emissão luminescente. [73]

<b>Representação eletrônica</b>	<b>Transições</b>
BL – EL	Buraco livre e elétron livre
EANR – BL	Elétron armadilhado em estado raso de energia e buraco livre
EANP – BL	Elétron armadilhado em estado profundo de energia e buraco livre
EANP – BANP	Par elétron-buraco armadilhados em estados profundos de energia
EL – BANP	Elétron livre e buraco armadilhado em estado profundo de energia
EL – BANR	Elétron livre e buraco armadilhado em estado raso de energia

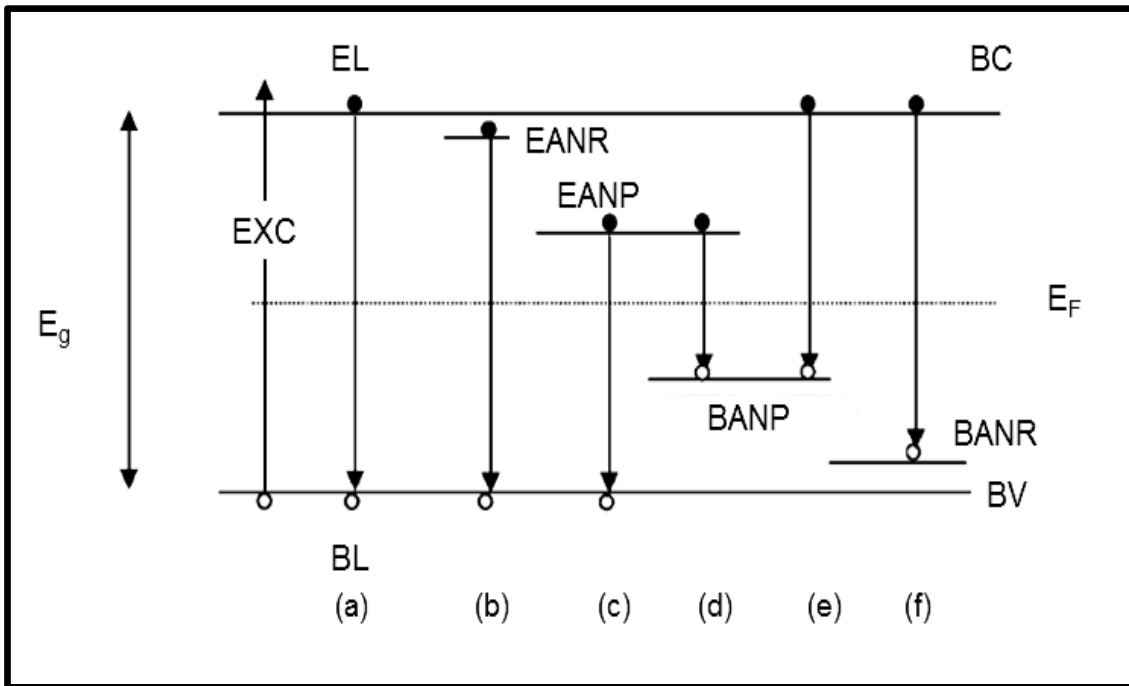


Figura 1.9. Representação esquemática das possíveis transições eletrônicas em um semicondutor: (a) EL – BL, (b) EANR – BL, (c) EANP – BL, (d) EANP – BANP, (e) EL – BANP e (f) EL – BANR. [73]

Em certos sólidos o processo de emissão luminescente acontece utilizando íon sensibilizador, como ilustrado na Figura 1.10. O íon sensibilizador absorve a energia e transfere para o íon ativador que então atingirá o estado excitado e ao retornar ao estado fundamental emite a radiação. Esse processo acontece quando se incide radiação ultravioleta, como por exemplo, no  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ , um material utilizado em lâmpadas. O íon  $\text{Mn}^{2+}$  não é excitado diretamente, a energia de excitação é transferida do  $\text{Sb}^{3+}$  (sensibilizador) para o  $\text{Mn}^{2+}$  (ativador). [69]

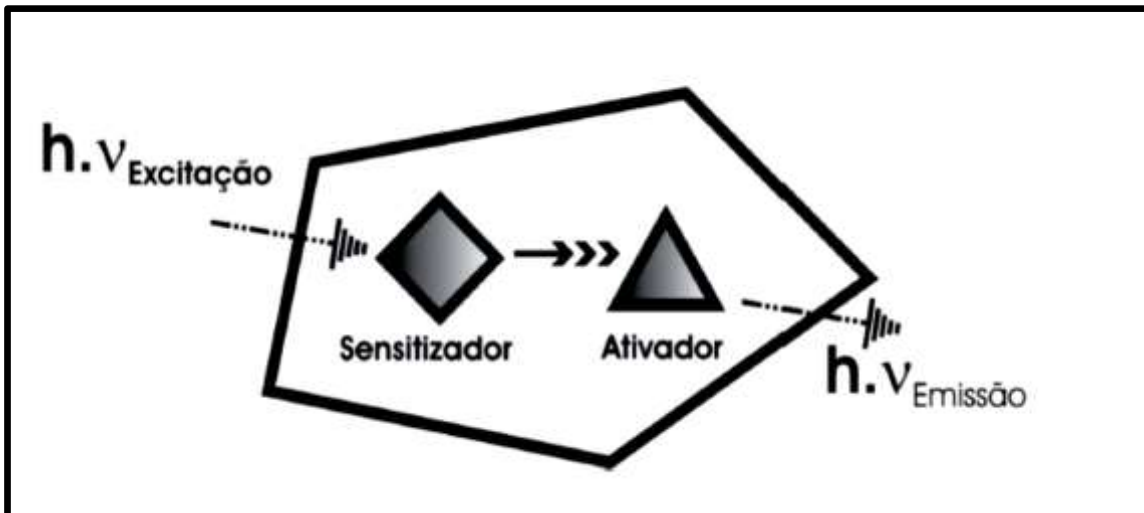


Figura 1.10. Representação de emissão utilizando íon sensibilizador. [69]

Os materiais luminescentes também podem converter dois ou mais fóton de menor energia em um único de maior energia, como radiação infravermelha em luz visível, esse processo é conhecido como conversão ascendente de energia (CAE) ou *upconversion*. Eles atuam absorvendo dois ou mais fótons no processo de absorção antes de emitir um fóton. Há vários trabalhos com vidros dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  agindo como íon sensibilizador (absorvedor de energia) e o íon  $\text{Er}^{3+}$  como ativador (emissor de luz visível). Dentre as aplicações desses materiais estão os binóculos para visão noturna. [1]

No processo de CAE os fótons de baixa energia são convertidos em fótons de alta energia, segundo o processo anti-Stokes, podendo ocorrer por diferentes processos como descritos na Figura 1.11. A Figura 1.11.a, descrita como TPA, ou absorção de dois fótons e na Figura 1.11.b SHG, ou segunda geração harmônica, dois fótons são absorvidos simultâneos, são método bem estabelecido para gerar emissões anti-Stokes, a partir de uma série de materiais luminescentes, tais como corantes orgânicos e nanopartículas semicondutoras, entretanto é um método que necessita de lasers de alta densidade  $10^6\text{-}10^9 \text{ W cm}^{-2}$ .

Na Figura 1.11.c, ESA, absorção do estado animado, e 1.11.d ETU, transferência de energia *upconversion*, são métodos que utilizam os próprios estados intermediários dos lantanídeos, de um mesmo lantanídeo e de dois lantanídeos diferentes, como por exemplo  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , respectivamente,

sendo uma alternativa atraente para a geração de energia anti-stokes, entretanto há a restrição para o uso em érbio, túlio e hólmio. Na Figura 1.11.e EMU, energia *upconversion* de migração mediada, é uma inovação científica, visto que se propõe a obtenção de CAE em nanopartículas do tipo *core-shell* dopadas com íons lantanídeos. Para viabilizar o processo são utilizados íons sensibilizadores (I, por exemplo o  $\text{Yb}^{3+}$ , presente na camada *core*), acumuladores (II, por exemplo o  $\text{Tm}^{3+}$ , presente na camada *core*), migradores (III, por exemplo o  $\text{Gd}^{3+}$ , presente nas camadas *core* e *shell*) e o ativador (IV, por exemplo  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , presente na camada *shell*).

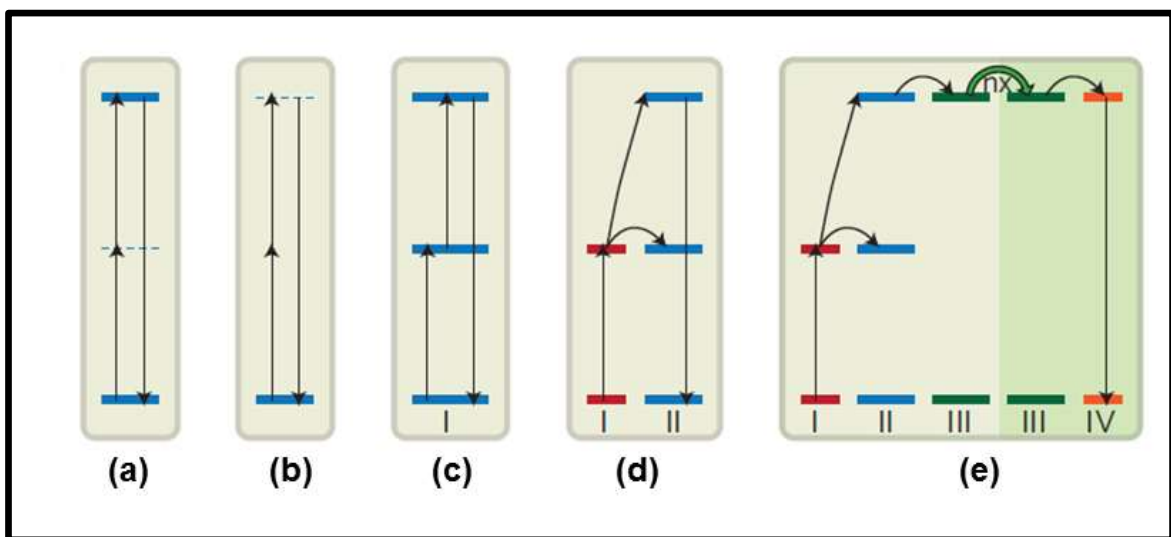


Figura 1.11. Tipos de deslocamento anti-Stokes: (a) TPA, (b) SHG, (c) ESA, (d) ETU e (e) EMU. [68]

É reportado que na CAE a troca energética pode ocorrer entre íons de lantanídeos de diferentes espécies ou entre eles mesmos. Por exemplo, entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , a transferência de energia que ocorre entre  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  foi usada em lasers de estado sólido para melhorar a eficiência de bombeamento. Por outro lado, a transferência de energia  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  é um importante mecanismo dissipativo nas fibras amplificadoras em 1550 nm. [74]

Dessa forma, o estudo envolvendo materiais dopados e co-dopados com terras raras vem aumentando de forma notável, uma vez que é possível observar o fenômeno óptico da conversão ascendente de energia de luz, em sólidos contendo esses íons. [74]

Logo, interesse do trabalho foi a obtenção de nanocompósitos do tipo *core-shell* contendo íons lantanídeos ( $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ) para verificar as trocas energéticas entre as camadas *core* e *shell*, bem como o estudo da propriedade de CAE.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Sintetizar o sistema *core@shell*  $\text{Ca}_{(1-x)}\text{TiO}_3:\text{Yb}_{(x)}@ \text{Ca}_{(1-y)}\text{TiO}_3:\text{Er}_{(y)}$  (CT:Yb@CT:Er) e avaliar a presença de conversão ascendente de energia (CAE).

### 2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o sistema CT:Yb@CT:Er pelo o Método dos Precursores Poliméricos;
- Investigar a formação do sistema CT:Yb@CT:Er por meio de MET e EDX, e avaliar o *gap* óptico pela espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível.
- Verificar a influência das concentrações dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  no *core* e no *shell* na intensidade da emissão de CAE.
  - Avaliar a proporção ideal entre os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  no *core*.
  - Caracterizar estruturalmente comparando os sistemas sintetizados com a perovsquita  $\text{CaTiO}_3$ ;
- Verificar a emissão fotoluminescente no comprimento de excitação de 350,7 nm e de 972 nm.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Materiais e Métodos

Os materiais de interesse, descritos na Tabela 3.1 a 3.4., foram obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos.

Tabela 3.1. Materiais *core*  $\text{CaTiO}_3:\text{Er}_{1\%}\text{Yb}_{1\%}$  na temperaturas de 450, 500, 550 e 600° C por 2 horas.

Material	Representação
$\text{Ca}_{(0,98)}\text{TiO}_3\text{Er}_{(0,01)}\text{Yb}_{(0,01)}$ 450 °C	CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> 450 °C
$\text{Ca}_{(0,98)}\text{TiO}_3\text{Er}_{(0,01)}\text{Yb}_{(0,01)}$ 500 °C	CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> 500 °C
$\text{Ca}_{(0,98)}\text{TiO}_3\text{Er}_{(0,01)}\text{Yb}_{(0,01)}$ 550 °C	CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> 550 °C
$\text{Ca}_{(0,98)}\text{TiO}_3\text{Er}_{(0,01)}\text{Yb}_{(0,01)}$ 600 °C	CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> 600 °C

Tabela 3.2. Materiais *core*  $\text{CaTiO}_3$  dopados com íons terras raras na temperatura de 700° C por 4 horas.

Material	Representação
$\text{CaTiO}_3$	CT
$\text{Ca}_{(0,99)}\text{TiO}_3\text{Yb}_{(0,01)}$	CT:Yb <sub>1%</sub>
$\text{Ca}_{(0,975)}\text{TiO}_3\text{Yb}_{(0,025)}$	CT:Yb <sub>2,5%</sub>
$\text{Ca}_{(0,90)}\text{TiO}_3\text{Yb}_{(0,10)}$	CT:Yb <sub>10%</sub>
$\text{Ca}_{(0,80)}\text{TiO}_3\text{Yb}_{(0,20)}$	CT:Yb <sub>20%</sub>
$\text{Ca}_{(0,98)}\text{TiO}_3\text{Er}_{(0,01)}\text{Yb}_{(0,01)}$	CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub>
$\text{Ca}_{(0,95)}\text{TiO}_3\text{Er}_{(0,025)}\text{Yb}_{(0,025)}$	CT:Er <sub>2,5%</sub> Yb <sub>2,5%</sub>
$\text{Ca}_{(0,80)}\text{TiO}_3\text{Er}_{(0,02)}\text{Yb}_{(0,18)}$	CT:Er <sub>2%</sub> Yb <sub>18%</sub>

Tabela 3.3. Materiais *Core-shell* CT:Yb<sub>1%</sub>@ CT:Er<sub>10%</sub>, com diferentes concentrações de *shell* de 10, 20 e 50%, temperatura de 500° C por 2 horas.

