

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DAS PROPRIEDADES
FOTOFÍSICAS DE $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ VAD ENCAPSULADA COM Eu_2O_3 ”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
PPGQ, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Química
Inorgânica.

Larissa Helena de Oliveira *

Orientador(a): Profa.Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa

***Bolsista CAPES**

São Carlos-SP

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

O48sc

Oliveira, Larissa Helena de.

Síntese, caracterização e estudo das propriedades
fotofísicas de SiO₂-GeO₂ VAD encapsulada com Eu₂O₃/
Larissa Helena de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
57 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2008.

1. Luminescência. 2. Európio. 3. Encapsulamento. 4.
Partículas core-shell. 5. SiO₂-GeO₂. I. Título.

CDD: 546.41 (20^a)

AOS MEUS PAIS, DANILTON E KÁTIA

Obrigada por me proporcionarem a oportunidade de ter realizado este trabalho com tanto amor e carinho. E acima de tudo pela confiança e por me amarem muito.

**AOS MEUS IRMÃOS AMANDA E EVANDRO
E MINHA VÓ HELENA**

Apesar de estarmos longe nunca deixo de pensar em vocês e agradeço principalmente por sempre torcerem por mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as graças alcançadas e por sempre ter ajudado a atingir meus objetivos.

A Profa. Dra. Ieda pela orientação, pelos conselhos e pela confiança que depositou em mim. Sem esquecer da amizade cultivada nestes anos.

Aos Profs.Drs. Elson Longo, Edson R. Leite, José Arana Varela do LIEC e também ao Prof. Dr. Osvaldo A. Serra e à Profa. Dra. Iassuko Yamamoto da FFCLRP-USP que abriram as portas de seus laboratórios para que fosse possível a execução deste trabalho.

Aos Professores do Departamento de Química da UFSCar pelo conhecimento transmitido desde a graduação.

Ao meu namorado Edgar pela força, carinho e compreensão nos momentos mais difíceis. Pelas nossas conversas que me motivam a sempre seguir em frente e nunca desistir.

À minha prima Dé por todas as nossas conversas, por sempre estar presente em todos os momentos da minha vida, e principalmente, pelo incentivo.

Aos meus tios Marcelo e Inês por estarem sempre presentes em todos os momentos mais marcantes de minha vida. Obrigada por acreditarem que a realização deste trabalho fosse possível.

Aos meus “irmãos” Xande e Dani, pela amizade e por todos os momentos que passamos juntos, que álias são inesquecíveis. Apesar estar longe, penso muito em vocês. Sucesso!!!

A vó Odete pelas conversas e por sempre transmitir pensamentos positivos, muito amor e carinho.

A toda minha família por acreditar que este trabalho fosse possível.

À minha querida amiga Carol, que apesar de agora estarmos um pouco longe, sempre penso em você. Sucesso!!!. Obrigada por estes 7 anos de convivência e pelos momentos que passamos juntas durante todo este tempo. Obrigada pela força e por sempre mais que uma amiga.

A minha amiga Jaque pelas conversas, puxões de orelha e por todos os momentos que passamos juntas. Sucesso, nesta caminhada!!!

Aos meus amigos e colegas de Laboratório Ana Paula, Cleocir, Elídia, Elaine, Gabriela, Giovanni, Júlio, Kírian, Leilane, Laécio, Luís, Valdemir, por sempre estarem dispostos a ajudar. Obrigada pelas conversas, também pelo incentivo e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos amigos de departamento que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

Título: “Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Fotofísicas de SiO₂-GeO₂ encapsulada com Eu₂O₃”

Resumo

Materiais quando encapsulados com metais, sólidos inorgânicos e biomoléculas, em escala nanométrica, formam um nanocompósito com propriedades específicas, que podem ser estendidas para diversas áreas da pesquisa e da tecnologia. Este material, na literatura, é designado como “core shell” ou core@shell. Quando a sílica é revestida com um material luminescente, como o Eu₂O₃, este material formado terá propriedades diferentes da sílica que constitui o núcleo e do Eu₂O₃ que constitui a nanocamada.

Neste trabalho, a sílica utilizada no encapsulamento, foi a sílica-germânia VAD, sintetizada pelo método Deposição por fase de vapor (VAD), que nos foi fornecida pelo Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, da FEM - Unicamp.

As propriedades luminescentes do íon Eu³⁺, no material SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ obtido, foram estudadas para se obter informações do ambiente em que este íon se encontra durante a calcinação do material. Os espectros de emissão das amostras obtidas apresentaram as bandas referentes às transições ⁵D₀→⁷F_J (J= 0,1,2,3, 4), características do íon Eu³⁺. Com o aumento da temperatura, ocorre a degradação da camada polimérica que envolvia o íon Eu³⁺, causando mudanças estruturais ao seu redor. Com a sua degradação, o Eu³⁺ é incorporado á matriz de sílica. A interação deste íon com a matriz de sílica-germânia se dá através da formação de ligações Ge-O-Eu, que suprimem sua luminescência. O comportamento da luminescência deste íon foi semelhante ao observado nas amostras de SiO₂@Eu₂O₃ e SiO₂@Eu₂O₃ esférica tratadas nas mesmas temperaturas.

As curvas de tempo de vida dos materiais quando excitados em seus respectivos máximos de emissão e excitação, apresentaram um comportamento mono-exponencial e os valores são maiores quando comparados com o Eu₂O₃ puro. Este material apresentou algumas propriedades ópticas interessantes, que o torna um candidato em potencial para ser utilizado na área de fotônica.

Title: “SiO₂-GeO₂ Soot Perform as a core for Eu₂O₃ nanocoating: Synthesis and Photophysical study”

Abstract

Some materials can be encapsulated with metals, inorganic solids and biomolecules, in a nanometric scale, to form a nanocomposite which has specific properties that can be open to research and technology works. In the literature, they are represented as core@shell. When silica particles are coated with a luminescent material, as the Eu₂O₃, the final material will have different properties from the core and the shell material.

The silica used as a core in this work is the silica-germania VAD, synthesized by the Vapor-phase Axial Deposition (VAD) technique, which has been given by the PhD. Carlos K. Suzuki from FEM-UNICAMP.

The luminescent properties of the Eu³⁺ ion in the SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ material, has been studied to get some information about the environment around this ion during the heat treatment process. The emission spectra of the samples presented the main Eu³⁺ characteristics ⁵D₀→⁷F_J (J= 0,1,2,3, 4) bands. The degradation of the polymeric shell which involves the Eu³⁺ ions degradation occurs as the temperature increases, causing structural changes around this ion. With its degradation, the Eu³⁺ ion is incorporated to the silica-germania matrix. The interaction between this ion and the matrix is through Ge-O-Eu linkages, which suppress the Eu³⁺ luminescence. The same luminescence behavior is observed for the SiO₂@Eu₂O₃ and SiO₂@Eu₂O₃ spherical samples heat treat in the same temperatures.

The lifetime curves for these materials when they are excited in its respective maximum of emission and excitation, present a mono-exponential feature and the values are higher than Eu₂O₃ pure. This material presented some novel optical properties, which makes it in a potential candidate to be used in a photonic area.

Sumário

1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1- Luminescência.....	1
a) Terras Raras.....	2
b) Propriedades Espectroscópicas.....	4
c) Tempo de vida.....	6
1.1.1- Materiais de morfologia “core-shell”.....	7
1.1.1.1- Sílica-germânia.....	12
1.1.1.1.1- Método dos Precursores Poliméricos.....	17
2- OBJETIVOS.....	20
3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
3.1- Preparação da Resina Polimérica.....	21
3.1.1- Encapsulamento.....	21
a) Preparação de uma amostra com concentração 0,1% de íons Eu^{3+}	21
b) Preparação de uma amostra com concentração 1,0% de íons Eu^{3+}	22
c) Preparação de uma amostra de Sílica FUMED contendo 1,0% de íons Eu^{3+}	22
d) Preparação da Sílica Esférica.....	22
e) Preparação de uma amostra com concentração 0,1% de íons Eu^{3+}	23
4- Caracterização.....	24
4.1- Difractometria de Raio X (DRX).....	24
4.1.1- Microscopia Eletrônica: Transmissão de alta resolução (HRTEM), Varredura (MEV), Microanálise por Energia Dispersiva de raio X.....	24
4.1.1.1- Análises Térmicas.....	25
4.1.1.1.1- Estudo Fotofísico.....	25
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1- Difractometria de Raio X.....	26
5.1.1- Microscopia Eletrônica: Transmissão de alta resolução, Varredura, Microanálise por energia dispersiva de raio X.....	28
5.1.1.1- Análises Térmicas.....	33

5.1.1.1.1- Estudo Fotofísico.....	36
6- CONCLUSÕES.....	48
7- PERSPECTIVAS FUTURAS.....	50
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

Lista de Figuras

FIGURA 1.1- Esquema do nível de energia de um íon luminescente A.....	2
FIGURA 1.2- Representação dos níveis de energia dos íons Eu^{3+}	5
FIGURA 1.3 – Variedade de partículas “core-shell”	10
FIGURA 1.4 – Esquema das reações de esterificação e complexação no Método dos Precursores Poliméricos.....	18
FIGURA 5.1 – Difratoograma da $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ VAD e da amostras encapsuladas.....	27
FIGURA 5.2 - TEM/HRTEM da matriz de $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ e da amostra encapsulada aquecida a 1000°C / 2 horas.....	29
FIGURA 5.3- Micrografia Eletrônica de Varredura das amostras de SiO_2 esférica e $\text{SiO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$ esférica.....	30
FIGURA 5.4- Histograma representando o tamanho médio das partículas de sílica Stöber.....	31
FIGURA 5.5- Micrografias das amostras de sílica FUMED comercial antes do encapsulamento e da $\text{SiO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$ aquecida a 500°C	32
FIGURA 5.6 - Curvas (a) TGA e (b) DTA da amostra de $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$ aquecida a 100°C	34
FIGURA 5.7 - Curva (a) TGA e (b) DTA da amostra $\text{SiO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$ aquecida a 100°C	35
FIGURA 5.8 - Curva (a) TGA e (b) DTA da amostra $\text{SiO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$ esférica aquecida a 100°C	36
FIGURA 5.9 - Espectro de excitação do íon Eu^{3+} no material $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$. $\lambda_{\text{em}}=616\text{nm}$, à temperatura ambiente.....	37
FIGURA 5.10 - Espectro de excitação do íon Eu^{3+} para a amostra de $\text{SiO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$ aquecida a 100°C , $\lambda_{\text{em}}= 612\text{nm}$	38
FIGURA 5.11 - Espectro de excitação da amostra de $\text{SiO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$ esférica aquecida a 100°C . $\lambda_{\text{em}}= 616 \text{ nm}$	39
FIGURA 5.12 - Espectro de excitação do Eu_2O_3 . $\lambda_{\text{em}}= 616 \text{ nm}$	39
FIGURA 5.13 - Espectro de emissão do Eu_2O_3 . $\lambda_{\text{exc}}= 394 \text{ nm}$	40