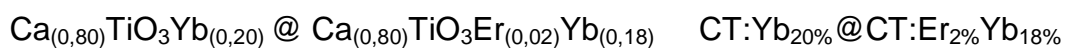
Material	Representação
$\text{Ca}_{(0,99)}\text{TiO}_3\text{Yb}_{(0,01)}$ @	CT:Yb <sub>1%</sub> @ CT:Er <sub>10%</sub> 10%
$\text{Ca}_{(0,90)}\text{TiO}_3\text{Er}_{(0,1)}$ 10%	

Ca<sub>(0,99)</sub>TiO<sub>3</sub>Yb<sub>(0,01)</sub> @ CT:Yb<sub>1%</sub> @ CT:Er<sub>10%</sub> 20%  
 Ca<sub>(0,90)</sub>TiO<sub>3</sub>Er<sub>(0,1)</sub> 20%

Ca<sub>(0,99)</sub>TiO<sub>3</sub>Yb<sub>(0,01)</sub> @ CT:Yb<sub>1%</sub> @ CT:Er<sub>10%</sub> 50%  
 Ca<sub>(0,90)</sub>TiO<sub>3</sub>Er<sub>(0,1)</sub> 50%

Tabela 3.4. Materiais *Core-shell* CaTiO<sub>3</sub>, como 20% de *shell*, dopado com íons terras raras na temperatura de 500° C por 2 horas.

Material	Representação
CaTiO <sub>3</sub> @ CaTiO <sub>3</sub>	CT @ CT
Ca <sub>(0,99)</sub> TiO <sub>3</sub> Yb <sub>(0,01)</sub> @ Ca <sub>(0,90)</sub> TiO <sub>3</sub> Er <sub>(0,1)</sub>	CT:Yb <sub>1%</sub> @ CT:Er <sub>10%</sub>
Ca <sub>(0,975)</sub> TiO <sub>3</sub> Yb <sub>(0,025)</sub> @ Ca <sub>(0,975)</sub> TiO <sub>3</sub> Er <sub>(0,025)</sub>	CT:Yb <sub>2,5%</sub> @ CT:Er <sub>2,5%</sub>
Ca <sub>(0,98)</sub> TiO <sub>3</sub> Er <sub>(0,01)</sub> Yb <sub>(0,01)</sub> @ CaTiO <sub>3</sub>	CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> @ CT
Ca <sub>(0,80)</sub> TiO <sub>3</sub> Er <sub>(0,02)</sub> Yb <sub>(0,18)</sub> @ CaTiO <sub>3</sub>	CT:Er <sub>2%</sub> Yb <sub>18%</sub> @ CT
Ca <sub>(0,95)</sub> TiO <sub>3</sub> Er <sub>(0,025)</sub> Yb <sub>(0,025)</sub> @ CaTiO <sub>3</sub>	CT:Er <sub>2,5%</sub> Yb <sub>2,5%</sub> @ CT
CaTiO <sub>3</sub> @ Ca <sub>(0,98)</sub> TiO <sub>3</sub> Er <sub>(0,01)</sub> Yb <sub>(0,01)</sub>	CT @ CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub>
CaTiO <sub>3</sub> @ Ca <sub>(0,80)</sub> TiO <sub>3</sub> Er <sub>(0,02)</sub> Yb <sub>(0,18)</sub>	CT @ CT:Er <sub>2%</sub> Yb <sub>18%</sub>
CaTiO <sub>3</sub> @ Ca <sub>(0,95)</sub> TiO <sub>3</sub> Er <sub>(0,025)</sub> Yb <sub>(0,025)</sub>	CT @ CT:Er <sub>2,5%</sub> Yb <sub>2,5%</sub>
Ca <sub>(0,90)</sub> TiO <sub>3</sub> Yb <sub>(0,10)</sub> @ Ca <sub>(0,95)</sub> TiO <sub>3</sub> Er <sub>(0,025)</sub> Yb <sub>(0,025)</sub>	CT:Yb <sub>10%</sub> @ CT:Er <sub>2,5%</sub> Yb <sub>2,5%</sub>
Ca <sub>(0,90)</sub> TiO <sub>3</sub> Yb <sub>(0,10)</sub> @ Ca <sub>(0,90)</sub> TiO <sub>3</sub> Er <sub>(0,05)</sub> Yb <sub>(0,05)</sub>	CT:Yb <sub>10%</sub> @ CT:Er <sub>5%</sub> Yb <sub>5%</sub>



Na tabela 3.5. estão representados os reagentes utilizados.

Tabela 3.5. Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula Química	Grau/Pureza	Fabricante
acetato hidratado de érbio	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Er}\cdot\text{H}_2\text{O}$	99,9%	Aldrich
ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5%	Synth
carbonato de cálcio	$\text{CaCO}_3$	99%	NOAH Tec. Corp.
etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5%	Synth
isopropóxido de titânio (IV)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	97%	Aldrich
óxido de itérbio	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	99,9%	Alfa Aesar

Preparou-se uma solução aquosa contendo o cátion formador de rede, o titânio (IV). Esta solução foi preparada a partir da dissolução de ácido cítrico, seguida pela adição de isopropóxido de titânio (IV) em água sob aquecimento e agitação constante e vigorosa. Utilizou-se a estequiometria de 1 mol de Ti (IV) e 3 mols de ácido cítrico.

Para determinar a quantidade de titânio (IV) na solução de citrato de titânio (IV) foi feita uma gravimetria, com conversão do Ti (IV) em  $\text{TiO}_2$ . Para esta análise foram utilizados três cadinhos de cerâmica.

Os cadinhos foram levados a tratamento térmico por 2 horas a 900 °C em forno tipo mufla. A partir da análise do resultado da gravimetria foi possível determinar a quantidade de titânio por grama da solução.

Para a síntese dos materiais *core* colocou-se o citrato de titânio (IV) em agitação em um balão de fundo redondo. Foram adicionados aos poucos  $\text{CaCO}_3$ , e, posteriormente, os íons terras-raras de interesse. No caso

do itérbio foi necessária a abertura do óxido com ácido nítrico, antes de adicioná-lo ao meio reacional. Para a abertura do óxido, colocou-se o itérbio em um béquer com 10 gotas de ácido nítrico em agitação e temperatura vigorosa até a solução apresentar coloração transparente.

Adiciona-se etilenoglicol a fim de promover a polimerização, e conseqüentemente, a formação da resina; para tanto, foi adicionado de tal modo que a sua massa correspondesse a 40% da massa total da solução. A solução foi mantida sob refluxo por 12 horas. Eliminou-se a água do meio reacional para obter-se uma resina que contém todos os cátions de interesse. A resina apresentou aspecto de gel.

Submeteu-se a resina à queima em forno tipo mufla a 300 °C por 2 horas para o início da pirólise. Um material escuro rico em carbono é obtido, denominado de *puff*. O *puff* foi triturado no almofariz de ágata com auxílio do pistilo para a obtenção de um pó fino. O material foi tratado nas temperaturas de 450, 500, 550, 600 °C por 2 horas, para análise da temperatura de cristalização do material.

Neste trabalho espera-se estudar a desordem estrutural na interface *core-shell*, e, para diminuir o número de variáveis os materiais que compõem o *core* e o *shell* serão tratados termicamente à temperaturas suficientes para provocarem a completa organização estrutural, ou seja, para o *core* a temperatura de tratamento será a 700°C por 4h e para o *shell* a temperatura de tratamento será de 500°C.

Para a síntese do *core-shell* colocou-se em agitação em um balão de fundo redondo 1 grama do material *core* sintetizado e água destilada para a formação de uma suspensão. Acrescentou-se citrato de titânio, carbonato de cálcio, e íons terras-raras quando necessários, nas razões molar de 0,1, 0,2 e 0,5 do número de mols do material *core* para verificar qual a quantidade de mol seria a ideal para o trabalho. A adição para formação do *shell* seguiu o procedimento descrito previamente para obtenção do *core*. A solução permaneceu em refluxo por 12 horas. Eliminou-se a água do meio reacional, e a resina resultante foi submetida a tratamento térmico a 300 °C por 2 horas

para o início da pirólise. O *puff* foi triturado no almofariz de ágata com auxílio do pistilo para a obtenção de um pó fino. O pó obtido foi levado a tratamento térmico a 500 °C por 2 horas para obtenção do *core-shell* de interesse.

Posteriormente, constatada a razão de 0,2 do número de mols do material *core* como a ideal para o trabalho, sintetizou-se os materiais *core-shell* de interesse nessa razão molar, de acordo com o procedimento descrito previamente para a síntese de *core-shell* com diferentes razões molares.

A Figura 3.1 ilustra os processos de sínteses descritos acima.

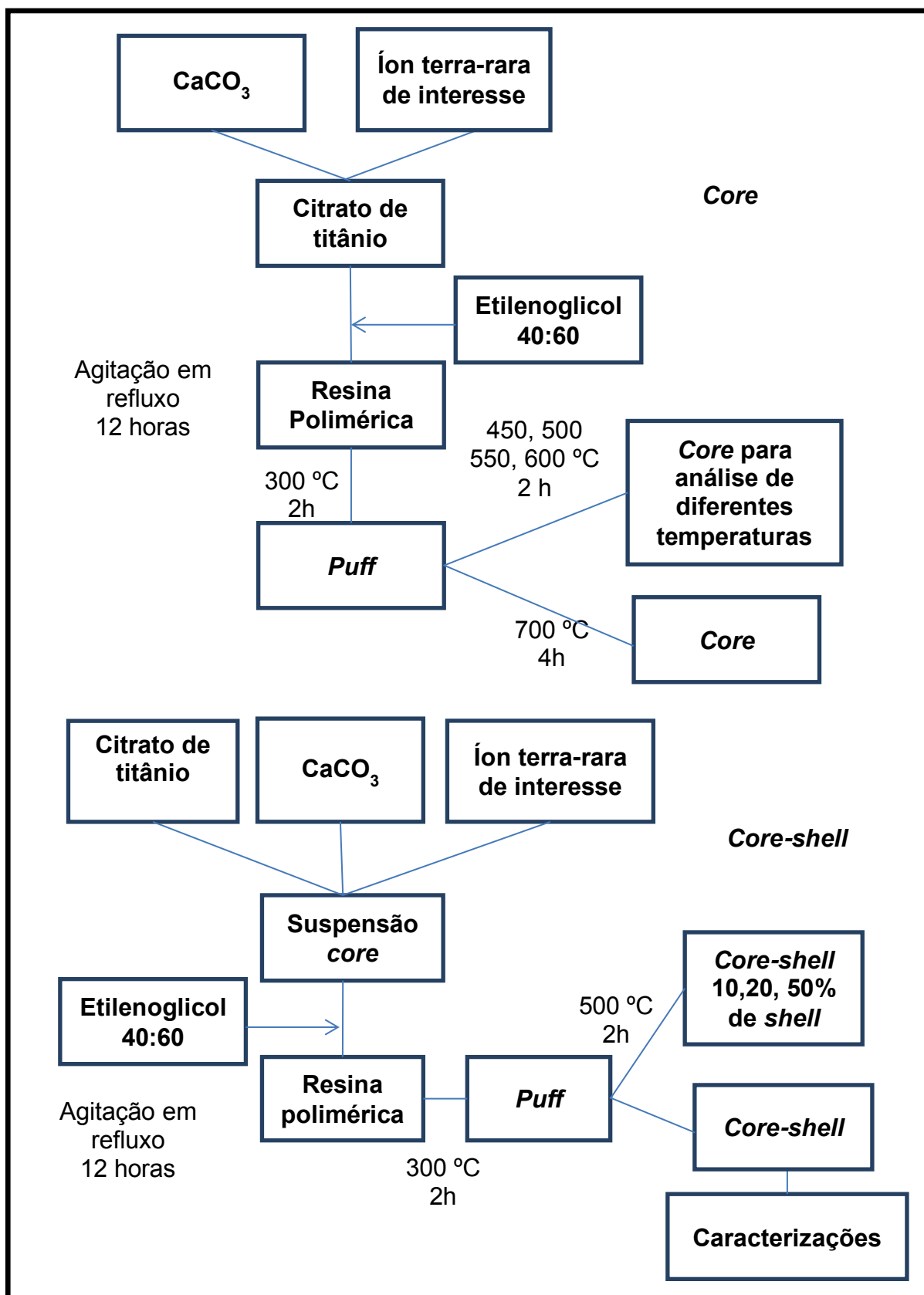


Figura 3.1. Fluxograma da rota sintética utilizada.

## 3.2. Caracterização

### 3.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Todas as amostras sintetizadas foram caracterizadas por DRX para averiguação da ordem estrutural do sistema.

A técnica de difração de raios X permite a determinação estrutural de milhares de compostos, bem como as posições dos átomos e íons que constituem um composto iônico molecular, permitindo a descrição das estruturas em termos de detalhes de comprimentos de ligação, ângulos e posições relativas de íons e moléculas em determinada célula unitária. [1]

A difração é a interferência entre ondas, de tal forma que os raios X são espalhados pelos elétrons e a difração pode ocorrer para um arranjo periódico de centros espalhadores separados por distâncias semelhantes às dos comprimentos de onda da radiação, tais como existem nos cristais. O espalhamento dos elétrons é semelhante à reflexão de dois planos paralelos que são separados por uma distância  $d$ . A interferência pode ocorrer entre ondas de comprimento de onda  $\lambda$  e é possível ser calculada pela equação de Bragg: [1]

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (3.1)$$

Logo, a intensidade da difração depende da estrutura cristalina e das características de cada átomo. A facilidade dos átomos espalharem os raios X dependem de quantos elétrons eles possuem e das suas posições na célula unitária. Dessa forma, a medida dos ângulos de difração e das intensidades permite a obtenção da informação estrutural.

A técnica de difração de raios X permite avaliar o grau de ordem dos materiais, como sendo desordenados e ordenados estruturalmente. O material com desordem estrutural pode apresentar certa ordem estrutural local, isso porque a sua estrutura pode não estar totalmente desordenada, ocasionado por um curto comprimento de escala. Esta ligação é entre o átomo e seus vizinhos próximos, dois a três átomos de distância aproximadamente, sendo este comprimento a curta distância. Alguns materiais podem apresentar organização à média distância, que representa pequenas distorções na

estrutura cristalina, que não são visualizadas em materiais com ordem estrutural completa. Um mesmo material, em termos de organização estrutural, pode apresentar graus diferentes de organização, variando entre o completamente desordenado e o completamente ordenado estruturalmente. [75-77]

Os difratogramas foram obtidos na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6100, utilizando a radiação CuK $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram obtidos com  $2\theta$  variando de 15 a 75° e comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pelo método computacional, com a ficha ICDD nº 42-423. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

### 3.2.2. Espectroscopia de Absorção Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Os espectros de transmitância na região do ultravioleta-visível foram obtidos no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica na Universidade Federal de São Carlos utilizando-se um espectrofotômetro VARIAN CARY, modelo 5G. O equipamento foi utilizado no modo de refletância difusa e os espectros foram obtidos na região entre 200 e 800 nm, com velocidade de varredura de 600 nm/min. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

Com as curvas de refletância obtidas é possível calcular a energia do *gap* óptico, utilizando o método descrito por Wood e Tauc. [78] O *gap* ou *band gap* é a distância existente entre as bandas de valência (BV) e condução (BC). A presença de níveis intermediários entre a BV e a BC favorecem a recombinação do par elétron-buraco, possibilitando a emissão fotoluminescente. [75]

A presença de níveis intermediários provoca uma redução do *gap*, visto que energia do *gap* está relacionada com a absorbância e com a energia do fóton de acordo com a Equação 3.1.:

$$hv\alpha \propto (hv - E_g^{opt})^2 \quad (3.1)$$

Onde:  $h$  é a constante de Planck,  $\alpha$  a absorvância,  $\nu$  é a frequência e  $E_g^{opt}$  é o *gap* óptico.

A absorvância pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\alpha = -\ln\left(\frac{R}{100}\right) \quad (3.2)$$

Onde: R = Refletância.

### 3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão um feixe de elétrons passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior do equipamento com uma distribuição de intensidade e direção controladas, posteriormente a lente objetiva faz a distribuição angular dos feixes eletrônicos formando a primeira imagem, as demais lentes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela do monitor. [79]

Para averiguar de fato a formação do nanocompósito do tipo *core-shell* foi necessário utilizar o MET acoplado com a energia dispersiva de raios X (EDX). No EDX os átomos são excitados e ao retornarem para o estado fundamental emitem fótons com as energias características de cada átomo, os fótons emitidos são identificados pela sua energia e contabilizados pelo detector de raios X. Além de espectros é possível a análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem requerida, gerando dessa forma um mapa dos elementos contidos sobre a imagem obtida. [79]

As amostras de *core-shell* foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizando o equipamento da marca Jeol, modelo JEM-2100, equipado com detector de energia dispersiva de raios x (EDX). Para análise os pós foram dispersos em solução alcoólica com auxílio de um ultrassom, e gotejados em grade de cobre. As análises foram realizadas utilizando as facilidades oferecidas pelo Laboratório Multiusuários de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), na Universidade Federal de Goiás – Goiânia.

#### **3.2.4. Emissão Fotoluminescente (FL)**

Os espectros de emissão fotoluminescente (FL) foram obtidos com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm. O comprimento de onda foi obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 500 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Utilizou-se a uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Campus de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente

#### **3.2.5. Conversão Ascendente de Energia (CAE)**

Na emissão de CAE ocorre o deslocamento anti-Stokes, onde fótons de baixa energia são excitados emitindo fótons de alta energia, propiciando a aplicação em lasers de fósforos e indicadores de infra-vermelho. Entretanto, não é violado o princípio de conservação de energia, uma vez que, é necessário dois fótons de baixa energia para a emissão de um fóton de alta energia. [74,80]

Para a averiguação da conversão ascendente de energia (CAE) o comprimento de onda de excitação utilizado foi de 972 nm, o mesmo é obtido utilizando-se um laser de diodo com potência de saída de 500mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Utilizou-se a uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Campus de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Difração de Raios X

O padrão de difração apresentado pelos materiais são referentes à estrutura perovsqita do tipo ortorrômbica do  $\text{CaTiO}_3$  com grupo espacial Pbnm. Os picos foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD número 042–0423. Picos de difração referentes a outras fases, tais como precursores ou fases adicionais, não foram observados. Logo, pode-se concluir que o sistema é monofásico.

É reportado por Silva *et al.* que a substituição de até 22% de lantânio por estrôncio, pelo método dos precursores poliméricos, em manganitas de lantânio não provoca mudança na estrutura perovsqita [81]. Victor *et al.*, em um estudo também com manganitas evidencia que a substituição de 20% por cobre não provoca prejuízos na estrutura. [82]

Ainda nesse contexto, Gonçalves *et al.* reportou a substituição de lantânio na matriz  $\text{CaTiO}_3$  em até 27% sem modificações na estrutura perovsqita. Porém, foi verificado que há mudanças nas posições dos picos 101 e 031, os quais são mais intensos no  $\text{CaTiO}_3$  puro, e diminuem a intensidade com o aumento na concentração de La. Observou-se também que a posição do pico 121 deslocou-se para valores menores que  $2\theta$ , devido aos átomos de La, que substituem parcialmente a posição do cálcio na estrutura perovsqita do  $\text{CaTiO}_3$ . [83]

Na Figura 4.1. estão ilustrados os difratogramas de raios X do *core*  $\text{CT:E}_{1\%}\text{Y}_{1\%}$  tratado termicamente em diferentes temperaturas.

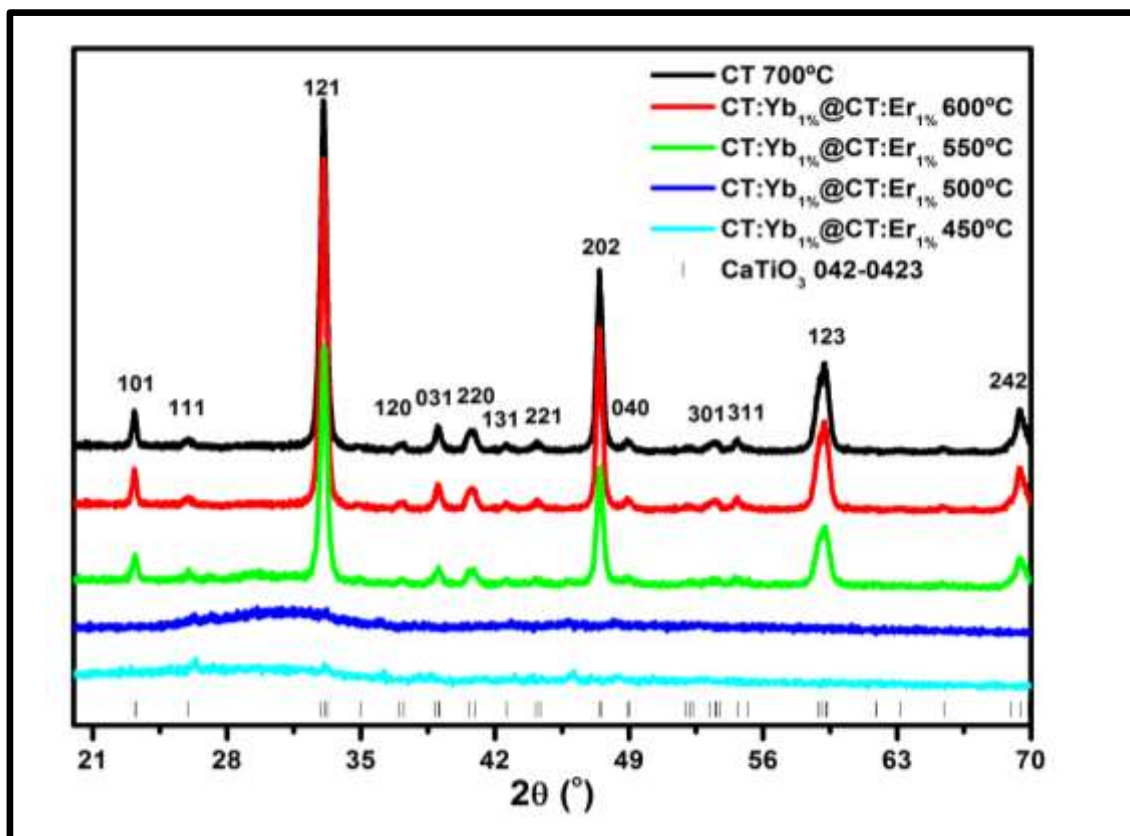


Figura 4.1. Difratoograma de raios X para o CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub> nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C por 2 horas. [84]

É possível averiguar na Figura 4.1. que o material *core* CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub> nas temperaturas de 450 e 500 °C apresentou-se desordenado estruturalmente devido a ausência de picos, e nas temperaturas de 550, 600 e 700 °C apresentou-se com ordem estrutural.

Na Figura 4.2. estão representados os difratogramas para os sistemas *core-shell* CT:Yb<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>10%</sub> com diferentes quantidades de *shell*, para análise da quantidade ideal de *shell* para o trabalho. Foi verificado que o difratograma para os materiais do tipo *core-shell* apresentou o mesmo padrão de difração do material somente *core*.

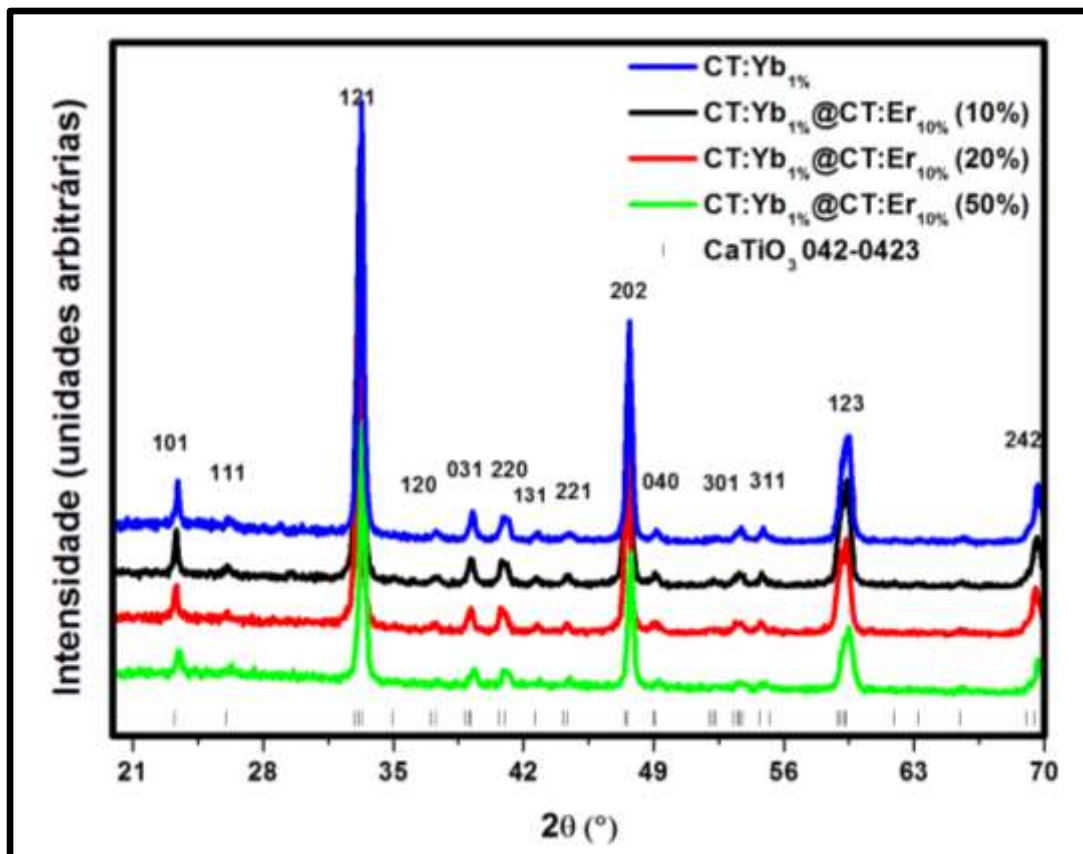


Figura 4.2. Difratoograma de raios X para o core-shell CT:Yb<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>10%</sub> com as quantidades de *shell* de 10, 20 e 50%.

Na Figura 4.3. estão representados os difratogramas para os materiais que serão utilizados como *core* neste trabalho. Os picos foram indexados com a ficha cristalográfica ICDD número 042–0423, referente a estrutura perovsquita do tipo ortorrômbica do CaTiO<sub>3</sub> com grupo espacial Pbnm.

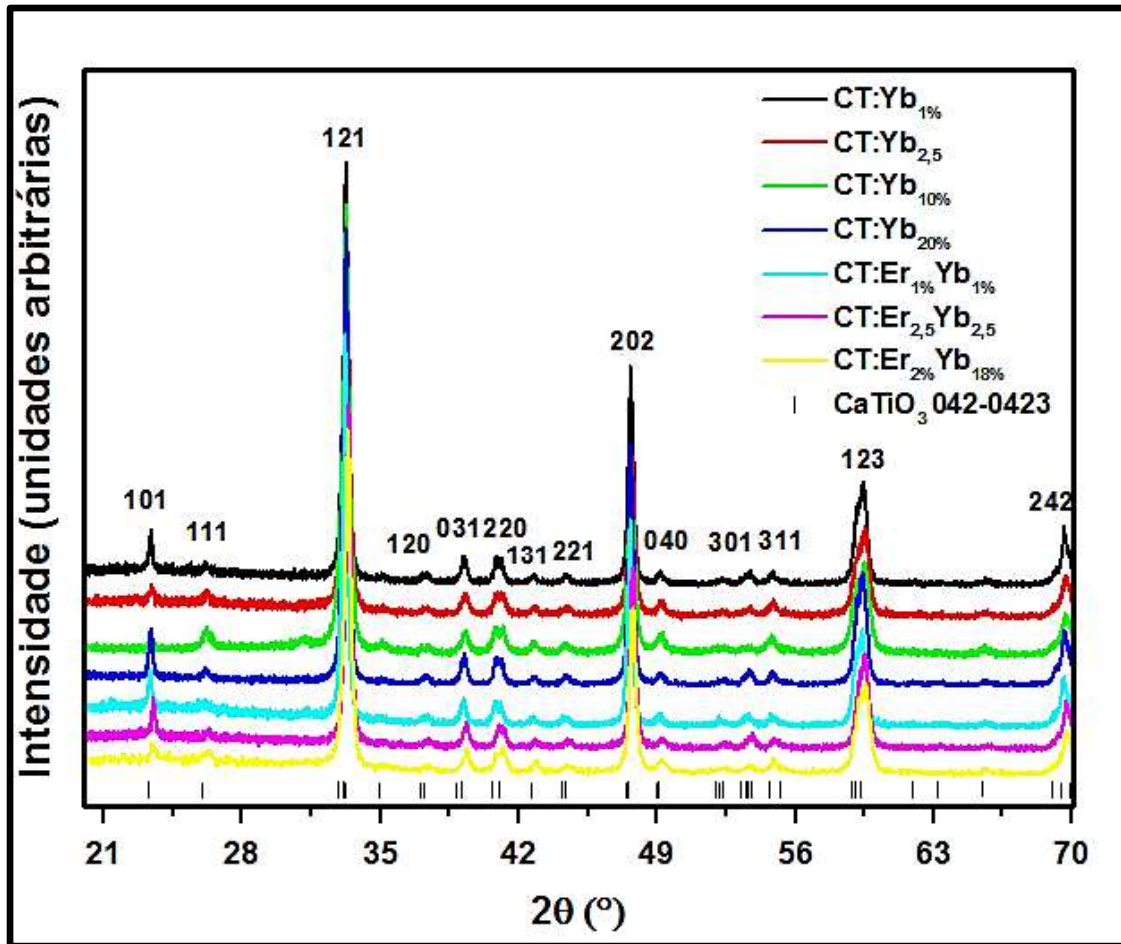


Figura 4.3. Difratograma de raios X para materiais do tipo core tratados na temperatura de 700°C por 4 horas.

A Figura 4.4. apresenta as diferentes composições de materiais *core-shell* que foram obtidas para estudar o processo de transferência de energia entre os íons através da interface entre o *core* e o *shell*. Esses materiais também apresentaram estrutura comparável com a apresentada pelo CT não dopado.