FIGURA 5.14 - Espectros de emissão das amostras de $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$, excitado a 394 nm, a temperatura ambiente.....	41
FIGURA 5.15 - Espectros de emissão das amostras de $\text{SiO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\lambda_{\text{exc}} = 393\text{nm}$	43
FIGURA 5.16- Espectro de emissão das amostras de $\text{SiO}_2@\text{Eu}_2\text{O}_3$ esférica. $\lambda_{\text{exc}} = 394\text{nm}$	44

Lista de Tabelas

TABELA 1. Análise de EDX para a amostra de SiO ₂ -GeO ₂ antes do encapsulamento.....	33
TABELA 2. Análise de EDX para a SiO ₂ FUMED.....	33
TABELA 3. Tempos de vida da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺ para as amostras de SiO ₂ -GeO ₂ @Eu ₂ O ₃ aquecidas a 100, 300, 400, 500, 800 e 1000 °C.....	45
TABELA 4. Tempos de vida da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺ para as amostras de SiO ₂ @Eu ₂ O ₃ aquecidas a 100, 300 e 500°C.....	46
TABELA 5. Tempos de vida da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺ para as amostras de SiO ₂ @Eu ₂ O ₃ esférica aquecidas a 100, 300, 400, 500, 800 e 1000°C.....	47

1- INTRODUÇÃO

1.1- Luminescência

Constantemente nos deparamos com materiais luminescentes, nas telas de nossos televisores e computadores ou quando vamos fazer algum exame de raio-X .

A primeira observação de materiais luminescentes inorgânicos foi no século XVI, quando Nicolas Monardes observou uma tinta azul mantida em um recipiente feito de um tipo especial de madeira. Após 300 anos Stokes, em 1852, fez o primeiro experimento sobre fluorescência que introduziu o conceito de emissão de luz e onde os princípios de espectroscopia foram formulados e subseqüentemente utilizados como ferramenta analítica¹.

Um material luminescente é aquele que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética além da radiação térmica. Esta radiação é emitida principalmente na região do visível, mas também podem ser observadas em outras regiões espectrais como do ultravioleta e do infravermelho².

Alguns materiais como Óxido de Ytrio dopado com Érbio³ (Y₂O₃:Er³⁺) e Vanadato de Ytrio dopado com Európio⁴ (YVO₄:Eu³⁺), podem ser utilizados como exemplo. Nestes materiais o Y₂O₃ e o YVO₄ são as matrizes hospedeiras e os íons ativadores são o Er³⁺ e o Eu³⁺.

O processo de luminescência pode ser observado na Figura 1.1, onde a radiação de excitação é absorvida pelo íon ativador, levando-o ao estado excitado. Ao retornar para o estado fundamental este emite radiação eletromagnética (processo radiativo). No entanto, existe um processo competidor (processo não-radiativo), no qual a energia é perdida na forma de vibrações².

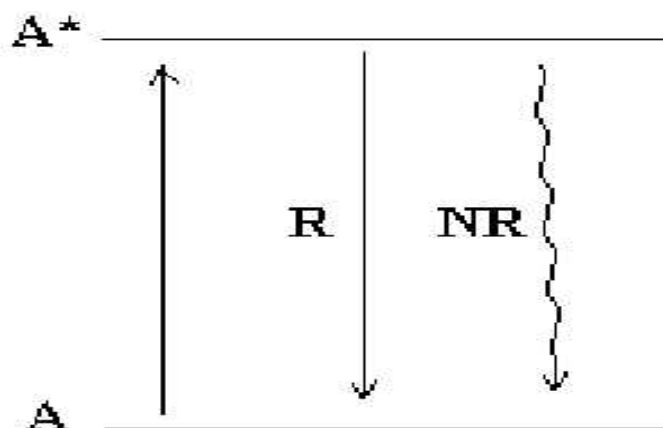


FIGURA 1.1- Esquema do nível de energia de um íon luminescente A. O asterisco indica o estado excitado, R o retorno radiativo e NR o retorno não radiativo para o estado fundamental².

Em muitos materiais luminescentes a radiação de excitação não é absorvida pelo íon ativador. Quando isto ocorre, um outro íon é adicionado à matriz hospedeira. Este íon pode absorver a energia de excitação e transferi-la para o ativador, sendo denominado sensibilizador².

Na preparação de nanocristais de Gd₂(MoO₄)₃ dopados com Hólmio (Ho) e Túlio (Tm), o íon Ytérbio(Yb³⁺) pode ser utilizado como sensibilizador, aumentando a intensidade da luminescência característica dos mesmos⁵.

a) Terras Raras

A série dos lantanídeos compreende aos 14 elementos que seguem o Lantânio^{6,7}.

A expressão Terras Raras é imprópria para designar estes elementos, principalmente porque eles só receberam esta denominação por serem inicialmente conhecidos na forma de seus óxidos, ou “terras”. Além da expressão “terra” não ser apropriada, as expressões “raras” também não estão de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes que muitos elementos (com exceção do Promécio que não ocorre na natureza)⁷.

O primeiro elemento de Terra Rara a ser descoberto foi o Cério (Ce), em 1751, por Cronstedt, a partir da Cerita. Porém, existem controvérsias quanto a este fato, e atribui-se o ano de 1787 como início da história destes elementos, quando Carl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita (também conhecido por Gadolinita) em uma pequena vila em Ytterby, próxima a Estocolmo. Em 1907, praticamente todas as terras raras já eram conhecidas.

As características específicas das terras raras derivam de sua configuração eletrônica, [Xe]4fⁿ5d¹6s² (0<n<14). Eles apresentam três elétrons externos e ao longo da série ocorre o preenchimento dos orbitais 4f, promovendo uma diminuição gradativa nos raios atômicos e iônicos (contração lantanídica)⁸.

Os íons lantanídicos são em sua maioria trivalentes com raios de aproximadamente 1Å. O estado de oxidação (+II), embora notado para todos os haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à sua fácil oxidação ao estado (+III). O Ce é o único lantanídeo suficientemente estável em solução aquosa no estado de oxidação (+IV)⁷.

Os lantanídeos são classificados por Pearson como ácidos duros, e por isso coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente aquelas contendo O, N e S como átomos doadores. Os números de coordenação em complexos podem variar de 6 a 12.

Os íons lantanídeos são quelados com ligantes orgânicos, que possuem bandas de absorção intensas. A luminescência originada pelo metal vem da transferência de energia intramolecular do estado excitado do ligante para o nível emissor do íon lantanídeo. Este efeito é designado como “Efeito Antena”⁹. Os complexos de terras raras são de grande interesse em diversas áreas da ciência e da tecnologia, e suas aplicações serão descritas no decorrer do capítulo.

b) Propriedades Espectroscópicas

As propriedades luminescentes dos íons de terras raras se originam das transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f-4f, localizadas no íon metálico. Como este orbital é blindado pelos orbitais preenchidos 5s² e 5p⁶, suas propriedades espectrais serão minimamente perturbadas por um campo externo gerado pelos ligantes.

Devido a ausência significativa de efeitos do campo cristalino, seus espectros exibirão bandas com pouco alargamento vibracional e também estes poderão ser interpretados a partir dos níveis espectroscópicos do íon livre. As bandas de absorção também aparecerão em comprimentos de onda característicos, ao contrário do que se observa nos espectros dos metais de transição. Estas transições geralmente aparecem nos comprimentos de onda que vão desde o infravermelho até o ultravioleta^{6,10}.

As transições 4f são proibidas pela regra de seleção de paridade ou Laporte, visto que quando os íons de terras raras se encontram em um ambiente centrossimétrico, a paridade das funções de onda dos orbitais envolvidos deve mudar no decorrer das transições eletrônicas, o que não ocorre durante as transições eletrônicas entre orbitais 4f. Algumas destas transições também são proibidas pela regra de seleção do spin, onde as transições ocorrem entre estados de multiplicidades diferentes. O relaxamento destas proibições se dá devido ao acoplamento spin-órbita e pela ação do campo cristalino, que permitem que as transições observadas no espectro ocorram por um mecanismo de dipolo-elétrico forçado (relaxação da regra de Laporte) visto que não existem estados energéticos puros¹¹.

A intensidade das transições eletrônicas entre os estados excitados e o fundamental depende diretamente dos mecanismos envolvidos nestas transições, que podem ser basicamente de dois tipos: dipolo-magnético e dipolo-elétrico. A intensidade das transições que possuem um caráter de dipolo-magnético, não depende do ambiente ao redor do íon de terra rara, no entanto, as transições que possuem um caráter de dipolo-elétrico, possuem intensidade que depende do ambiente ao redor do íon.

As transições do Európio (Eu³⁺) ocorrem na região do vermelho do espectro eletromagnético². As bandas aparecem de acordo com as probabilidades de linhas de emissão, apresentadas na Figura 1.2, e são referentes à emissão da radiação do nível ⁵D₀ para os níveis ⁷F_J (J=0,1,2,3,4,5,6) da configuração 4f⁶ deste íon¹².