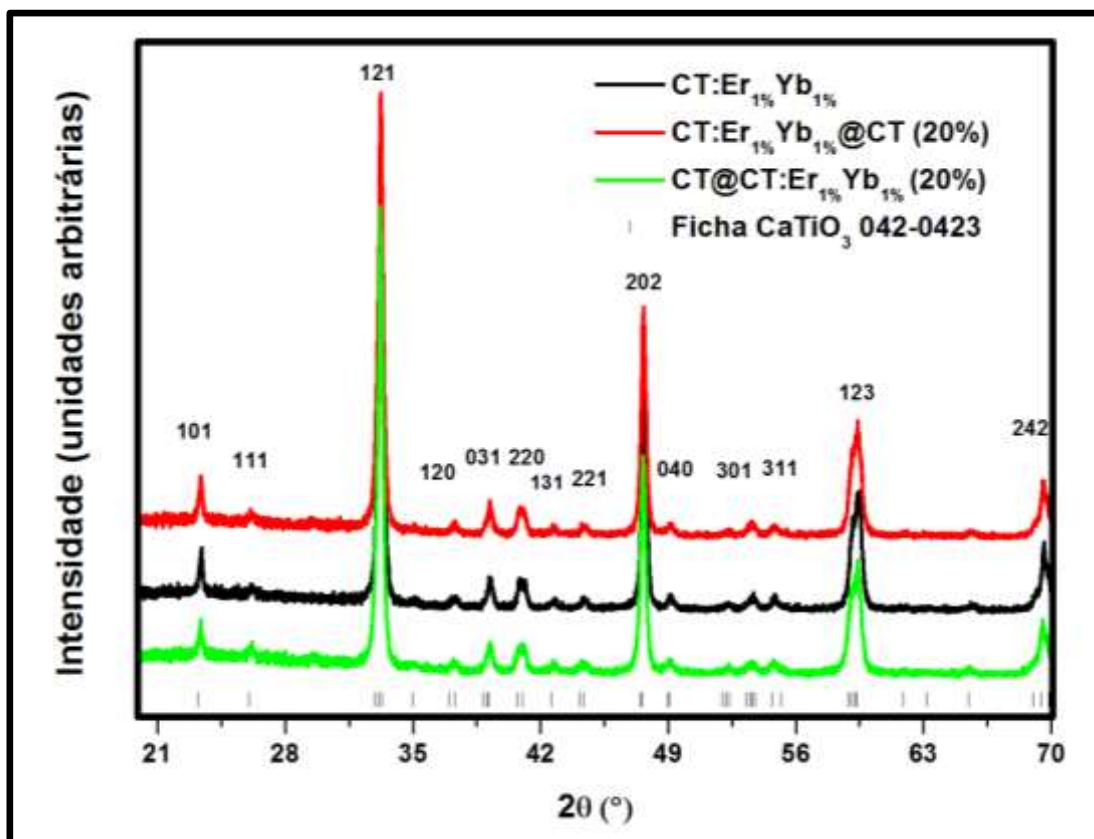


Figura 4.4. Difratoograma de raios X para o *core* CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub> e seus respectivos *core-shell*.

Na Figura 4.4. estão descritos os difratogramas para os materiais do tipo *core*, e *core-shell* com íons terras raras somente no *core*, somente no *shell*. Os demais materiais sintetizados apresentaram o mesmo padrão de picos, por isso não estão representados.

#### 4.2. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 4.5. apresenta a imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o material *core-shell* CT:Yb<sub>2,5%</sub>@CT:Er<sub>2,5%</sub> (20%). Pela análise da imagem não é possível distinguir entre o *core* ordenado e o *shell* amorfo como reportado por Gonçalves *et al.*, [67]. Nota-se aglomerados de partículas, o que é característico do método de síntese utilizado. A temperatura utilizada para a síntese do *core-shell* foi de 500°C, uma vez que nessa temperatura foi verificada a melhor intensidade de luminescência a 350,7 nm, logo melhor a relação ordem-desordem do material.

Como não foi possível visualizar a diferença entre o *core* e o *shell*, como reportado por Gonçalves *et al.* [67], acredita-se que houve diminuição na temperatura de cristalização do CT para 500°C, e não 600°C como descrito anteriormente.

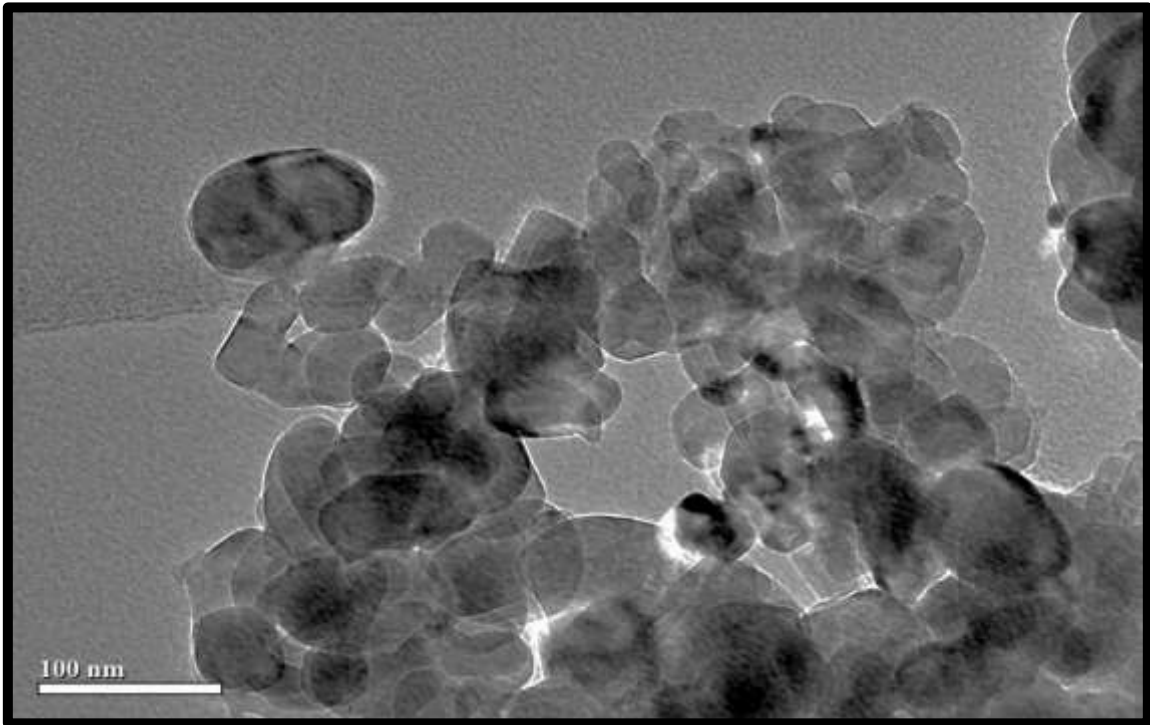


Figura 4.5. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o material *core-shell* CT:Yb<sub>2,5%</sub>@CT:Er<sub>2,5%</sub> (20%) com visão ampla.

A Figura 4.6. ilustra a imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o material *core-shell* CT:Yb<sub>2,5%</sub>@CT:Er<sub>2,5%</sub> (20%) com zoom em uma área do aglomerado. Na Figura 4.6. é possível observar os planos cristalográficos do material, entretanto, como é a mesma matriz, CT, tanto no *core* quanto no *shell*, não é possível distinguir os planos por serem do mesmo material e apresentarem a mesma fase e grupo espacial.

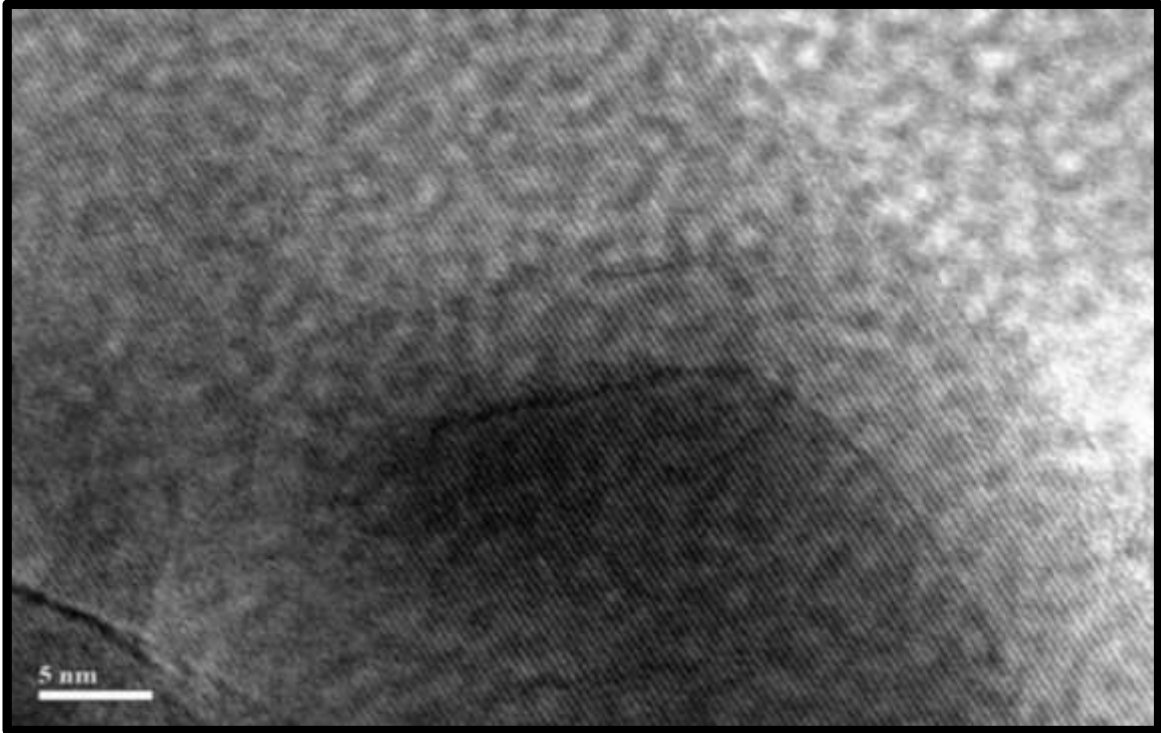


Figura 4.6. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o material *core-shell* CT:Yb<sub>2,5%</sub>@CT:Er<sub>2,5%</sub> (20%) com zoom em uma área do aglomerado.

Para análise do *core-shell* por EDX foi escolhida uma área descrita Figura 4.7. do *core-shell* CT:Yb<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>1%</sub> e nela foram escolhidas duas regiões para a análise, as regiões foram escolhidas por estar próximas a borda da partícula e no centro de uma partícula.

O EDX da Região 1, Figura 4.8., mostrou a formação do *shell*, uma vez que constatou a presença dos cátions presentes no CT, Ca, Ti e O e também do íon érbio, sendo que o mesmo estava presente somente no *shell*.

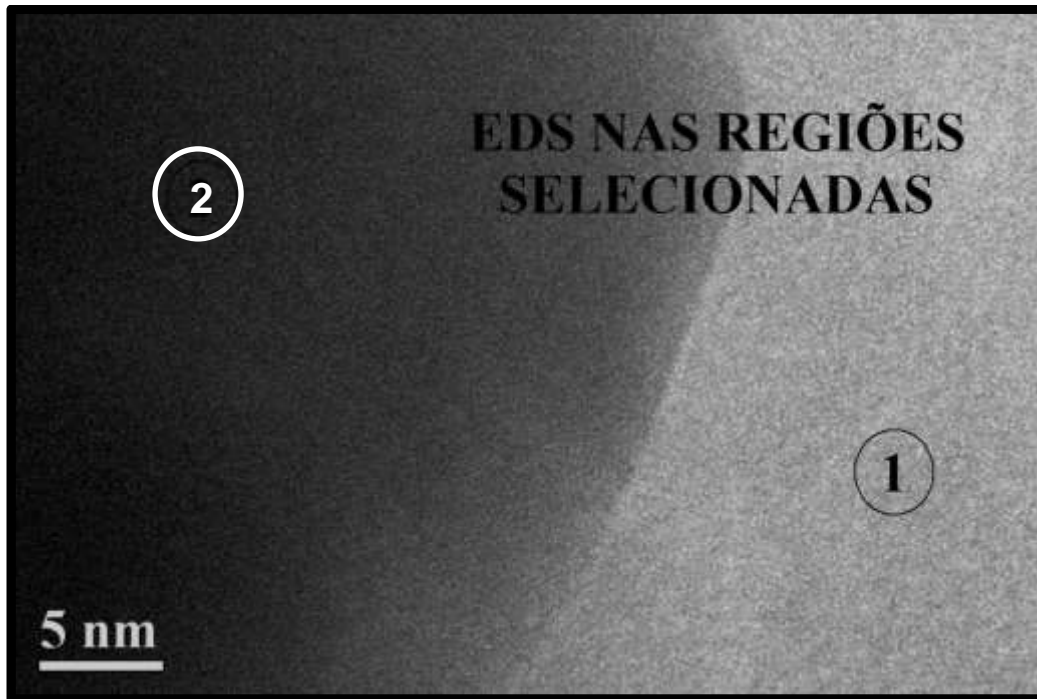


Figura 4.7. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o material *core-shell* CT:Yb<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>1%</sub> (20%) com duas regiões escolhidas para análise por EDX.

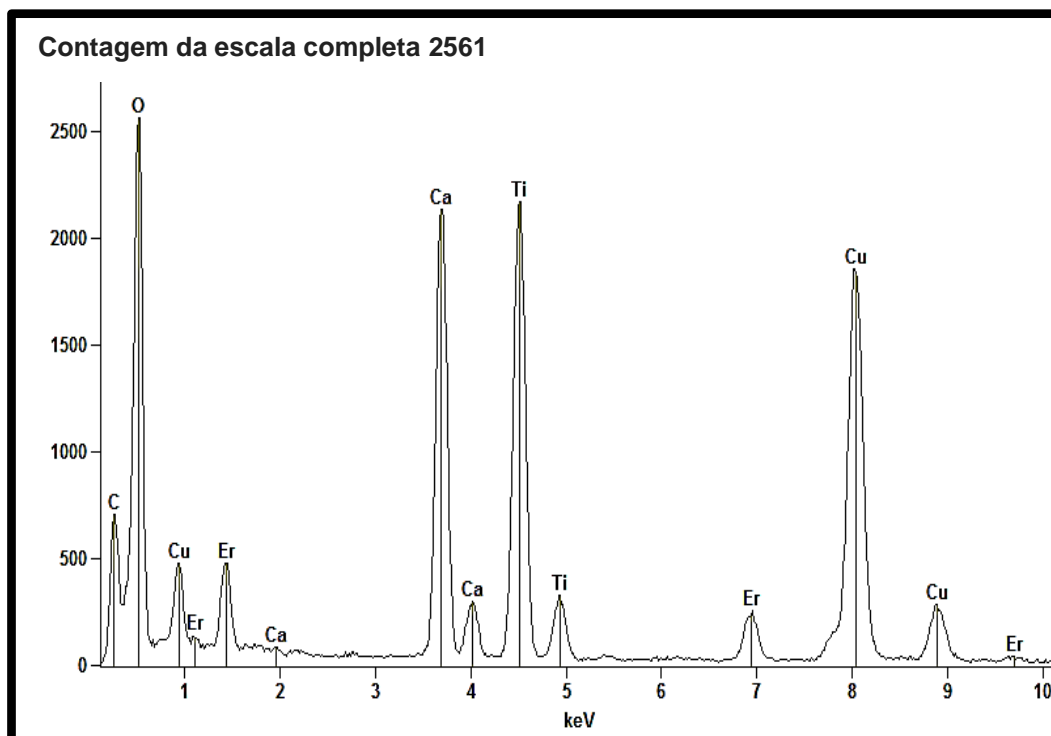


Figura 4.8. EDX da Região 1 do material CT:Yb<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>1%</sub> representado na Figura 4.7..

O EDX da Região 2, Figura 4.9., mostrou a formação do *core*, uma vez que constatou a presença dos cátions presentes no CT, Ca, Ti e O e também do íon Yb e o mesmo estava presente somente no *core*. Pela análise por EDX é possível constatar a formação do *core-shell* proposto.

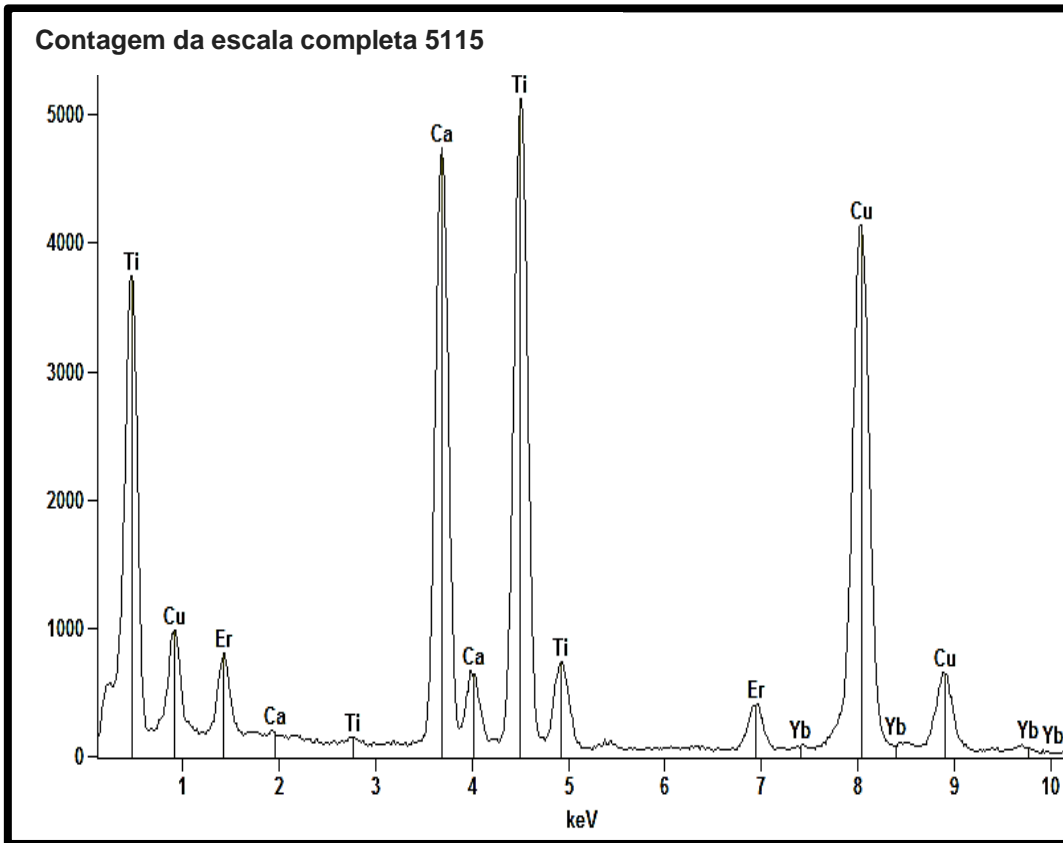


Figura 4.9. EDX da Região 2 do material CT:Yb<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>1%</sub>, representado na Figura 4.7..

#### 4.3. Espectroscopia de Absorção Ultravioleta-Visível (UV-vis)

A Figura 4.10 ilustra o arranjo feito para obter o valor do gap pelo Método de Wood e Tauc [78], a Tabela 4.1. apresenta os valores de *gap* óptico obtidos para os materiais do tipo *core* e do tipo *core-shell*.

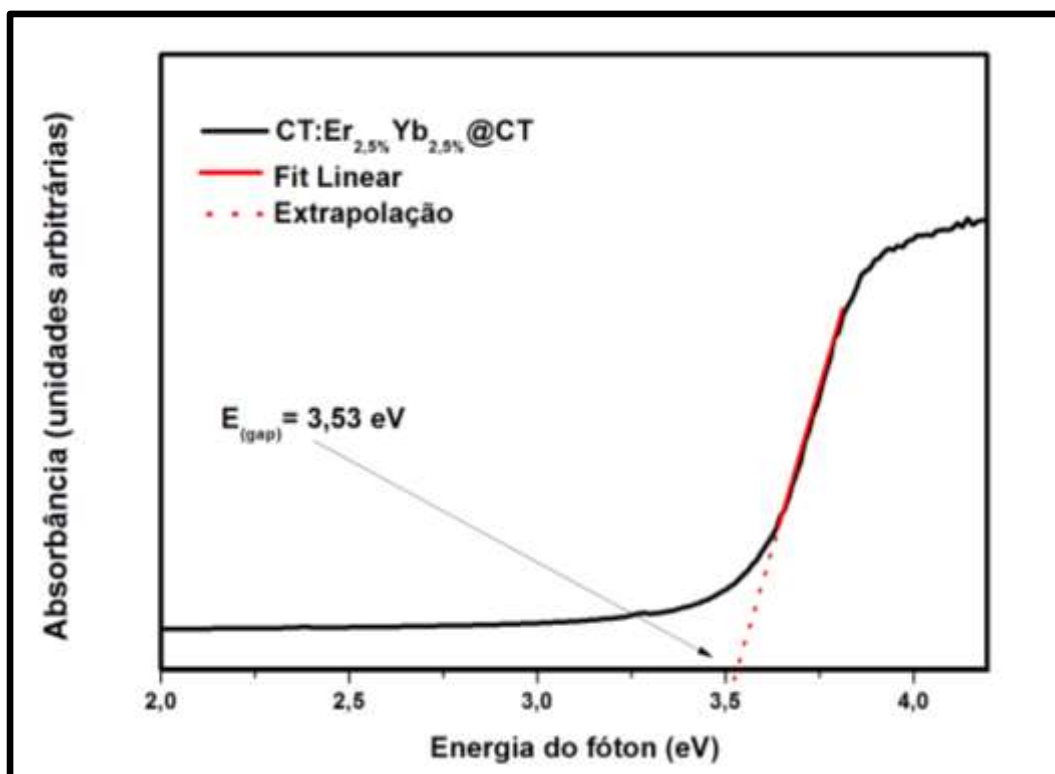


Figura 4.10. Espectro de absorção óptica para o *core-shell* CT:Er<sub>2,5</sub>Yb<sub>2,5</sub>@CT.

Tabela 4.1. Valores de *gap* óptico para materiais do *core* tratados termicamente a 700°C por 4 horas e *core-shell* tratados termicamente a 500° C por 2 horas.

Material	Gap Óptico (eV)
CT	3,16 [83]
CT:Yb <sub>2,5%</sub>	3,41
CT:Yb <sub>20%</sub>	3,27
CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub>	3,19
CT:Er <sub>2%</sub> Yb <sub>18%</sub>	3,38
CT:Yb <sub>2,5%</sub> @ CT:Er <sub>2,5%</sub> 20%	3,43
CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> @ CT 20%	3,47
CT:Er <sub>2%</sub> Yb <sub>18%</sub> @ CT 20%	3,42
CT:Er <sub>2,5%</sub> Yb <sub>2,5%</sub> @ CT 20%	3,53
CT@ CT:Er <sub>1%</sub> Yb <sub>1%</sub> 20%	3,43
CT@ CT:Er <sub>2%</sub> Yb <sub>18%</sub> 20%	3,31
CT@ CT:Er <sub>2,5%</sub> Yb <sub>2,5%</sub> 20%	3,40
CT:Yb <sub>10%</sub> @ CT:Er <sub>2,5%</sub> Yb <sub>2,5%</sub> 20%	3,37

---

O grau de ordem estrutural do material está diretamente relacionado com o valor do *gap*. Materiais desordenados apresentam baixo valor de *gap* devido a presença dos níveis intermediários entre a BV e a BC e materiais com ordem estrutural apresentam alto valor do *gap*. [69] Observa-se pela análise da Tabela 4.1. que todos os materiais apresentaram-se cristalinos, e com valores de *gap* superiores ao CT, logo a substituição de cálcio por íons terras raras aumentou o valor do *gap* para o material. [83]

Os valores de *gap* para alguns dos materiais do tipo *core-shell* mostraram-se mais elevados quando comparados com o *core*, mesmo a temperatura de calcinação sendo inferior a temperatura de cristalização do CT. Possivelmente, devido a segunda etapa de aquecimento térmico, 500°C por 2h.

#### 4.4.Luminescência

A emissão FL está relacionada com a ordem-desordem do material e, conseqüentemente, com os níveis intermediários existentes entre a BV e BC. A intensidade da emissão também está relacionada com a organização do material, dessa forma, a temperatura influencia de maneira direta na emissão FL.[85] A Figura 4.11. ilustra os espectros de FL para o CTEr<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub> tratado termicamente nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C, com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm.

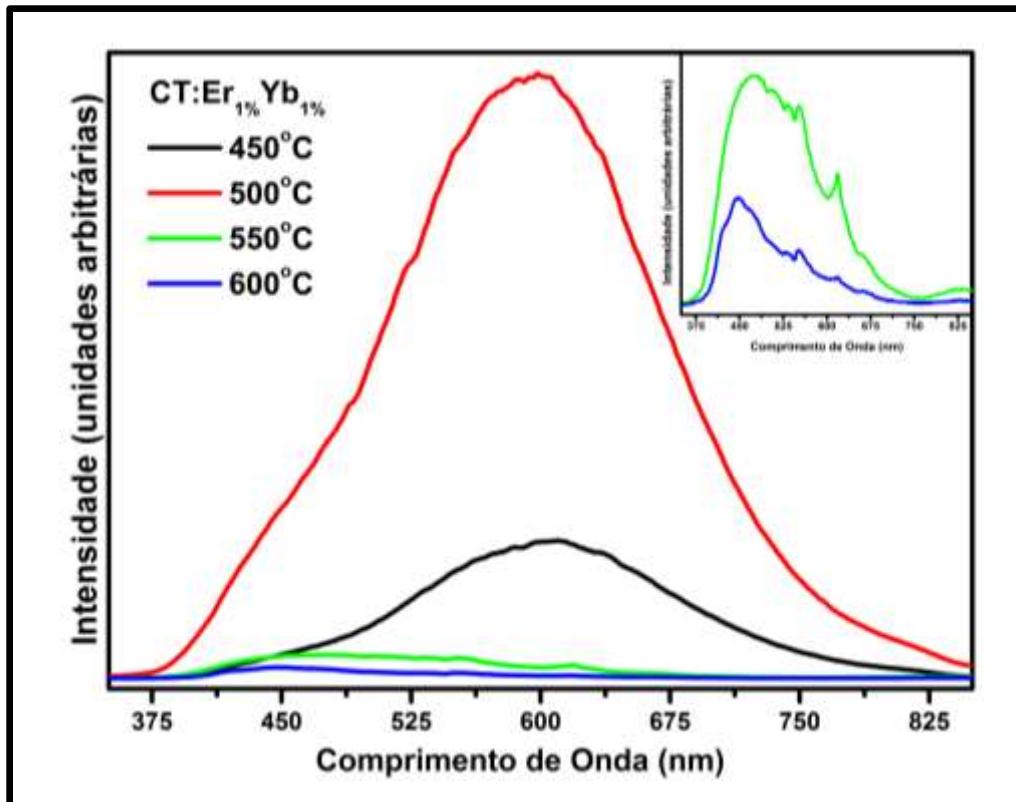


Figura 4.11. Espectros de fotoluminescência do *core* CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub> em diferentes temperaturas. [84]

Os materiais tratados termicamente a 450 e 500°C apresentaram emissão de banda larga, que é característica de materiais com desordem estrutural, concordando com os resultados de Difração de Raios X, onde foi verificado que o material não apresentou picos de difração. Este comportamento é observado por de Figueiredo [37] que sintetizou CaTiO<sub>3</sub> pelo Método dos Precursores Poliméricos e obteve banda larga. A emissão FL para o material tratado termicamente a 500 °C foi mais intensa. A emissão de banda larga ocorre por processo multinível ou multifóton, onde o relaxamento ocorre com a participação de vários estados intermediário dentro do *gap*, promovendo a recombinação do par elétron-buraco. [85] Com o aumento na temperatura de calcinação, 550 e 600 °C, os níveis intermediários e as transições elétron-buraco começam a desaparecer, a ordem a médio e longo alcance aumentam e a intensidade do sinal FL diminui, [69] permanecendo apenas a emissão FL intrínseca *f-f* ao íon terra rara dopante, neste caso, o érbio e o itérbio.

A Figura 4.12. ilustra os espectros de CAE para o *core* CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub> tratado em diferentes temperaturas, para avaliar o processo CAE diante de diferentes tratamentos térmicos, com comprimento de onda de excitação de 972 nm, em temperatura ambiente. Nota-se que é necessário completa ordem estrutural, temperatura de 600° C, para a eficiente transferência entre o íon itérbio e o érbio. A desordem estrutural presente para os materiais tratados termicamente a 450 e 500 °C não favorece o processo. A emissão mais intensa ocorre na temperatura de 600 °C e nela foi possível observar a olho nu a emissão verde referentes as emissões características do íon Er<sup>3+</sup>. [84]

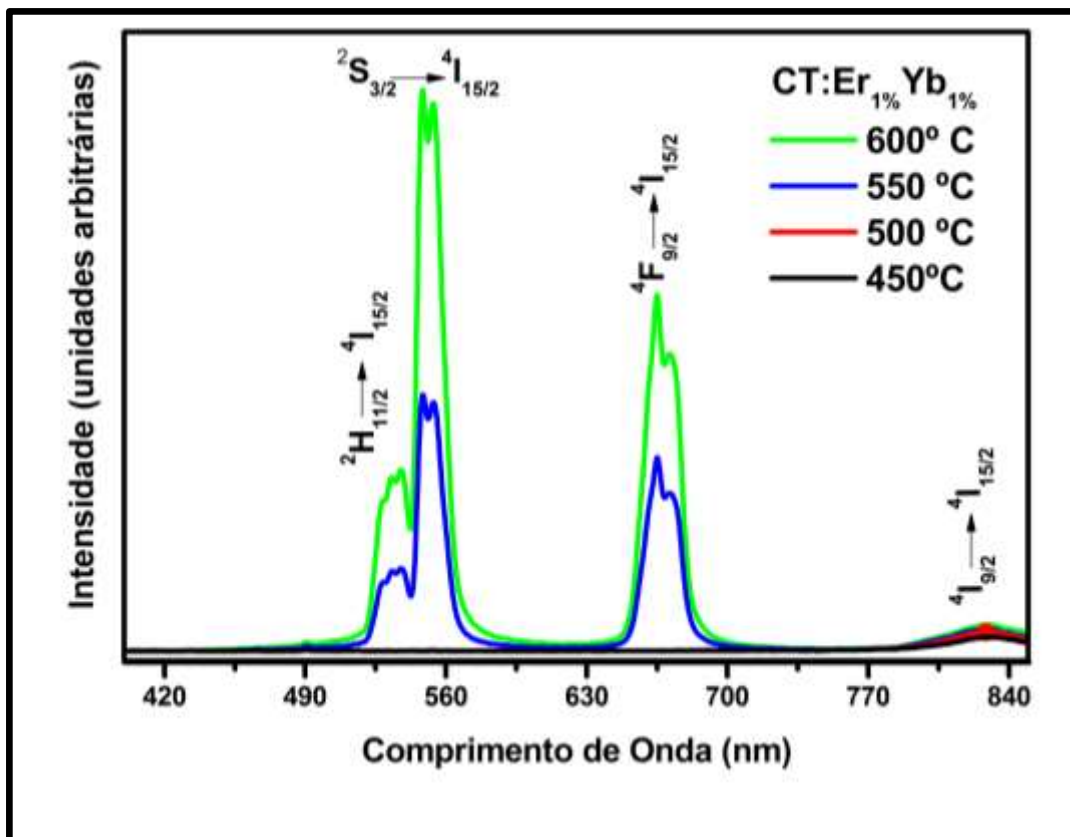


Figura 4.12. Espectro de CAE do *core* CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub> em diferentes temperaturas.[84]

Observa-se que as emissões ocorrem nos comprimentos de onda de aproximadamente 670, 550 e 530, nas regiões do vermelho e do verde, respectivamente. A emissão mais intensa é no verde em 550 nm ( ${}^2S_{3/2} \rightarrow$

$^4I_{15/2}$ ), seguida da emissão no vermelho em 670 nm ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) e a emissão menos intensa em 530 nm ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ).