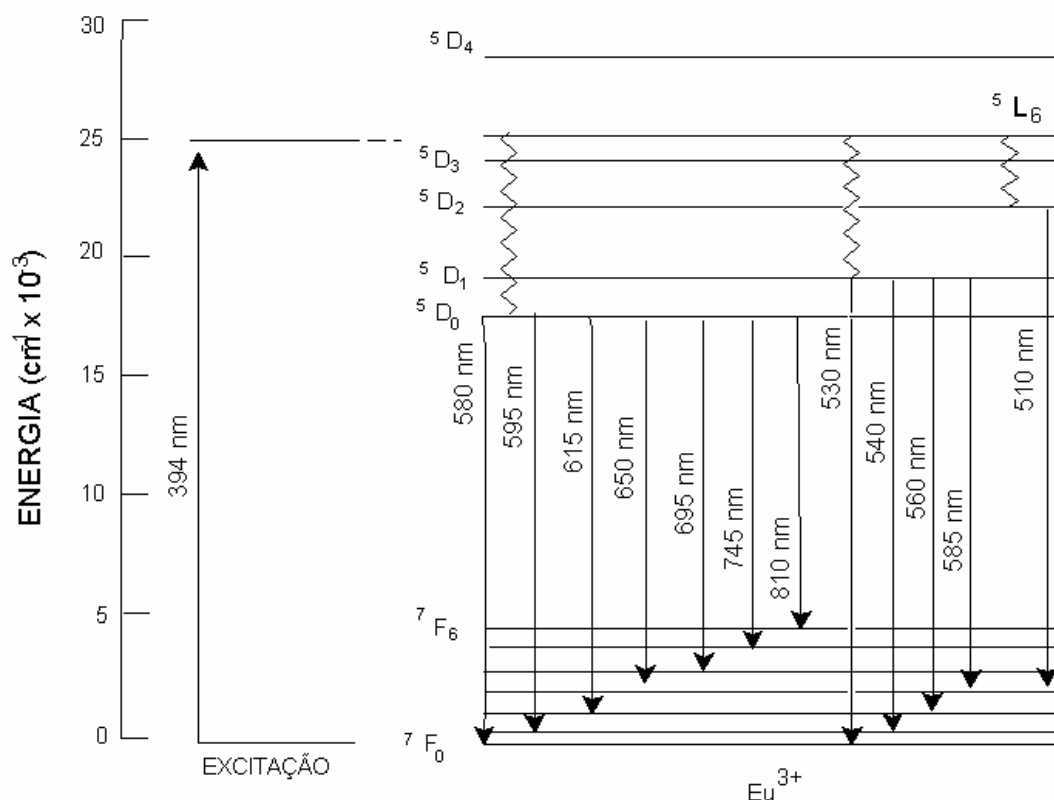


FIGURA 1.2 - Representação dos níveis de energia dos íons Eu³⁺.

Uma das transições importantes que aparecem no espectro, é a ⁵D₀→⁷F₀, em 580nm, que indica se este íon ocupa sítio de simetria C_{nv}, C_n ou C_s. Através desta transição podemos obter a informação da quantidade de centros emissores na região espectral referentes aos desdobramentos que esta banda apresentar¹³.

A transição ⁵D₀→⁷F₁ possui um caráter de dipolo-magnético e está presente no espectro em 590nm. Assim, quando esta transição predomina no espectro, é um indicativo de que os íons Eu³⁺ ocupam sítios com caráter centrossimétrico. Ela também

pode ser utilizada como padrão interno no cálculo da intensidade relativa das demais bandas do espectro.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612nm) do íon Eu³⁺ é permitida por um mecanismo de dipolo-elétrico forçado. Esta transição também é muito sensível ao ambiente em que este íon se encontra, e devido a isto ela é denominada de hipersensível.

A extinção da luminescência ocorre quando processos de relaxação não-radiativos competem com o processo de emissão da radiação. Este é um dos problemas de se trabalhar com soluções aquosas, devido a transferência de energia para os harmônicos vibrônicos das moléculas de O-H. Entretanto, podem ser utilizados ligantes, como os criptatos, capazes de excluir a água da esfera de coordenação do lantanídeo, e gerar condições propícias à ocorrência da luminescência¹⁴.

Todas estas características têm possibilitado o uso dos íons de terras raras na fabricação de lasers, lâmpadas luminescentes e tubos de raios catódicos para televisores¹⁵.

c) Tempo de Vida¹⁴

Quando um íon está no estado excitado, este pode relaxar por dois tipos de mecanismos, radiativo ou não-radiativo. O tempo de vida dos estados excitados pode ser obtido através de medidas experimentais, pela curva de decaimento da intensidade da emissão em função do tempo depois de cessada a excitação. A equação (1) representa esta curva de decaimento.

$$I_{(t)} = I_0 e^{-t/\tau} \quad (1)$$

Onde $I_{(t)}$ é a intensidade da emissão num determinado tempo, t , I_0 é a intensidade inicial da emissão e τ é o tempo de vida da emissão.

1.1.1 - Materiais de morfologia “core-shell”

Nos complexos, os íons de terras raras são principalmente utilizados como sondas espectroscópicas em ressonância magnética, sensores luminescentes, e no estudo de biomoléculas e suas funções⁷.

A utilização dos complexos de terras raras é limitada, devido a sua baixa estabilidade térmica. Assim, cresceu-se o interesse nas propriedades ópticas de complexos incorporados em matrizes de sílica derivadas do método sol-gel, denominados de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, visando a obtenção de materiais mais resistentes termicamente^{16,17}.

WANG *et al.*⁹, utilizaram os ligantes ácido nicotínico e picolínico como grupos funcionalizadores em 3-aminopropiltrióxido de silício, na síntese de um correspondente sistema orgânico-inorgânico, onde os íons Tb³⁺ foram introduzidos a matriz de sílica, após processos de hidrólise e condensação do tetraetilortosilicato (TEOS). No estudo das propriedades luminescentes destes materiais, foi observado que ocorre transferência de energia dos ligantes orgânicos para os íons Tb³⁺. Este fenômeno também foi observado em materiais híbridos sintetizados pelo mesmo método utilizado por Wang, onde os complexos formados entre os íons Eu³⁺ e Tb³⁺ e o ligante bipyridina foram ancorados em sílica. Até complexos formados entre os íons lantanídeos e criptatos já foram incorporados em sílica, pelo método sol-gel¹⁸.

O método sol-gel é o mais utilizado para síntese destes materiais por oferecer um maior controle da microestrutura dos mesmos. Nos últimos anos vem crescendo o uso do európio como sonda estrutural, e sua utilização se detém no aumento do rendimento quântico de emissão de complexos e de materiais híbridos, por estes materiais se mostrarem úteis em diferentes campos tecnológicos, como na eletroquímica, biologia, mecânica, cerâmica, fotônica¹⁹.

A necessidade de materiais funcionais têm estimulado pesquisas para a obtenção de materiais com propriedades específicas de interesse científico e tecnológico. Partículas “core-shell” constituem uma nova classe de nanocompósitos. Eles consistem de um núcleo (core) que é revestido por uma camada (shell) em escala

nanométrica, onde ambos podem ser compostos por polímeros, sólidos inorgânicos, metais, e biomoléculas. Na literatura, geralmente são representados por core@shell²⁰⁻²².

O estudo destes materiais começou com a possibilidade de se combinar propriedades magnéticas, ópticas, elétricas, mecânicas e catalíticas dos componentes do núcleo e da nanocamada para se produzir materiais com propriedades específicas e que podem ser modificadas variando-se seus componentes ou a razão dos mesmos⁴.

Desde a década de 50, materiais luminescentes vêm sendo sintetizados por diferentes métodos. A demanda por alta resolução, brilho e eficiência para tubo de raios catódicos e outros dispositivos ópticos, incentivou as pesquisas por novos materiais luminescentes. Nesta busca, podemos citar a incorporação do íon Eu³⁺ a várias matrizes²³, tais como o Y₂O₃, YVO₄, La(BO₃)₃, ou YNbO₄, e com isso começou o estudo de se controlar e aumentar as propriedades luminescentes destes materiais, através do entendimento da interação do íon de terra rara com a matriz²⁴.

A sílica faz parte de uma classe de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com aplicações em diversas áreas. A sua principal propriedade está relacionada com a sua superfície, que possui um grande interesse em estudos de absorção de íons e moléculas. Estas sílicas podem ser utilizadas para a imobilização de íons e compostos de terras raras²⁵.

Estes íons podem revestir partículas de sílica, formando um material luminescente "core-shell" de tamanho controlado pela partícula de sílica. Com o objetivo de se aumentar a densidade de empacotamento, diminuindo o espalhamento da luz, aumentando assim a atividade luminescente do material, bem como, a sua definição^{4,26}.

A obtenção de partículas de sílica esféricas e monodispersas foi descrita por STÖBER *et al.*²⁷, cujo método de síntese se baseia na hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio alcoólico catalisado por amônia. A hidrólise pode ser efetuada também utilizando um ácido como catalisador, contudo, geralmente a base é mais utilizada. A hidrólise de alcóxidosilano ocorre através de um mecanismo nucleofílico. Sob condições básicas, a água dissocia-se para produzir grupos hidroxilas, OH⁻, em uma etapa rápida, e em seguida, estes ânions atacam o átomo de silício, substituindo os grupos alcóxidos (OR⁻). Uma vez que um dos grupos alcóxidos é hidrolisado, os

outros também são, para a formação do Si(OH)₄. A segunda etapa desta reação é a condensação do Si(OH)₄, resultando na formação das partículas esféricas de sílica. A hidrólise e a condensação de um alcóxidosilano são representadas pelas reações (1) e (2) abaixo ²⁸:



A excelente monodispersão das esferas de sílica torna o método Stöber amplamente estudado neste tipo de sistema. Neste método, é necessário um controle preciso das condições de reação (temperatura, pH, concentração dos reagentes e homogeneização), de forma que os núcleos sejam formados muito rapidamente e possam então crescer uniformemente. A sílica obtida por este método apresenta estrutura reticulada no seu interior com ligações Si-O-Si e grupos silanóis Si-OH em sua superfície²⁹.

Os materiais luminescentes encapsulados com sílica despertam tanto interesses, pois além de suas propriedades luminescentes, eles são mais baratos que os seus precursores óxidos, visto que a sílica é bem mais barata que a maioria dos materiais luminescentes contendo elementos de terras raras como ativadores ou como componentes da matriz ³⁰.

YU *et al.*⁴, sintetizaram partículas de sílica encapsuladas com o luminóforo YVO₄:Eu³⁺ pelo método Pechini. Neste trabalho, foi realizado um estudo das propriedades luminescentes dos materiais obtidos e como estas podem ser modificadas por alguns parâmetros durante o processo de síntese. Através dos resultados obtidos foi verificado que o aumento da cristalinidade da camada com a temperatura de aquecimento, levou a um aumento da intensidade de radiação eletromagnética emitida pelo material. Um outro fator importante que também aumentou a intensidade da fotoluminescência do material foi a quantidade de camadas.

Além do Método Pechini, vários outros métodos foram utilizados para se preparar estes materiais, tais como polimerização intramolecular, método da micela inversa, técnica layer by layer, auto-construção direcionada por "template", método

sonoquímico, entre outros^{4,26} Atualmente, há outros métodos sendo desenvolvidos como a técnica de spray pirólise e precipitação por fluxo, mas as partículas obtidas ainda não eram idealmente de morfologia esférica e o grau de cobertura da superfície era muito baixo, assim o encapsulamento não era tão uniforme.