Na Figura 4.13. estão descritos os níveis de energia do  $Yb^{3+}$  e do  $Er^{3+}$ . O processo de CAE para esse material pode ocorrer de duas maneiras:  $Yb \rightarrow Er$  e do  $Er \rightarrow Er$ , isso porque o Er possui vários níveis de energia. É possível observar a transferência de energia não radiativa (linhas tracejadas) e também o processo de relaxação multifóton (linhas completas e onduladas).

[86]

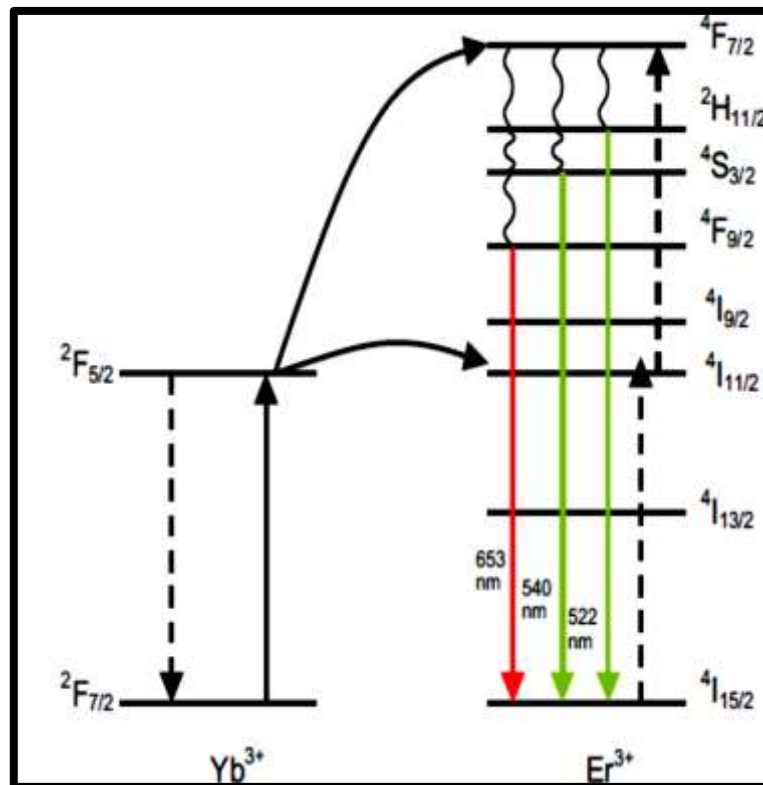


Figura 4.13. Níveis de energia do Yb e o Er. [86]

Na Figura 4.14. estão ilustrados os espectros de PL para o material do tipo *core-shell* CT:Yb<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>10%</sub> com diferentes quantidade de *shell*, obtidos com comprimento de excitação de 350,7 nm. Analisando o perfil das diferentes quantidade de *shell* verificou-se que a amostra que apresenta melhor emissão é a com 50% de *shell*. Neste material a relação ordem-desordem foi estabelecida na interface do *core-shell*.

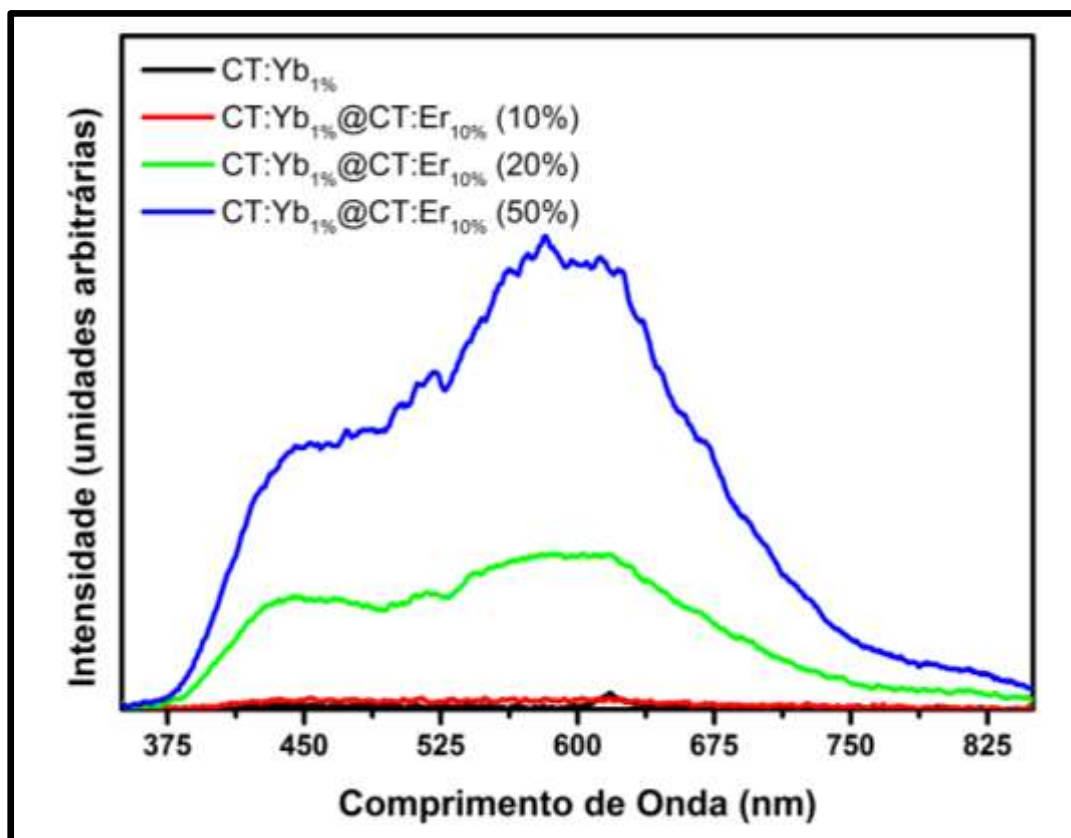


Figura 4.14. Espectro de FL para o *core-shell* CT:Yb<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>10%</sub> para quantidades de *shell* de 10, 20 e 50%.

É possível analisar a partir da Figura 4.14. que a intensidade da emissão FL aumenta com o aumento da quantidade de mol da camada *shell*, como visualizado para os materiais CT:Y<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>10%</sub> (20%) e CT:Y<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>10%</sub> (50%) isso porque está aumentando a quantidade de níveis intermediários no material, permitindo a recombinação elétron-buraco e favorecendo a emissão luminescente. [37,69] Já os materiais *core* CT:Y<sub>1%</sub> e CT:Y<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>10%</sub> (10%) não apresentaram emissão, sendo no caso do CT:Y<sub>1%</sub> devido a sua temperatura de tratamento térmico, 700°C por 4 horas, ter garantido que a completa ordem estrutural fosse alcançada e para o CT:Y<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>10%</sub> (10%) devido a pequena quantidade de *shell* adicionada favoreceu que o tratamento mesmo abaixo da de temperatura de cristalização fosse eficiente para estabelecer a ordem no material. Contudo, a quantidade de *shell* escolhida para a síntese dos demais materiais foi a de 20% por

apresentar emissão razoável e porque a quantidade de *shell* de 50% poderia ser muito espessa para os objetivos propostos.

Na Figura 4.15. está representado o espectro de CAE para o material do tipo core-shell CT:Yb<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>10%</sub> em diferentes quantidades de shell, obtidos com comprimento de excitação de 972 nm, em temperatura ambiente. Ao comparar com a emissão do *core* CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub>, o qual apresentou melhor intensidade de CAE, os *core-shell* sugerem a formação dos picos porém em pequena intensidade.

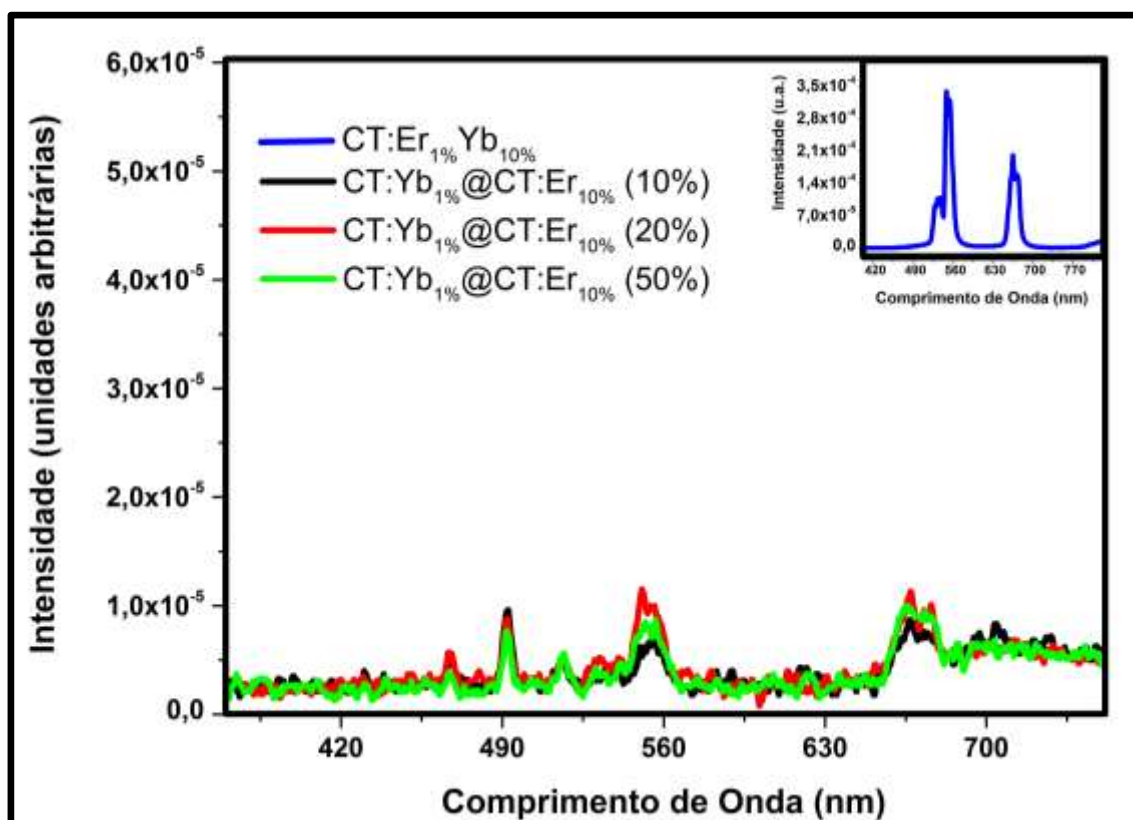


Figura 4.15. Espectro de CAE para o *core-shell* CT:Yb<sub>1%</sub>@CT:Er<sub>1%</sub> para espessuras de *shell* de 10, 20 e 50%.

Vários nanocompósitos nas mais variadas composições foram sintetizados a fim de testar comportamento do material diante da CAE. A Figura 4.16. ilustra o processo de emissão CAE do íon Yb<sup>3+</sup> somente no *core* e no *core* e no *shell* ao mesmo tempo.

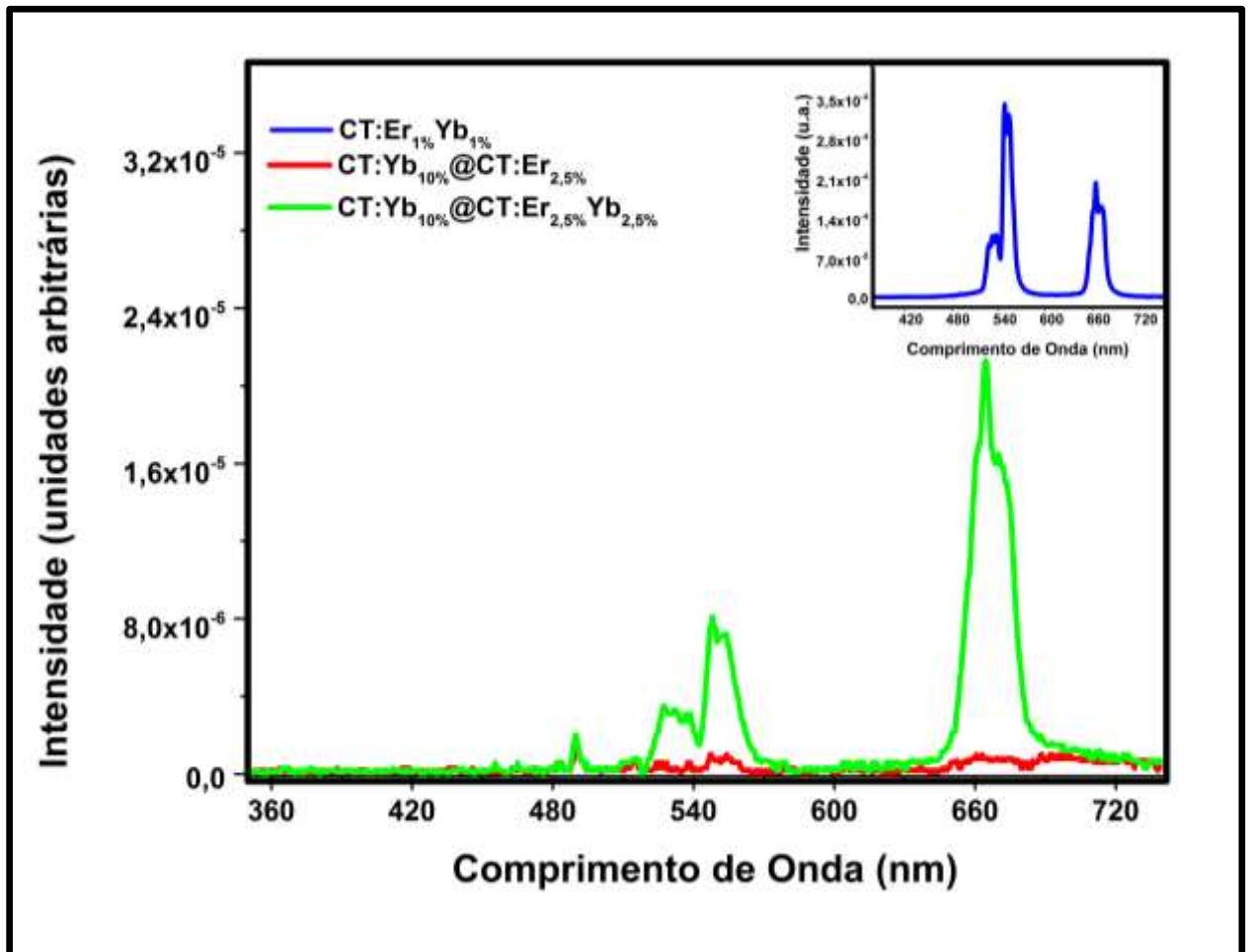


Figura 4.16. Espectros de CAE para os *core-shell* CT:Yb<sub>10%</sub>@CT:Er<sub>2,5%</sub> e CT:Yb<sub>10%</sub>@CT:Er<sub>2,5%</sub>Yb<sub>2,5%</sub>.