Segundo KALELE e colaboradores²¹ há uma variedade de partículas "core-shell" que podem ser sintetizadas por estes métodos, e estas podem ser visualizadas na Figura 1.3

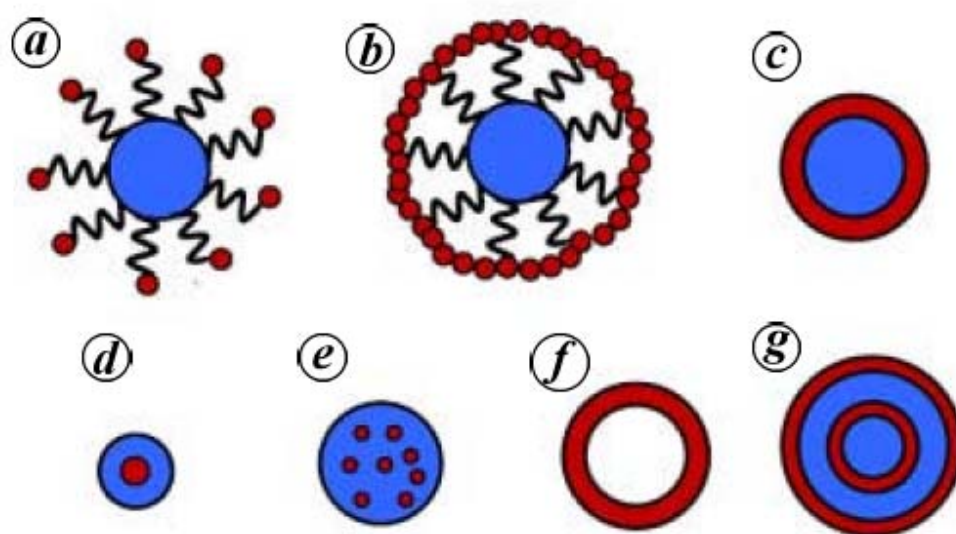


FIGURA 1.3 – Variedade de partículas "core-shell"

A superfície das partículas do núcleo pode ser modificada através da ancoragem de moléculas funcionais na superfície do núcleo, como representado na Figura 1.3 (a) ou através do crescimento de uma camada completa ao seu redor (Figura 1.3 (b)). Em alguns casos, uma camada suave pode ser depositada diretamente na superfície do núcleo pelo método de co-precipitação (Figura 1.3 (c)). Quando as partículas do núcleo são pequenas, como, por exemplo, partículas de ouro ou prata, estas podem ser uniformemente encapsuladas com sílica (Figura 1.3 (d)). Uma certa quantidade de partículas coloidais podem ser encapsuladas dentro de uma única partícula (Figura 1.3 (e)) ou também ser removida por calcinação ou dissolução em um solvente apropriado, para a formação de um material core-shell "oco", como

representado na Figura 1.3 (f). Camadas concêntricas também podem crescer sob o núcleo para formar uma estrutura com multicamadas (Figura 1.3 (g)).

Neste trabalho, o material core-shell que será sintetizado terá a estrutura da Figura 1.3 (c), onde a camada será um material luminescente, e o núcleo será composto de sílica. O processo sol-gel é o mais utilizado na preparação destes materiais, pois os reagentes podem ser misturados homogeneamente à nível molecular e em solução. Vários materiais luminescentes encapsulados com sílica já foram sintetizados por esta técnica, como será descrito nos parágrafos seguintes³⁰.

Camadas do luminóforo de CaMoO₄:Tb³⁺ foram depositadas em partículas SiO₂, resultando no material SiO₂@CaMoO₄:Eu³⁺. Neste trabalho³¹ foi observado que as estruturas "core-shell" formadas apresentavam uma distribuição uniforme e muito semelhante ao das partículas de sílica pura, indicando que realmente o material luminescente foi depositado na superfície da sílica. No estudo de suas propriedades luminescentes foi verificado uma forte emissão verde dominada pela transição ⁵D₄→⁷F₅ (544 nm), característica do íon Tb³⁺.

JIA *et al.*³², encapsularam sílica com o luminóforo CaWO₄: Eu³⁺/Tb³⁺. Através do estudo de suas propriedades luminescentes, o material SiO₂@CaWO₄: Eu³⁺ apresentou uma forte emissão em 614 nm, referente à transição ⁵D₀→⁷F₂ característica do íon Eu³⁺ e o material SiO₂@CaWO₄: Tb³⁺ apresentou uma forte emissão em 544 nm, referente a transição ⁵D₄→⁷F₅ característica do íon Tb³⁺. Nestes estudos, também pôde-se observar a ocorrência do fenômeno de transferência de energia do grupo WO₄⁻² presente na camada para o íons de terras raras. E esta transferência de energia foi muito mais eficiente do grupo WO₄⁻² para o íon Tb³⁺ do que para o íon Eu³⁺.

Em trabalhos anteriores com nanopartículas de Y₂O₃:Eu³⁺, foi verificado que estas, quando encapsuladas com um filme de sílica ou alumina, podem aumentar a intensidade da luminescência emitida e que a nanocamada de sílica pode reduzir sua degradação em suspensões aquosas. Deste modo, LIU *et al.*³³ sintetizaram nanopartículas de Y₂O₃:Eu³⁺ encapsuladas com sílica através do método sol-gel à temperatura ambiente. Neste trabalho, foi observado que realmente o material encapsulado apresentou uma maior intensidade da luminescência devido à nanocamada de sílica diminuir os defeitos na superfície das nanopartículas de Y₂O₃:Eu³⁺.

Materiais heteronanoestruturados com morfologia “core-shell” também vêm sendo desenvolvidos, devido às facilidades de se controlar e de se combinar as propriedades dos materiais que o constituem para, deste modo, promover propriedades funcionais que podem ser expandidas para várias áreas³⁴.

Neste sentido, uma camada de sílica foi depositada sobre o material Y₂O₃:Eu³⁺ pelo método Stöber e, logo em seguida, uma camada do YVO₄:Eu³⁺ foi depositada sobre o Y₂O₃:Eu³⁺@SiO₂ pelo método sol-gel, resultando no material Y₂O₃:Eu³⁺@SiO₂@YVO₄:Eu³⁺. Através de suas propriedades luminescentes foi observado que este possuía dois centros emissores, podendo assim absorver energia em uma ampla faixa de comprimento de onda. Estes materiais ainda precisam ser melhor explorados, mas tudo indica que a sua utilização em testes biológicos vai crescer ainda mais nos próximos anos.

Neste trabalho, será utilizada para o encapsulamento de terras raras a sílica-germânia, sintetizada pelo Método de Deposição por Fase de Vapor (VAD)³⁵. Uma camada de óxido de európio, Eu₂O₃, será depositada na superfície desta sílica, através de um método sol-gel modificado³⁶ resultando no material SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃. Este será caracterizado pelas técnicas de Difractometria de raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raio X (EDX) e por Análises Termogravimétricas (TGA/DTA). As propriedades fotofísicas do material serão estudadas para se obter informações a respeito do ambiente ao redor do íon de terra rara durante o tratamento térmico e estas serão investigadas através dos espectros de excitação, emissão e por medidas do tempo de vida do íon Eu³⁺.

1.1.1.1- Sílica-Germânia

A necessidade para se inovar dispositivos ópticos e circuitos integrados tem aumentado a escolha por diversos tipos de materiais ópticos.

A sílica e seus derivados vítreos são candidatos em potencial, por possuírem algumas vantagens em sua utilização, tais como: (1) transparência em uma grande

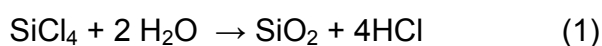
faixa de comprimento de onda; (2) são fáceis de serem fabricadas; (3) são compatíveis para conexão em cabos de transmissão³⁷.

Neste trabalho as partículas de sílica-germânia VAD, fornecidas pelo Prof. Dr. Carlos K. Suzuki da FEM-UNICAMP, serão revestidas com uma camada de Eu₂O₃.

Esta sílica é muito utilizada como "core" em fibras ópticas, e para que uma fibra funcione como um guia de luz³⁸ é necessário que o índice de refração do núcleo, core, seja diferente ao da casca, para que o fenômeno de reflexão total aprisione as ondas eletromagnéticas no interior no seu interior. O perfil ideal de índice de refração no núcleo é, então, alcançado através da sua dopagem durante o processo de fabricação da preforma, com compostos como GeO₂, P₂O₃, TiO₂, B₂O₃, F e Al₂O₃, sendo o mais utilizado o GeO₂.

Há vários métodos utilizados para se produzir fibras ópticas, dentre eles destaca-se o Processo de Deposição por fase de vapor (VAD), que foi empregado na preparação da SiO₂-GeO₂ utilizada pelo nosso grupo³⁵.

O processo VAD é atualmente considerado um dos mais avançados para a deposição de preformas de fibra óptica. Ele pode ser dividido em três etapas: (i) deposição, (ii) desidratação e (iii) consolidação da preforma³⁹. No processo de deposição, a sílica-germânia porosa ("soot"), é depositada na forma de finas partículas em um alvo de sílica que sofre movimentos de rotação e translação, de acordo com o crescimento da preforma. O SiO₂ e o GeO₂ são sintetizados a partir da hidrólise dos cloretos de silício (SiCl₄) e germânio (GeCl₄) em uma chama de H₂/O₂, onde partículas finas de óxidos são formadas de acordo com as reações (1) e (2) relacionadas a seguir⁴⁰.



Os cloretos metálicos são injetados no processo através de um maçarico, por um gás de arraste (O₂). O H₂ e o O₂ são também alternadamente bombeados através dele. Um gás inerte (N₂) é intercalado com os vapores dos haletos e O₂ e H₂. Os gases de arraste e inertes controlam a temperatura de deposição na superfície do alvo⁴¹.

Após a deposição da preforma, o "soot" é submetido a um processo de desidratação, para a remoção de impurezas, principalmente grupos hidroxila (OH⁻), que são prejudiciais à fibra, por causar absorção óptica no material final³⁹. A desidratação é realizada utilizando-se agentes de desidratação como o SOCl₂ e o Cl₂.

A última etapa do processo consiste na consolidação da preforma, realizado em um forno elétrico, com atmosfera controlada. Neste processo, a preforma porosa é transformada em um material com alto grau de transparência. Os processos de desidratação e consolidação podem ser realizados simultaneamente. Os gases provenientes do processo, altamente ácidos, são exauridos e neutralizados por um lavador de gases, para não causar impactos ao ambiente.

No processo VAD, existe um conjunto de parâmetros fundamentais a serem definidos e controlados para a obtenção da preforma porosa, tais como temperatura da superfície de deposição, geometria do maçarico, vazão H₂/O₂, velocidade dos gases de exaustão, velocidade de translação do alvo, taxa de fornecimento de SiCl₄, distância entre o maçarico e o alvo e velocidade de rotação do alvo³⁸.

Além da sua utilização como fibra óptica, uma outra aplicação da sílica-germânia é em dispositivos para óptica não-linear, pelo fato deste material, quando foto-induzido, levar a propriedades como espalhamento de Bragg e Geração de Segundo Harmônico (SHG), podendo ser utilizada em chaveamento eletro-óptico, ampliação e oscilação paramétrica, moduladores eletro-ópticos e conversores de frequência.

Na SiO₂-GeO₂ estes fenômenos estão ligados à presença de centros deficientes de oxigênio no átomo de germânio (GODC). Desta forma, muitos trabalhos foram desenvolvidos para se aumentar a resposta não-linear destes materiais pelo aumento da concentração de defeitos^{35,38,42}. O aparecimento da SHG foi investigado na sílica-germânia VAD por FUGIWARA *et al.*⁴³, em 1997, através da irradiação de luz com laser UV, sob alta voltagem. Com a sua descoberta, aumentou-se o interesse deste material em sistemas ópticos com grande eficiência de SHG em uma ampla faixa de comprimento de onda.

JINHAI *et al.*⁴⁴ estudou a dependência das não-linearidades com a composição da sílica-germânia. Neste trabalho, foi verificado que a SHG pode estar associada diretamente aos defeitos existentes no material e não à sua composição.

No caso do processo VAD, os parâmetros de processo podem induzir a diferentes quantidades de (GODC) e, então, diferentes respostas de não-linearidade, que normalmente aparecem em vidros com a mesma concentração de GeO₂.

Segundo SUZUKI *et al.*⁴², nesta técnica o fator que diretamente afeta a concentração destes defeitos é a razão H₂/O₂. Através dos resultados obtidos em seus trabalhos, foi verificado que, quando esta razão aumenta, a pressão parcial dos gases aumenta, criando uma condição redutiva no maçarico que favorece a deposição de GeO na preforma.

A sílica-germânia possui também uma alta foto-sensibilidade, e a presença do GeO₂ as tornam sensíveis à radiação, podendo ter seu índice de refração mudado pelo espalhamento Bragg. Este fenômeno está ligado também aos GODC induzidos no processo de fabricação da sílica. Devido a estes defeitos, haverá uma intensa atividade óptica no UV e UV próximo, podendo ser visualizadas bandas de absorção em 5,1; 6,5 e 7.3 eV e duas bandas fotoluminescentes em 4,3 eV e 3,1 eV⁴⁵.

Apesar de alguns trabalhos já confirmarem que a presença do germânio neste material causa variações permanentes e foto-induzidas no índice de refração, a origem microscópica deste fenômeno é ainda muito pouco entendida.

Através do Método da Dinâmica Molecular (MD), BERNARD *et al.*⁴⁶, tentou obter informações a respeito das propriedades estruturais do material SiO₂-GeO₂:Eu³⁺. Neste trabalho, foi observado que este sistema binário é composto de SiO₄ e GeO₄ homogeneamente distribuídos na matriz, através de ligações Si-O-Ge. No entanto, a distribuição destas ligações e a sua correlação no controle de formações de defeitos não foram confirmadas pelas técnicas de caracterização utilizadas pelo grupo.

Contudo, um trabalho mais recente publicado por MAJÉRIUS *et al.*⁴⁷ confirmou a estrutura da sílica-germânia observada pelo grupo de BERNARD⁴⁶ por técnicas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e espectroscopia RAMAN. Através destas técnicas, o grupo verificou que há regiões ricas e pobres de SiO₄ e GeO₄ na matriz, e

que a mudança no ângulos das ligações Si-O-Si e Ge-O-Si pode explicar a formação de pares isolados de defeitos associados ao átomo de Ge.

A partir das informações obtidas nestes trabalhos pode-se compreender um pouco mais das propriedades foto-induzidas no material, possibilitando a modificação de suas propriedades ópticas.

A demanda por novos materiais ópticos funcionais e de baixo custo, também influenciou o desenvolvimento de projetos nesta área. A importância dos íons lantanídeos está relacionada com as particularidades de suas propriedades luminescentes, como tempos de vida longos e linhas finas de emissão. A inclusão de terras raras na sílica-germânia permite que estas transições f-f dos íons de terras raras, combinadas com as propriedades ópticas da sílica, origine um material apropriado para ser utilizado em dispositivos ópticos, tais como lasers e amplificadores^{48,49}.

O íon Er³⁺ é um dos mais estudados neste tipo de sistema, pois sua emissão em 1540 nm é uma janela de perda óptica baixa para as fibras ópticas. Para um aumento na atividade óptica, este íon pode dopar guias de onda, os quais possuem um comportamento similar ao da fibra. A luminescência deste íon é devido à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do primeiro estado excitado para o estado fundamental^{50,51}.

Outros íons de terra rara, como o Eu³⁺, o Nd³⁺ e o Pr³⁺, também podem ser incorporados nesta matriz. A sílica-germânia dopada com Pr³⁺, por exemplo, pode oferecer a possibilidade de se obter dispositivos ópticos com emissão na região do amarelo e do azul do espectro eletromagnético, e também possibilitar mecanismos de up-conversion, assim como a sílica dopada com Nd³⁺ que também possibilita este mecanismo. Os íons Eu³⁺ e o Pr³⁺ também podem ser utilizados como sondas espectroscópicas para um maior entendimento das propriedades ópticas destes materiais^{52,53}.

Em um trabalho publicado por PATRA⁵⁴, foi observado que a banda de emissão característica do íon Er³⁺ é mais intensa na sílica-germânia, que em sílica e alumina, e isto é decorrente de uma maior dispersão dos íons Er³⁺ nesta matriz. Este mesmo fenômeno também foi observado para a sílica-germânia dopada com Pr³⁺, mas não para a sílica-germânia dopada com Tb³⁺, onde a presença do GeO₂ suprime a luminescência deste íon, devido à transferência de sua energia para a matriz⁵⁵. Estes materiais possuem aplicações fotônicas, em lasers, dispositivos eletro-ópticos e

amplificadores. Todos estes trabalhos permitem uma maior entendimento a respeito das interações entre a matriz de sílica-germânia e os íons de terras raras.

1.1.1.1.1 - Método dos Precursores Poliméricos

O método sol-gel é uma técnica conhecida pelos químicos há mais de um século, e o seu sucesso se baseia na obtenção de novos materiais que podem desempenhar várias funções, tais como, materiais mesoporosos, e agentes seqüestrantes para metais, entre outros^{56,57}.

O método Pechini desenvolvido na década de 60³⁶ é um exemplo de método sol-gel, e foi inicialmente proposto para a preparação de titanatos e niobatos de chumbo e de alcalino terrosos para a obtenção de óxidos capacitores.

O processo consiste numa reação de esterificação entre ácidos α -hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico, que complexa com metais. Um polihidroxiálcool, como o etilenoglicol é utilizado para a polimerização dos complexos formados, gerando uma resina polimérica⁵⁸.

No entanto, inicialmente, nem todos os sais utilizados na síntese eram solúveis em etilenoglicol, o que levava a uma segregação de fases e conseqüentemente a formação de materiais polifásicos. As reações de polimerização e de complexação competiam entre si, o que também levava a segregação das fases⁵⁹.

O Método dos Precursores Poliméricos, foi desenvolvido e envolve a dissolução do ácido policarboxílico em água, onde os sais de metais são adicionados ao meio e, posteriormente, adiciona-se o etilenoglicol⁵⁸.

O ácido cítrico e o etilenoglicol constituem o par mais utilizado no Método dos Precursores Poliméricos. Neste método, os cátions metálicos, com exceção dos cátions monovalentes, formam complexos com o ácido cítrico, os quais podem ser estabilizados pela adição do etilenoglicol ao sistema, uma vez que este possui dois grupos (-OH) funcionais com fortes afinidades de complexação. As reações sucessivas de esterificação entre o citrato metálico e o etilenoglicol dão origem a resina polimérica⁵⁸.

As reações de esterificação e de polimerização do ácido dicarboxílico podem ser representadas na Figura 1.4 :

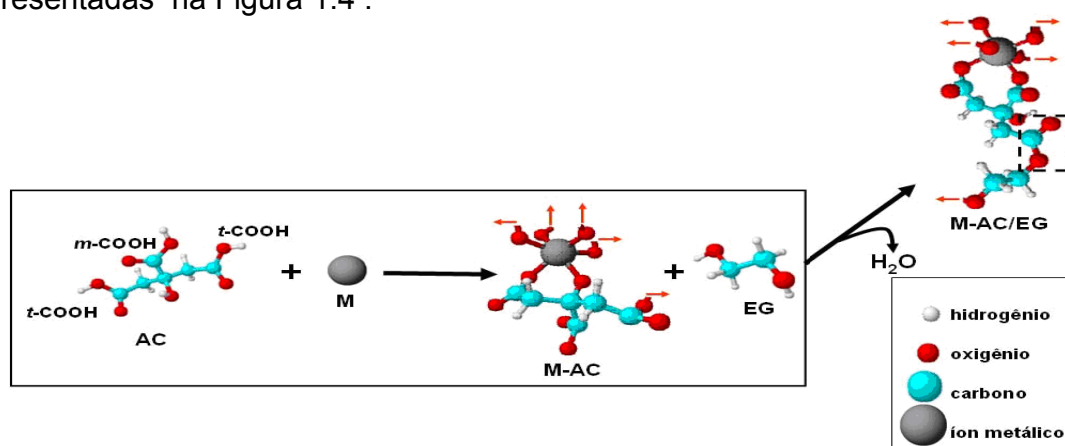


FIGURA 1.4 – Esquema das reações de esterificação e complexação no Método dos Precursores Poliméricos, AC = ácido cítrico, EG = etilenoglicol.

É importante salientar as vantagens e desvantagens deste método. As vantagens, além da versatilidade e simplicidade de processamento, consistem na:

- Homogeneidade química dos componentes em escala molecular
- Controle direto e preciso da estequiometria em sistemas mais complexos e em baixas temperaturas.
- Tamanho uniforme de partículas
- Baixo custo
- Baixo teor de impureza

Este método também apresenta algumas desvantagens, tais como a tendência à formação de aglomerados durante a calcinação da resina, e também a luminescência dos materiais sintetizados por este método poderá ser influenciada pela variação da quantidade de material orgânico presente à medida que se varia a temperatura de calcinação da amostra.

Este método tem sido muito estudado para a obtenção de materiais cerâmicos, luminóforos, lâmpadas fluorescentes, por ser de baixo custo, versátil e pelo fato dos materiais obtidos serem homogêneos, visto que a homogeneidade pode ser controlada através da mistura dos reagentes e de sua estequiometria.