Na Figura 4.16. é observada emissão quando o íon Yb encontra-se nas duas camadas no *core* e no *shell*, sugerindo a migração de energia do Yb do *core* para o Yb do *shell* e posteriormente para o íon emissor Er. Contudo, a emissão é fraca quando comparada com a emissão somente do *core* CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub> e é observado inversão na intensidade das emissões, sendo a emissão no vermelho  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  a mais intensa, fato este devido a desordem ocasionada pela camada *shell* do sistema. [87]

Foram sintetizados materiais contendo Yb no *core* e no *shell* em outras proporções porém a transferência de energia entre o sistema não foi observada, possivelmente devido a baixa concentração do íon emissor no *shell*. O mesmo fato foi evidenciado para os materiais contendo o *core* somente com CT e no *shell* os íons terras-raras. Uma das dúvidas seria se os fótons incidentes no laser estariam conseguindo atravessar o *shell* e excitar o Yb no

core para que então a cascata energética iniciasse, então foram sintetizados materiais com os íons Er e Yb no core e o shell sem dopante. Os espectros são ilustrados na Figura 4.17.

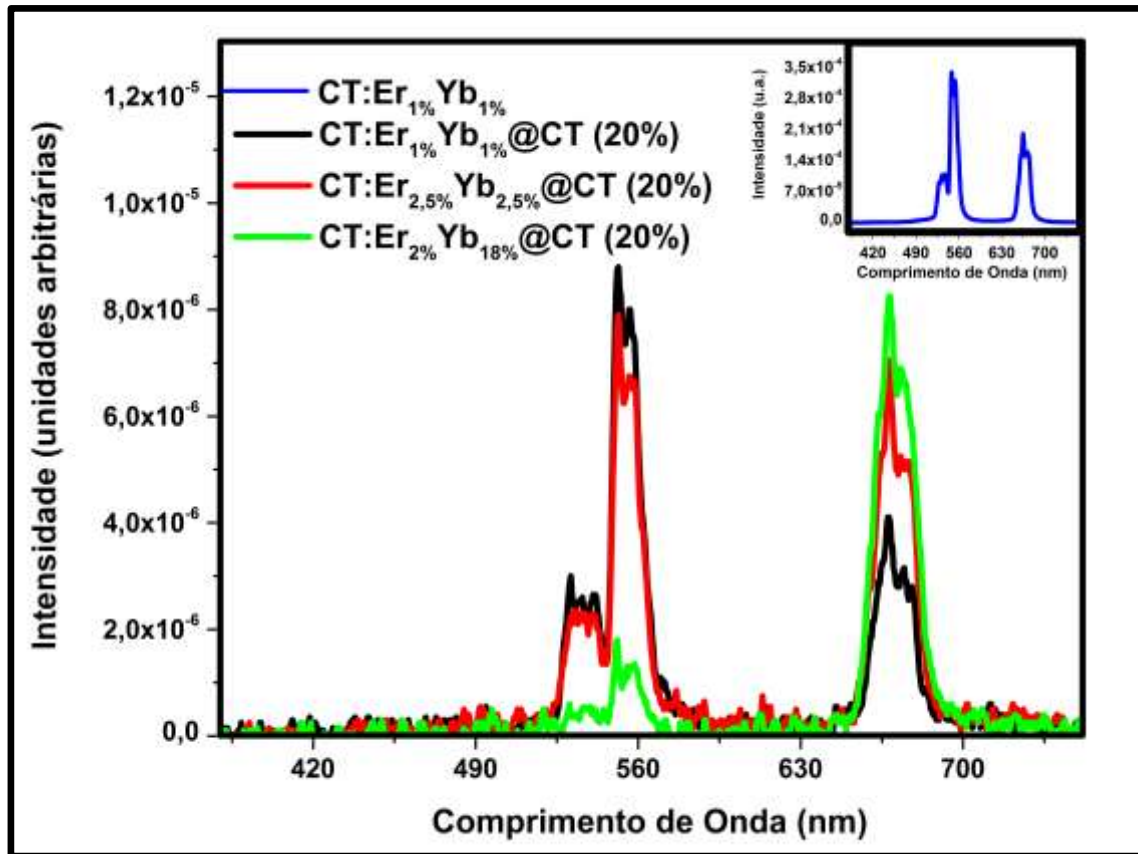


Figura 4.17. Espectro de CAE para *core-shell* com diferentes composições de Er e Yb com *shell* sem dopante.

Na Figura 4.17. é possível constatar que os fótons incidentes conseguem atravessar a camada *shell* e excitar os íons terras-raras presentes no *core*, uma vez que só havia íons terras raras no *core*. Da mesma forma, a intensidade foi muito fraca quando comparada com o CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub>. Contudo, observou-se que o *core-shell* CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub>@CT (20%) apresentou o mesmo padrão de picos do *core* CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub>, já os demais materiais, CT:Er<sub>2,5%</sub>Yb<sub>2,5%</sub>@CT (20%) e CT:Er<sub>2%</sub>Yb<sub>18%</sub>@CT (20%), a medida que aumentou o valor de dopagem, com os íons terras raras, e consequentemente o número de níveis intermediários, houve decréscimo no conjunto de emissão

no verde e acréscimo na emissão no vermelho, fato este ocasionado pelo aumento da desordem na interface do sistema.[87]

A Figura 4.18. ilustra os espectros de FL para os materiais *core-shell* com *shell* sem dopante. Na Figura 4.19. é possível verificar que o grau de desordem e de níveis intermediários no sistema aumenta com o acréscimo no valor de concentração dos íons Er e Yb e, conseqüentemente, a emissão FL, [37, 69] evidenciando que na emissão CAE, Figura 4.17., o acréscimo na intensidade da emissão no vermelho e decréscimo na emissão no verde está relacionada com a desordem estrutural.

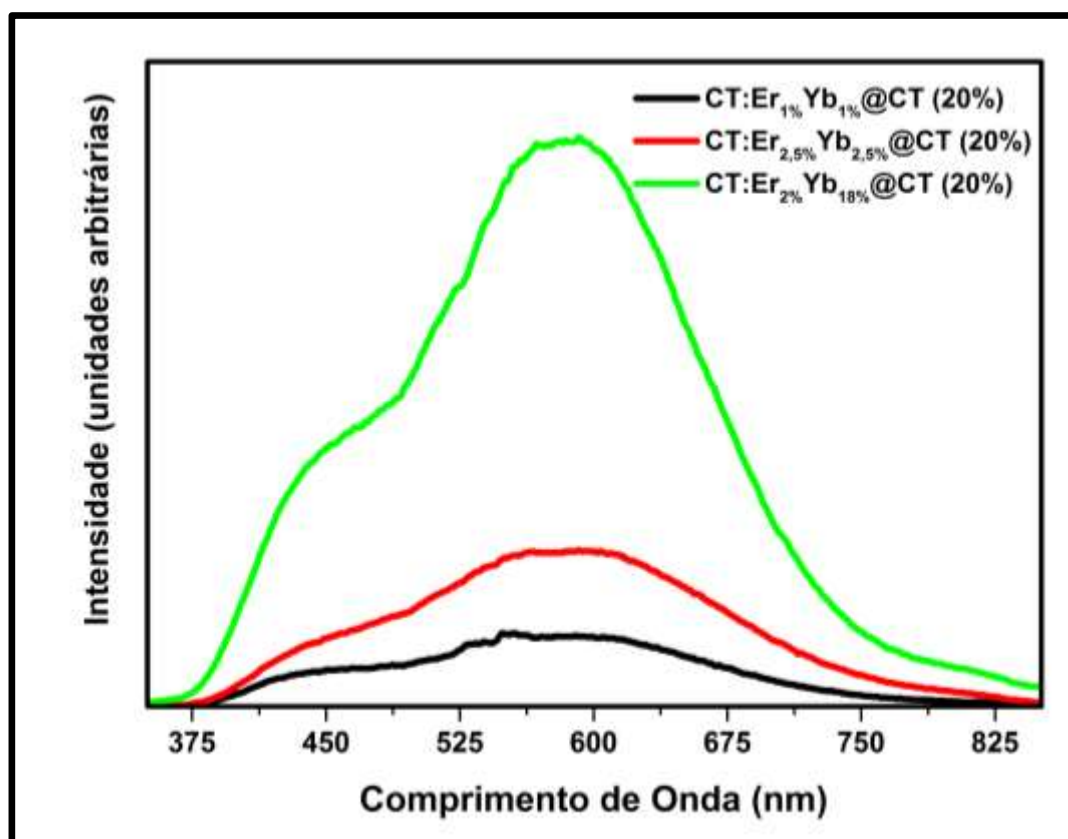


Figura 4.18. Espectro de FL para *core-shell* com diferentes composições de Er e Yb com *shell* sem dopante.

## 5. CONCLUSÕES

Conclui-se que o Método dos Precursores Poliméricos foi eficiente para a síntese nas nanopartículas do tipo *core-shell*. Os resultados dos

difratogramas de raios X comprovaram que os materiais obtidos foram monofásicos do tipo perovskita ortorrômbica com grupo espacial Pbnm.

A caracterização por MET não constatou a formação do nanocompósito do tipo *core-shell*, sendo necessária análise por EDX para a verificação da formação do mesmo.

A emissão FL de banda larga a 350,7 nm está associada a ordem do sistema estrutural, constatou que quanto maior a quantidade do *shell* maior a relação de ordem-desordem na interface entre o *core-shell*, sendo a amostra com 50% de *shell* a qual apresentou emissão mais significativa. A amostra contendo 10% de *shell* não apresentou emissão, possivelmente devido a pequena quantidade de shell adicionada ter favorecido que o tratamento térmico mesmo abaixo da temperatura de cristalização fosse eficiente para estabelecer a ordem no material.

A propriedade de CAE do material *core* CT:Er<sub>1%</sub>Yb<sub>1%</sub> mostrou-se ativa, sendo o material com completa ordem estrutural, tratado termicamente a 600°C, o que apresentou melhor intensidade. Na CAE pode-se concluir que o material está absorvendo fótons de menor energia e emitindo fótons de maior energia que o absorvido.

A emissão de CAE para os materiais *core* foi intensa, entretanto para o material *core-shell* a intensidade foi baixa, o resultado obtido com a dopagem com o íon itérbio nas camadas *core* e *shell* demonstrou a transferência de energia entre as camadas e posteriormente para o íon emissor, o érbio. Fato este não verificado para a dopagem somente no *shell*. Com a dopagens somente no *core* também foi evidenciada a CAE demonstrando que os fótons incidentes estavam atravessando a camada *shell* e excitando os íons TR presentes na camada *core*, visto que tal resultado é de grande relevância.

## 6. REFERÊNCIAS

[1]SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. Química Inorgânica. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman. 2008. 848p.

- [2]SILVA, R.A.; SAXENA, R.N.; CARBONARI, A.W.; CABRERA-PASCA, G.A. "Investigation of hyperfine interactions in GdCrO<sub>3</sub> perovskite oxide using PAC spectroscopy". *Hyperfine Interactions*, 197:53, **2010**.
- [3]WOODWARD, P. M. "Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations". *Acta Crystallographica Section B*, 53:32,**1997**.
- [4]SMITH, W. F. Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais. 3ª ed. Lisboa: Mcgraw Hill Interame. 1998. 892p.
- [5]ZHANG, W. F.; YIN, Z.; ZHANG, M.S. "Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate". *Applied Physics A*, 70:93, **2000**.
- [6]ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R.; BOSCHI, T. M.; BELTRAN, J.; ANDRES, J. "Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films". *Journal of the European Ceramic Society*, 25:2337, **2005**.
- [7]WALSH, A.; PAYNE, J. D.; EGDELL. R.G.; WATSON, G.W. "Stereochemistry of post-transition metal oxides: revision of the classical lone pair model". *Chemical Society Reviews*, 40:4455, **2011**.
- [8]Dep. of Chemistry - University Princeton. Perovskites. <<http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html>> . (Acesso em: 02 de janeiro 2015)
- [9]VARGAS, R.A.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. "Synthesis and characterization of Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub> powders". *Revista Matéria*, 12: 8, **2007**.
- [10]WHERRY, E. T. "New data on atomic dimensions". *Journal Mineralogical Society of America*, 14:54,**1927**.
- [11]SILVA, L. F. Síntese e caracterização do composto SrTiO<sub>3</sub> e SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> através do método hidrotermal assistido por micro-ondas. São Carlos,

Programa Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2013. Tese de Doutorado, 179 p.

[12]ZHENG, H.; GYORGYFALVA, G.D.C.C.; QUIMBY, R.; BAGSHAW, H.; UBIC, R.; REANEY, I. M.; YARWOOD, J. “Raman spectroscopy of B-site order–disorder in CaTiO<sub>3</sub>-based microwave ceramics”. *Journal of the European Ceramic Society*, 23:2653, **2003**.

[13]WEI, D.; ZHOU, Y.; JIA, D.; WANG, Y. “Structure of calcium titanate/titania bioceramic composite coatings on titanium alloy and apatite deposition on their surfaces in a simulated body fluid”. *Surface & Coatings Technology*, 201:8715, **2007**.

[14]LAZARO, S.; MILANEZ, J.; de FIGUEIREDO, A.T.; LONGO, V.M.; MASTELARO, V.R.; de VICENTE, F.S.; HERNANDES, A.C.; VARELA, J.A.; LONGO, E. “Relation between photoluminescence emission and local order–disorder in the CaTiO<sub>3</sub> lattice modifier”. *Applied Physics Letters*, 90:111904, **2007**.

[15]CONNELLY, N.G.; HARTSHORN, R.M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A.T. Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC RECOMMENDATIONS 2005. Royal Society of Chemistry Publishing. 2005. 366p.

[16]ROCIO, M.A.R.; SILVA, M.M.; CARVALHO, P.S.L.; CARDOSO, J.G.R. “Terras-raras: situação atual e perspectivas”. *Mineração BNDES Setorial*, 35:369, **2012**.

[17]REM Internacional. Rare Earth Metals International. 2012. <[http://rareearthmetalsinternational.com/rare\\_earth\\_metals.html](http://rareearthmetalsinternational.com/rare_earth_metals.html)>. (Acesso em: 01 de outubro 2014)

[18]MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. “Rare earths: Industrial and Biological Applications”. *Química Nova*, 28: 111, **2005**.

[19]LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. 5 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 526p.