2 - OBJETIVOS

Neste trabalho pretendemos obter a sílica-germânia VAD encapsulada com o óxido de európio, Eu₂O₃, SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃, com diferentes concentrações. Esta nanocamada será preparada pelo Método dos Precursores Poliméricos³⁶.

O estudo da cristalinidade, morfologia e do comportamento térmico dos materiais obtidos serão efetuados através das técnicas de Difractometria de Raio X (DRX), de Microscopia Eletrônica e de Análises Termogravimétricas (TGA/DTA), respectivamente.

A calcinação destes materiais será realizada para se avaliar as mudanças estruturais ocorridas com o aumento da temperatura. Estas mudanças também serão analisadas através do estudo das propriedades espectroscópicas do íon Eu³⁺. Este estudo será efetuado através dos espectros de emissão, excitação e através da determinação do tempo de vida das amostras. Os dados de fotoluminescência obtidos serão comparados com amostras, nas quais a sílica comercial FUMED e a Sílica Esférica, sintetizada pelo Método Stöber²⁷, foram recobertas com uma camada de Eu₂O₃ utilizando-se o Método dos Precursores Poliméricos, seguindo as mesmas condições nas quais as amostras contendo a sílica-germânia VAD foram encapsuladas.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- Preparação da Resina Polimérica

A resina utilizada para revestir as partículas das sílicas VAD, FUMED e esférica com uma camada de Eu₂O₃, foi sintetizada pelo Método dos Precursores Poliméricos³⁶. Para isto, utilizou-se uma solução aquosa de citrato de Eu³⁺, preparada a partir do nitrato de európio e ácido cítrico com razão ácido cítrico/metálico de 3:1 (mol%). Em seguida, o etilenoglicol foi adicionado à solução contendo o citrato metálico a uma razão em massa de etilenoglicol:ácido cítrico de 40:60, para promover uma reação de esterificação, que polimeriza o complexo formado, e após 48 horas de agitação sem aquecimento, a resina polimérica pode ser utilizada no encapsulamento.

3.1.1 – Encapsulamento

a) Preparação da amostra encapsulada com concentração 0,1% de íons Eu³⁺

Para encapsular a SiO₂-GeO₂ VAD com uma concentração 0,1% de Eu₂O₃, uma quantidade de 728,9 mg de SiO₂-GeO₂ foi adicionada a 25 mL de água destilada e levada ao aparelho ultrassônico por 5 minutos, para que houvesse a dispersão das partículas de sílica VAD. Enquanto, a dispersão era realizada, adicionou-se 0,15 mL, gota a gota, da resina preparada anteriormente. O sistema foi levado ao rotaevaporador, para que houvesse a evaporação do solvente, e a amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ fosse obtida. Este material foi aquecido a 100, 300, 400, 500, 800 e 1000 °C por 2 horas sob uma taxa de aquecimento de 5^oC/min em uma mufla EDGCON 3P.

b) Preparação da amostra encapsulada com concentração 1,0% de íons Eu³⁺

O encapsulamento foi realizado utilizando-se uma quantidade de 810 mg de SiO₂-GeO₂ foi adicionada a 25 mL de água destilada e levada ao aparelho ultrassônico por 5 minutos, para que houvesse a dispersão das partículas. Enquanto a dispersão era realizada, uma quantidade de 0,98 mL, gota a gota, da resina contendo o Eu³⁺ foi adicionada. Em seguida, este sistema foi levado ao rotaevaporador, para que houvesse a evaporação do solvente, e a amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ fosse obtida. Este material foi aquecido a 100, 300, 400, 500, 800 e 1000 °C por 2 horas sob uma taxa de aquecimento de 5⁰C/min em uma mufla EDGCON 3P.

c) Preparação da amostra de Sílica Fumed comercial contendo 1,0% de íons Eu³⁺

Para ser efetuado o encapsulamento, a um béquer foram adicionados 1,0150g de SiO₂ FUMED comercial (Aldrich, 99,8%) e 25 mL de água, que foi levado ao aparelho ultrassônico por 5 minutos, para que houvesse a dispersão das partículas de sílica FUMED. Enquanto a dispersão era realizada, adicionou-se 0,93 mL, gota a gota, da resina preparada. Em seguida, o solvente foi evaporado com o auxílio de um rotaevaporador para a obtenção das amostras de SiO₂@Eu₂O₃.

Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a temperaturas de 100, 300, 400, 500, 600, 800⁰C por 2 horas, numa velocidade de aquecimento de 5⁰C/min em uma mufla EDGCON 3P.

d) Preparação da Sílica Esférica

O Método Stöber²⁷, foi empregado na obtenção da sílica esférica, e consiste na hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) catalisada por amônia. Para isto, 20 mL de água destilada, 80 mL de etanol e 100 mL de amônia foram adicionados a um balão

volumétrico de 250 mL, permanecendo por alguns minutos sob agitação. Em seguida, foi adicionado 10 mL de TEOS e a solução resultante permaneceu sob agitação por 4 horas, com o balão hermeticamente fechado. Depois de terminada a reação, o balão foi levado ao rotaevaporador e o sólido obtido foi seco em uma estufa a 100°C durante 24 horas. Foram obtidos 2,0 g de sílica através deste procedimento.

e) Preparação da amostra de Sílica Esférica contendo 1,0% de íons Eu³⁺

Para ser efetuado o encapsulamento da sílica esférica, a um béquer foram adicionados 2,0 g da SiO₂ anteriormente preparada e 25mL de água destilada. Este sistema foi levado ao aparelho ultrassônico por 5 min, para que as partículas de sílica fossem dispersas. Enquanto a dispersão era realizada, adicionou-se 1,5 mL , gota a gota, da resina preparada. Em seguida, o solvente foi evaporado com o auxílio de um rotaevaporador para a obtenção da amostra de SiO₂@Eu₂O₃ esférica.

Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a temperaturas de 100, 300, 400, 500, 600, 800 e 1000°C por 2 horas, a uma velocidade de aquecimento de 5^oC/min em uma Mufla EDGCON 3P.

4- CARACTERIZAÇÃO

4.1- Difratometria de Raio X(DRX)

Para se estudar a cristalinidade da monocamada formada na superfície da sílica-germânia VAD, análises de difratometria de Raio X serão efetuadas em um Difratomômetro Rigaku 2500PC , utilizando-se uma radiação CuK α .

4.1.1 – Microscopia Eletrônica: Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) e Varredura (MEV), Microanálise por Energia Dispersiva de Raio X (EDX)

A morfologia da superfície e a microestrutura das amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ foram analisadas utilizando-se um microscópio Philips CM 200 operando a uma voltagem de aceleração de 200kV. As amostras de HRTEM foram preparadas dispersando-se os pós, formando suspensões que foram depositadas em suportes de cobre recobertos com carbono.

A morfologia das amostras encapsuladas de SiO₂@Eu₂O₃ e SiO₂@Eu₂O₃ esférica foram analisadas, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM), e as análises foram efetuadas em um Microscópio Eletrônico ZEISS DSM modelo 940 A, elétrons secundários (SE- "Secondary Electrons") com uma voltagem de aceleração de 20kV, corrente de 0,80 μ A e distância de trabalho entre 12 e 13 mm.

As amostras a serem analisadas foram preparadas, dispersando-se uma certa quantidade do material em acetona e, em seguida, despejando algumas gotas desta solução em um substrato de silício, com o auxílio de uma micropipeta. E, posteriormente, este foi recoberto com uma fina camada de ouro metálico.

Durante a realização das análises de HRTEM, as amostras obtidas foram submetidas a análises de EDX, para que pudesse ser identificada a porcentagem dos elementos químicos presentes nas amostras encapsuladas e nos materiais puros.

4.1.1.1 - Análises Térmicas

O comportamento térmico das amostras obtidas foi estudado a partir das curvas de TGA/ DTA utilizando-se o aparelho Netzsch–Thermische Analyse STA 409 cell, com uma rampa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de ar sintético. Este estudo foi realizado com o objetivo de obter informações a respeito das alterações provocadas pelo aquecimento nestes sistemas.

4.1.1.1.1 - Estudo Fotofísico

Os espectros de emissão e de excitação foram obtidos em um espectrofluorímetro JOBIN YVON SPEX TRIAX 550-FLUOROLOG III, com lâmpada de Xe 450W a temperatura ambiente. As medidas de tempo de vida foram efetuadas utilizando-se um espectrofotômetro modelo 1934D acoplado ao espectrofluorímetro.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram sintetizadas neste trabalho amostras de sílica encapsuladas com uma concentração de íons Eu³⁺ de 0,1 e 1,0% em massa, citadas anteriormente. Serão apresentados e discutidos detalhadamente apenas os resultados obtidos para as amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ com concentração 1,0% aquecidas a 100, 300, 400, 500, 800 e 1000°C, visto que nas amostras contendo 0,1% de Eu³⁺ não foi possível obter uma boa resolução dos dados de fotoluminescência.

5.1- Difratomia de Raio X

A técnica de DRX foi utilizada para se analisar a cristalinidade do material obtido à medida que os tratamentos térmicos foram efetuados. Os difratogramas para as amostras de SiO₂-GeO₂ VAD (a) e para as amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ tratadas termicamente a 100(b), 800(c) e 1000°C (d) são, respectivamente, apresentados na Figura 5.1 (a-d). Podemos observar nesta figura a presença de alguns picos de difração, que podem ser atribuídos à fase cristalina do GeO₂ hexagonal.

Segundo SUZUKI *et al.*⁴¹, a temperatura de deposição utilizada durante o processo de deposição de SiO₂ e GeO₂ na superfície do substrato influencia na deposição do GeO₂. A presença de uma maior concentração de GeO₂ cristalino é atribuída a temperatura menor que 700°C utilizada durante esse processo. Pela ficha cristalográfica⁶⁰ deste óxido, pode-se verificar que os picos apresentados nesta Figura, são referentes aos planos (100) em 2θ ~ 20,6°; (101) em 26,02°; (102) em 38,01°; (200) em 41,84°; (112) em 48,76°; (211) em 58,76° e (122) em 65°.

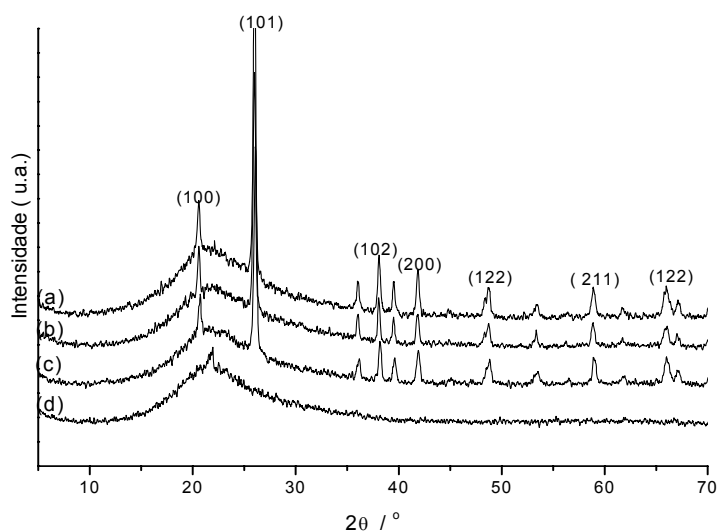


FIGURA 5.1 – Difratoograma da SiO₂-GeO₂ VAD (a) e das amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecidas a 100 (b), 800 (c) e 1000 °C (d).