- [20]EVANS, W.J. “The Organometallic Chemistry of the lanthanide elements in low oxidation states”. *Polyhedron*, 6:803, **1987**.
- [21] BLASSE, G. “Luminescent materials: is there still news?”. *Journal of Alloys and Compounds*, 225:52, **1995**.
- [22]PINEL, E.; BOUTINAUD, P.; BERTRAND, G.; CAPERAA, C.; CELLIER, J.; MAHIOU, R. “Preparation and characterization of luminescent films of Pr<sup>3+</sup>doped CaTiO<sub>3</sub> processed by sol–gel technique”. *Journal of Alloys and Compounds*, 374:202, **2004**.
- [23]CABRELON, M.D.; ZAUBERAS, R.T.; BOSCHI, A.O. “Influence of the temperature and the mixture method in the ZrSiO<sub>4</sub> formation through solid state reaction”. *Cerâmica*, 53:83, **2007**.
- [24]TANABE, E.Y. Catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de óxidos do tipo perovskita para reações de reforma a vapor de etanol. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, 2010. Tese de doutorado, 137 f.
- [25]PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US patent n. 3.330.697, 1967.
- [26]GONÇALVES, R.F. Obtenção de nanocompósitos de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) encapsulada com alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, 2008. Tese de doutorado, 129 f.
- [27]KODAIRAA, C.A.; BRITOA, H.F.; MALTAB, O.L.; SERRA, O.A. “Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini Method”. *Journal of Luminescence*, 101:11,**2003**.
- [28] CAMPOS, A.B. Preparação e Caracterização de pós Cerâmicos de Ca(Mo,W)O<sub>4</sub> obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual Paulista Campus de Araraquara, 2007. Tese de doutorado, 121 f.

[29]CASSIA-SANTOS, M.R.; MENDES, S.B.; GURGEL, M.F.C.; FIGUEIREDO, A.T.; GODINHO JR, M.; BRAZ, C.E.M.; LONGO, E. “The influence of lanthanum on the structural properties of SrSnO<sub>3</sub>”. *Cerâmica*, 60:259, **2014**.

[30]NASCIMENTO, M.R.; SANTOS, M.R.C.; LIMA, S.J.G.; PINHEIRO, C.D.; ESPINOSA, J.W.M.; LONGO, E.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I.M.G. “Influence of nickel doping on the SrSnO<sub>3</sub> synthesis”. *Cerâmica*, 54:120, **2008**.

[31]PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; de LAZARO, S.R.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; BOSCHI, T.M.; LANCIOTTI, F. “The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO<sub>3</sub>”. *Materials Chemistry and Physics*, 78: 227, **2002**.

[32]CERCONI, C.; BORRERO, P.P.G. “Preparation and characterization of powders and thin films of BaTiO<sub>3</sub> synthesized by Pechini method”. *Revista Matéria*, 18:1510, **2013**.

[33]MOTTA, F.V. Estrutura e propriedade fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos (MPC). São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, 2008. Tese de doutorado, 88 f.

[34]RODRIGUES, D. C. M. Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos. Ilha Solteira, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Estadual Paulista, 2009. Dissertação de mestrado, 85 f.

[35]SOONGPRASIT, K.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAikul,V.; ATONG, D. “Synthesis and catalytic activity of sol-gel derived La–Ce–Ni perovskite mixed oxide on steam reforming of toluene”. *Current Applied Physics*, 12:S80, **2012**.

[36]da SILVA, L.F.; M'PEKO, J.C.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; BERNARDI, M.I.B.; MESQUITA, A.; ANTONELLI, E.; MOREIRA, M.L.; MASTELARO, V.R. “Insight into the Effects of Fe Addition on the Local Structure and Electronic Properties of SrTiO<sub>3</sub>”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:4930, **2014**.

[37]de FIGUEIREDO, A.T. Influência da Ordem-Desordem Estrutural na Fotoluminescência do  $\text{CaTiO}_3$ . São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, 2007. Tese de doutorado, 95 f.

[38]ESTEVEZ, A.C.C.; TIMMONS, A.B.; TRINDADE, T. "Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials". *Química Nova*, 27:798, **2004**.

[39]WANG, Z.Y.; CHEN, J.X.; ZHANG, F.; QIAN, G.D.; FAN, X.P. "Synthesis of core-shell type  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ ". *Rare Metal Materials and Engineering*, 37: 330, **2008**.

[40]KAWAHASHI, N.; MATIJEVIC, E. "Preparation of Hollow Spherical Particles of Yttrium Compounds". *Journal of Colloid and Interface Science*, 143:103, **1991**.

[41]GHOWS, N.; ENTEZARI, M.H. "Sono-synthesis of core-shell nanocrystal ( $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ ) without surfactant". *Ultrasonics Sonochemistry*, 19:1070, **2012**.

[42]SHARMA, M.; KUMAR, S.; PANDEY, O.P. "Photo-Physical and Morphological studies of organically passivated core-shell ZnS nanoparticles". *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 3:189, **2008**.

[43]SILVA, T.P.; RAUBACH, C.W.; ULLMANN, M.A., CARREÑO, N.L.V.; CAVA, S.; GONÇALVES, M.R.F.; NUNES, M.R. "Development and characterization of nanocoated particles based on halloysite nanoclay". *Cerâmica*, 57:115, **2011**.

[44] Chaudhuri, R.G.; PARIJA, S. "Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications". *Chemical Reviews*, 112:2373, **2012**.

[45]SIMSEK, T.; OZCAN, S. "Effective magnetic anisotropy enhancement of FePt". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 351:47, **2014**.

- [46]QAEED, M.A.; IBRAHIM, K.; SARON, K.M.A.; SALHIN. A. "Cubic and hexagonal GaN nanoparticles synthesized at low temperature". *Superlattices and Microstructures*, 64:70, **2013**.
- [47]LIU, Y.; WANG, Y.; ZHANG, J.; SHI, S.; FENG, P.; WANG, T. "Observation of surface structural changes of Pt octahedron nanoparticles and its effect in electrocatalysis oxidation of methanol". *Catalysis Communications*,10:1244, **2009**.
- [48]LOPES-MORIYAMA, A.L.; MADIGOU, V.; SOUZA, C.P.; LEROUX, C. "Controlled synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-octahedra". *Powder Technology*, 256:482, **2014**.
- [49] UMAR, A.; AKHTAR, M.S.; DAR, G.N.; BASKOUTAS, S. "Low-temperature synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal nanoparticles for environmental remediation and smart sensor applications". *Talanta*, 116:1060, **2013**.
- [50]SHABAN, S.M.; AIAD, I.; EL-SUKKARY, M.M.; SOLIMAN, E.A.; EL-AWADY, M.Y. "One step green synthesis of hexagonal silver nanoparticles and their biological activity". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20:4473, **2014**.
- [51]GONÇALVES, R.F.; CASTRO, D.A.; SANTOS, M.R.C.; FIGUEIREDO, A.T.; BARRADO, C.M.; LEITE, E.R.; GODINHO JR., M. "Study of growth of gadolinium-doped ceria nanobelts by a hydrothermal microwave system". *Cerâmica*, 59:426, **2013**.
- [52]BARDHAN, R.; MUKHERJEE, S.; MIRIN, N.A.; LEVIT, S.D.; NORDLANDER, P.; HALAS, N.J. "Nanosphere-in-a-Nanoshell: A Simple Nanomatryushka". *The Journal of Physical Chemistry C*, 114:7378, **2010**.
- [53]OLDENBURG, S.J.; AVERITT, R.D.; WESTCOTT, S.L.; HALAS, N.L. "Nanoengineering of optical resonances". *Chemical Physics Letters*, 288:243, **1998**.
- [54]PROBST, C.E.; ZRAZHEVSKIY, P.; BAGALKOT, V.; GAO, X. "Quantum dots as a platform for nanoparticle drug delivery vehicle design". *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65:703, **2013**.

- [55]VOURA, E.B.; JAISWAL, J.K.; MATTOUSSI, H.; SIMON, S. "Tracking metastatic tumor cell extravasation with quantum dot nanocrystals and fluorescence emission-scanning microscopy". *Nature Medicine*, 10:993, **2004**.
- [56]WANG, J.; LU, Y.; PENG, F.; ZHONG, Y.; ZHOU, Y.; JIANG,X.; SU, Y.; HE, Y. "Photostable water-dispersible NIR-emitting CdTe/CdS/ZnS core/shell/shell quantum dots for high-resolution tumor targeting". *Biomaterials*, 34:9509, **2013**.
- [57]WANG, Y.; CHEN, L. "Quantum dots, lighting up the research and development of nanomedicine". *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 7: 385, **2011**.
- [58]Dicionário Online. < <http://dictionary.reference.com/browse/biomaterial>>. (Acesso em 24 de Outubro de 2014)
- [59]SOUZA, K.C.; MOHALLEM, N.D.S.; SOUSA, E.M.B. "Magnetic Nanocomposites: Potencial for applications in biomedicine". *Química Nova*, 34: 1692, **2011**.
- [60]SMITH, J.E.; WANG, L.; TAN, W. "Bioconjugated silica-coated nanoparticles for bioseparation and bioanalysis". *Trends in Analytical Chemistry*, 25:848, **2006**.
- [61] ZHU, J.; WANG, P.C.; LU, M. "β-Cyclodextrin Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: a simple preparation and application for selective oxidation of alcohols in water". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24:171, **2013**.
- [62]CHOU, K.S.; LIN, M.Y; WU, H.H. "Studies on the removal of 2-propanol by Ag@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell structured catalyst". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44:228, **2013**.
- [63]YERMOLAYEVA, Y.V.; KORSHIKOVA, T.I.; TOLMACHEV, A.V.; YAVETSKIY, R.P. "X-ray luminescence of core-shell structured SiO<sub>2</sub>@Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> and SiO<sub>2</sub>@Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> particles". *Radiation Measurements*, 46:551, **2011**.

- [64]ZHU, X.; ZHOU, J.; CHEN, M.; SHI, M.; FENG, W.; LI, F. “Core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaLuF}_4:\text{Yb,Er/Tm}$  nanostructure for MRI, CT and upconversion luminescence tri-modality imaging”. *Biomaterials*, 33:4618, **2012**.
- [65]DHAKAL, K.P.; LEE, H.; KIM, J. “White light-emitting LED using electrospun  $\text{Alq}_3/\text{P3BT}$  composite microfibers”. *Synthetic Metals*, 190:44, **2014**.
- [66]JU, X.; LI, X.; YANG, Y.; LI, W.; TAO, C.; FENG, W. “Luminescence properties of core-shell structured  $\text{SiO}_2@ \text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphor”. *Journal of Solid State Chemistry*, 187:109, **2012**.
- [67]GONÇALVES, R.F.; FIGUEIREDO, J.T.O.; de FIGUEIREDO, A.T.; SIU LI, M.; LONGO, E.; GODINHO JR., M. “Photoluminescence of core–shell nanoparticles made from yttrium stabilized zirconia powder grain coated with alumina”. *Crystal Engineering Communications*, 15:3292, **2013**.
- [68]WANG, F.; DENG, R.; WANG, J.; WANG, Q.; HAN, Y.; ZHU, H.; CHEN, X.; LIU, X. “Tuning upconversion through energy migration in core–shell nanoparticles”. *Nature Materials*, 10:968, **2011**.
- [69]LUCENA, P.R.; PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A.G.; dos Santos, I.M.G. “Photoluminescence in disordered materials”. *Cerâmica*, 50:138, **2004**.
- [70]CANHAN, L.T. “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers”. *Journal of Applied Physics*, 57:1046, **1990**.
- [71] Laboratório de Cerâmica/LIEC – São Carlos. Materiais Luminescentes.<  
<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/luminescencia/index.php>>. (Acesso em 27 de outubro de 2014)
- [72] FRACKOWIAK, D. “The Jablonski diagram”. *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*, 2:399, **1988**.
- [73] BHAT, N.A.; SANGUNNI, K.S.; RAO, K.S.R.K. “A Fourier-transform photoluminescence study of radiative recombination mechanism in chalcogenide glasses”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319:192, **2003**.

[74]ROSAS, M.A. Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com érbio e codopada com érbio-itérbio. Juazeiro, Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco, 2009. Dissertação de Mestrado. 94 f.

[75]CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução. 8ª ed., LTC Editora: Rio de Janeiro. 2000. 589p.

[76]CHEN, G.L.; LIU, X. J.; HUI, X. D.; HOU, H.Y.; YAO, K. F.; LIU, C.T.; WADSWORTH, J. “Molecular dynamic simulations and atomic structures of amorphous materials”. *Applied Physics Letters*, 88:203115, **2006**.

[77]FERRI, E.A.V.; MAZZO, T.M.; LONGO, V.M.; MORAES, E.; PIZANI, P.S.; SIU LI, M.; ESPINOSA, J.W.M.; VARELA, J.A.; LONGO, E. “Very intense distinct blue and red photoluminescence emission in MgTiO<sub>3</sub> thin films prepared by the Polymeric Precursor Method: An experimental and theoretical approach”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:15557, **2012**.

[78]WOOD, D.L. ; TAUC, J. “Weak absorption tails in amorphous semiconductors”. *Physical Review B*, 5:3144, **1972**.

[79] Laboratório de Materiais (Unioeste) – Técnicas de Caracterização. <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/>>.(Acesso em: 09 de dezembro de 2014)

[80]DEREN, P.J.; MAHIOU, R.; PAZIK, R.; LEMANSKI, K.; STREK, W.; BOUTINAUD, Ph. “Upconversion emission in CaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> nanocrystals”. *Journal of Luminescence*, 128:797, **2008**.

[81]SILVA, W.J.; MELO, D.M.A.; SOARES, S.F.C.; SOARES, S.F.C.; PIMENTEL, P.M.; NASCIMENTO, R.M.; MARTINELLI, A.E.; RABELO, A.A. “Synthesis of Lanthanum Manganites with Partial Substitution La by Sr Using Citrate Method”. *Revista Matéria*, 12:65, **2007**.

[82]VICTOR, R.A.; ORLANDO, M.T.D.; FREITAS, J.C.C. “Structural and microstructural properties of Cu-doped Manganites”. *Química Nova*, 30:1517, **2007**.

[83]GONÇALVES, R.F.; CARRENO, N.L.V.; ESCOTE, M.T.; LOPES, K.P.; VALENTINI, A.; LEITE, E.R.; LONGO, E. "Photoluminescence and CO<sub>2</sub> absorption and lanthanum doped CaTiO<sub>3</sub> nanoparticles Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>". *Química Nova*, 27:862, **2004**.

[84]EDUARDO, A.C.; de FIGUEIREDO, A.T.; SIU LI, M.; LONGO, E. "Structural disorder-dependent upconversion in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped calcium titanate". *Ceramics International*, 40:15981, **2014**.

[85]MOTTA, F.V.; de FIGUEIREDO, A.T.; LONGO, V.M.; MASTELARO, V.R.; FREITAS, A.Z.; GOMES, L.; VIERA JR., N.D.; LONGO, E.; VARELA, J.A. "Disorder-dependent photoluminescence in Ba<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> at room temperature". *Journal of Luminescence*, 129:686, **2009**.

[86]de WILD, J.; RATH, J.K.; MEIJERINK, A.; van SARK, W.G.J.H.M.; SCHROPP, R.E.I. "Enhanced near-infrared response of a-Si:H solar cells with b-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup> (18%), Er<sup>3+</sup> (2%) upconversion phosphors". *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 94:2395, **2010**.

[87]MENDES, A.C. Estudo estrutural e óptico de pós filmes do sistema Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> dopados com Er<sup>3+</sup>: síntese via método dos precursores poliméricos e evaporação por feixe de elétrons. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2013. Tese de doutorado, 191 f.