Pelos difratogramas apresentados foi observado um decréscimo na intensidade relativa destes picos com o aumento da temperatura. A amostra aquecida a 1000°C não apresenta qualquer padrão cristalográfico (Figura 5.1 (d)), e esta diminuição na intensidade relativa destes picos, indica uma provável incorporação do GeO₂ pela matriz de SiO₂ amorfa.

Além da fase cristalina do GeO₂ nenhuma outra fase foi identificada no difratograma das amostras analisadas. A fase inorgânica da nanocamada contendo o Eu³⁺ ao redor da matriz de sílica VAD não foi possível de ser detectada pó esta técnica, devido a concentração íon Eu³⁺ no material ser muito baixa para ser detectada. Contudo, o estudo da fotoluminescência deste íon foi uma ferramenta fundamental para se estudar as propriedades luminescentes dos materiais obtidos.

5.1.1 - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução e Varredura, Microanálise de Energia Dispersiva de Raio X

A estrutura core-shell do material obtido pode ser visualizada através da diferença de penetrabilidade do feixe de elétrons entre o núcleo e camada. Deste modo, o tamanho, morfologia, distribuição das fases e defeitos cristalinos do material podem ser estudados com o auxílio de microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias de transmissão da matriz SiO₂-GeO₂ e das amostras de sílica-germânia VAD encapsuladas com Eu₂O₃ aquecidas a 1000°C são apresentadas nas Figuras 5.2 (a), (b), e (c), respectivamente.

Na Figura 5.2 (a), foi observado uma distribuição não uniforme das nanopartículas de sílica-germânia, e que esta distribuição permanece no material SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ tratado a 1000°C, como pode ser visto na Figura 5.2 (b).

Pela diferença de penetrabilidade do feixe de elétrons, na Figura 5.2 (c) foi observada uma fina camada de coloração cinza de aproximadamente 5 nm ao redor do núcleo de sílica. Esta camada, portanto, não pode ser atribuída ao Eu₂O₃, visto que em nenhum momento foram detectados padrões de difração referentes a este composto nas amostras.

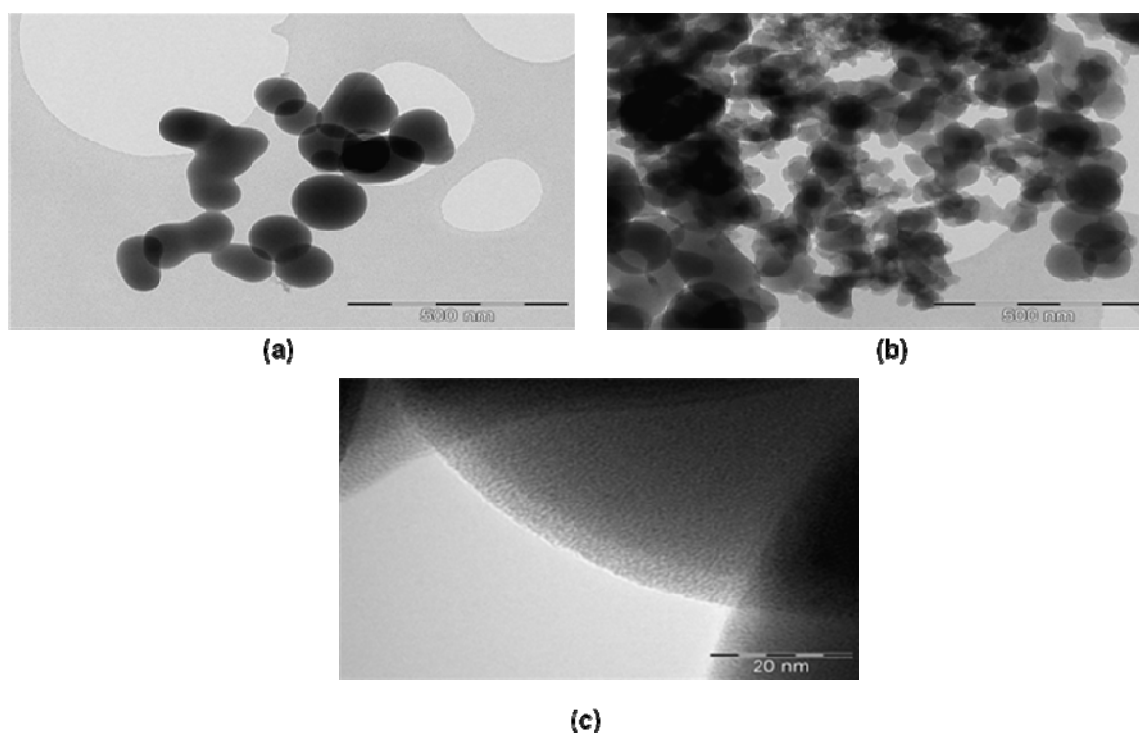


FIGURA 5.2 - TEM/HRTEM da matriz de SiO₂-GeO₂(a). Amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecida a 1000°C por 2 horas: (b) distribuição das partículas (c) SiO₂-GeO₂VAD encapsuladas com Eu₂O₃.

A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica adequada para o exame de superfícies rugosas, pois permite alcançar aumentos muito superiores aos da microscopia ótica. Apesar da análise de MEV apenas promover uma caracterização topográfica da amostra, as partículas de sílica esféricas e sílica FUMED foram submetidas a análises por esta técnica, para se ter uma noção do tamanho e morfologia das partículas obtidas.

Na figura 5.3 (a), (b) e (c) estão apresentadas as micrografias para a amostra de SiO₂ preparada pelo Método Stöber²⁷ e para as amostras de SiO₂@Eu₂O₃ esféricas tratadas a 300 e 1000°C, respectivamente. A partir da micrografia da sílica Stöber apresentada na Figura 5.3 (a), pode-se verificar que as partículas de sílica são esféricas e monodispersas. Esta morfologia se mantém após o encapsulamento (Figuras (b) e (c)), ao passo que as amostras aquecidas tratadas termicamente se encontram muito

mais aglomeradas que a amostra de sílica pura. Esta aglomeração das partículas é decorrente tratamento térmico efetuado durante a síntese destes materiais.

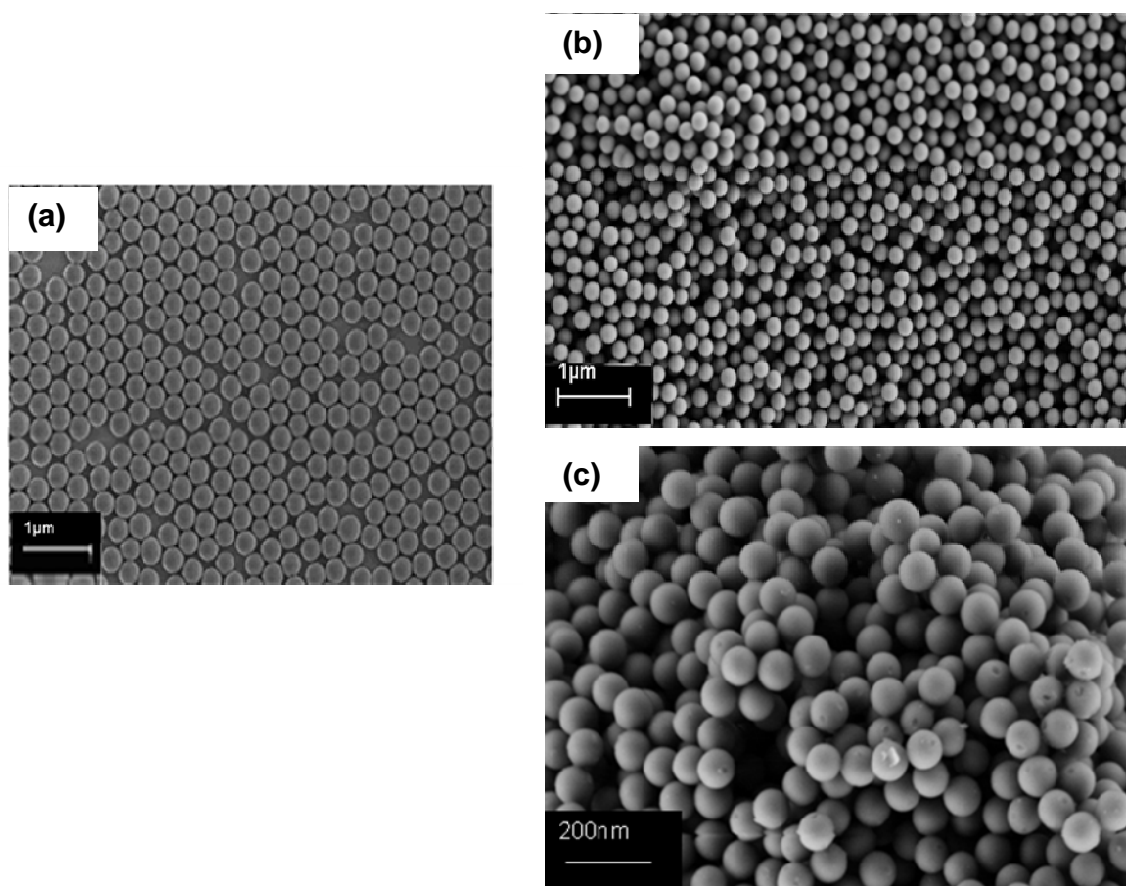


FIGURA 5.3 - Micrografia Eletrônica de Varredura para (a) SiO₂ esférica e as amostras de SiO₂@Eu₂O₃ esférica aquecidas a (b) 300 e (c) 1000°C.

Um histograma do tamanho médio das partículas foi traçado, pois a análise das partículas de sílica apresentadas na figura 5.3 (a), mostrou que, apesar de todas elas serem esféricas, seu tamanho variava de alguns nanômetros. Os tamanhos destas partículas foram calculados com o auxílio do programa IMAGE J e estão apresentados no histograma da Figura 5.4. Através dele podemos observar que a maioria das partículas de sílica apresenta um tamanho de aproximadamente 460 nm, antes do encapsulamento. Após o encapsulamento pode-se observar que não houve uma mudança significativa no tamanho das partículas, indicando que houve apenas a

formação de um filme na superfície da sílica, que não poderá ser visualizado pelas técnicas de microscopia utilizadas neste trabalho.

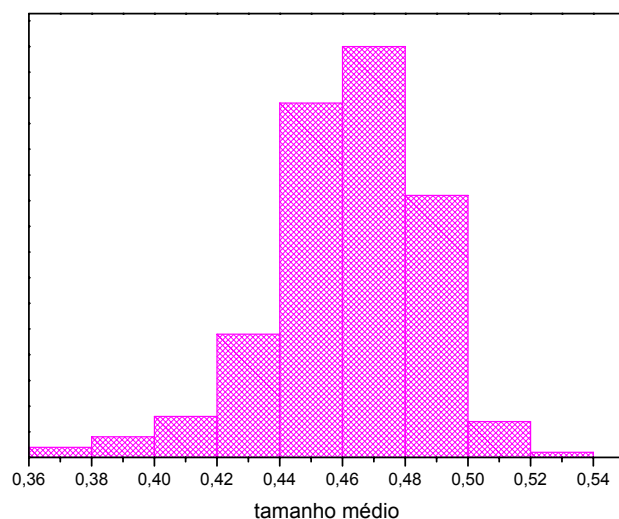


FIGURA 5.4- Histograma representando o tamanho médio das partículas de sílica Stöber.

As partículas de sílica FUMED também foram submetidas a análise de MEV antes e após o encapsulamento (Figura 5.5). Pelas micrografias, podemos observar que esta sílica possui um tamanho de partícula muito maior que a SiO₂-GeO₂ e a sílica esférica.

As partículas de sílica FUMED, não são esféricas, parecendo flocos de neve que possuem um tamanho de aproximadamente 700 nm que se encontram aglomeradas. Após o encapsulamento, podemos observar que as amostras se encontram muito mais aglomeradas e a morfologia do material se mantém a mesma de antes do encapsulamento.

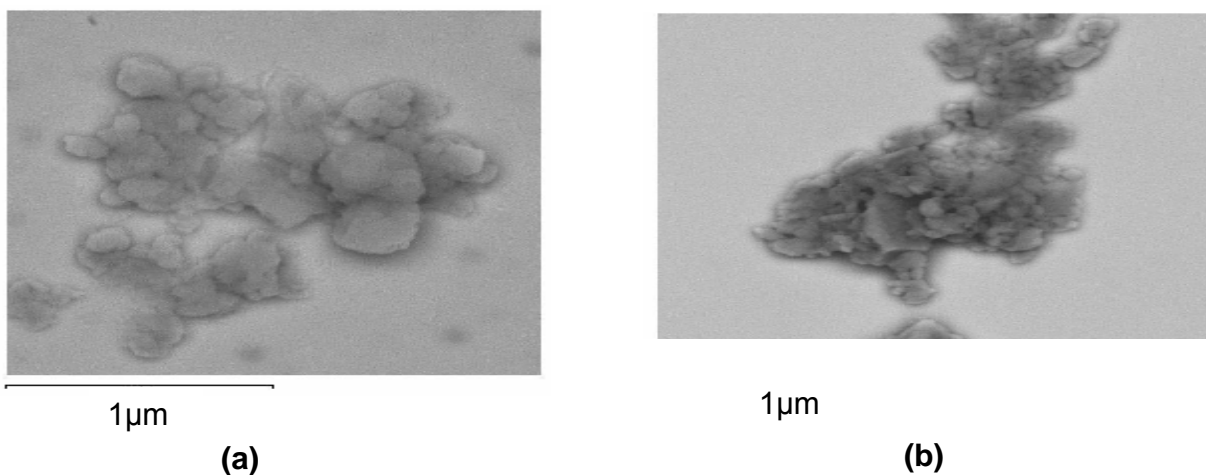


FIGURA 5.5- Micrografias das amostras de sílica FUMED comercial antes do encapsulamento(a) e da $\text{SiO}_2@Eu_2O_3$ aquecida a 500°C (b).

A composição química dos constituintes microestruturais aliada à estrutura química, quantidade, morfologia e distribuição, têm um efeito determinante nas propriedades do material⁶¹. A técnica de EDX faz uso da interação dos átomos com um feixe de elétrons provenientes de uma fonte externa, originando raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra em que o feixe incide, que são analisados por suas energias específicas⁵⁶.

Através desta técnica foi verificado na Tabela 1 que a sílica-germânia apresenta uma porcentagem em peso de 37,3% de Si, 57,7% de O, e 5,0% de Ge. Os dados de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) da amostra encapsulada não confirmam a presença do európio, devido a uma concentração muito baixa deste elemento em uma única camada.

TABELA 1. Análise de EDX para a amostra de SiO₂-GeO₂ antes do encapsulamento

Elemento Químico	% peso
O	57.65
Si	37.35
Ge	5.00

Foi efetuada a microanálise de EDX para a SiO₂ FUMED e os resultados estão apresentados na Tabela 2. Pela tabela podemos verificar que a sílica FUMED possui uma porcentagem em peso de aproximadamente 25,5 % de Si, 39,0% de C, 30,9% de O e 2,0% de impurezas. Nas amostras encapsuladas também não foi possível observar a presença do Eu³⁺.

TABELA 2. Análise de EDX para a SiO₂ FUMED.

Elemento Químico	% peso
O	30,9%
Si	25,5%
C	39,0%
Outros	2,0%

5.1.1.1- Análises Térmicas

Os resultados obtidos pela Análise Termogravimétrica TGA/DTA (Figura 5. 6) da amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecida a 100°C mostram qual é o comportamento térmico deste material com o aumento da temperatura. Neste termograma, a curva (a) apresenta as perdas de massa ocorridas durante o aquecimento da amostra de 100 a 1000°C e a curva (b) representa os resultados de análise térmica diferencial. Por estas curvas podemos observar que há alguns pontos de transição para este material.

O primeiro ponto está relacionado a uma reação endotérmica na faixa de temperatura de 153 a 421°C, esta transição corresponde a uma perda de massa, atribuída a degradação da camada polimérica envolvendo o íon Eu³⁺ e à degradação

das moléculas de água presentes em sua superfície. Na temperatura de 623°C, podemos observar um outro ponto relacionado também a uma reação endotérmica, correspondente a uma pequena perda de massa no material. Esta perda de massa, na sua superfície, gera mudanças na sua estrutura, que também afetam o ambiente químico ao redor do íon Eu³⁺. Na curva de DTA, podemos um outro ponto de reação endotérmica em aproximadamente 1000°C, que pode estar relacionado à incorporação do GeO₂ pela matriz de sílica.

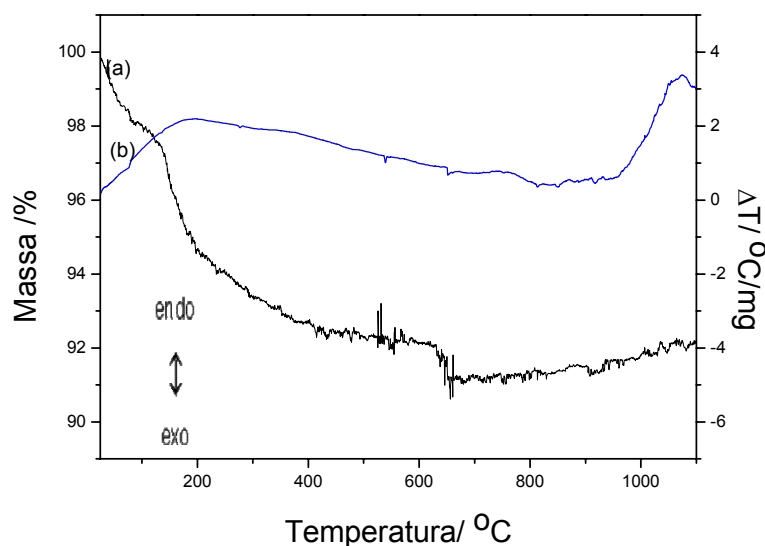


FIGURA 5.6 - Curvas (a) TGA e (b) DTA da amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecida a 100°C.

Este fenômeno também foi observado nas análises de difratometria de raios X para a amostra SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ tratada nesta mesma temperatura.

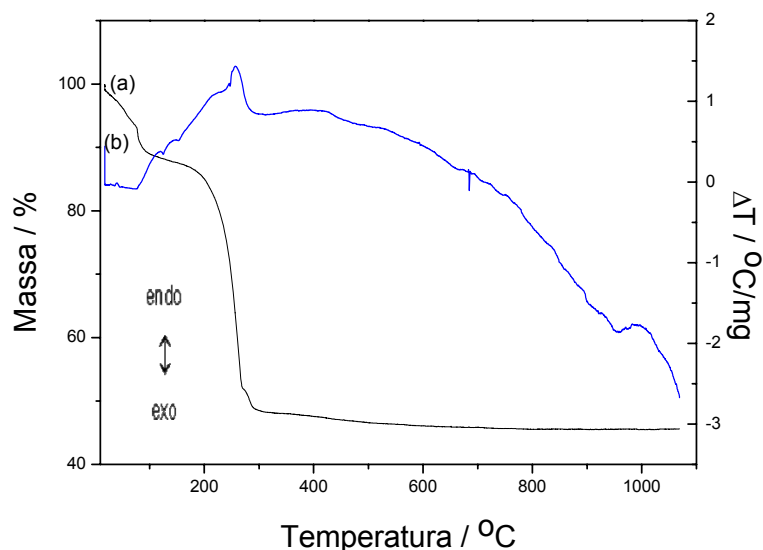


FIGURA 5.7 - Curva (a) TGA e (b) DTA da amostra SiO₂@Eu₂O₃ aquecida a 100°C.

Podemos observar no termograma da Figura 5.7 da amostra de SiO₂@Eu₂O₃ aquecida a 100°C também a presença de alguns pontos de transição, que representam mudanças no comportamento térmico do material.

O primeiro ponto observado a 74°C é referente a uma reação exotérmica que corresponde a uma perda de massa, causada pela perda de moléculas de água na superfície do material. Um segundo ponto na faixa de temperatura de 172 a 294°C, é referente a uma reação endotérmica, que pode ser atribuída a uma perda de massa do material durante a sua calcinação. Esta perda é maior que a observada para a amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ nesta mesma faixa de temperatura, e está relacionada a degradação da camada polimérica que envolve o íon Eu³⁺. Podemos também observar que após a perda de massa, o material se torna estável termicamente.

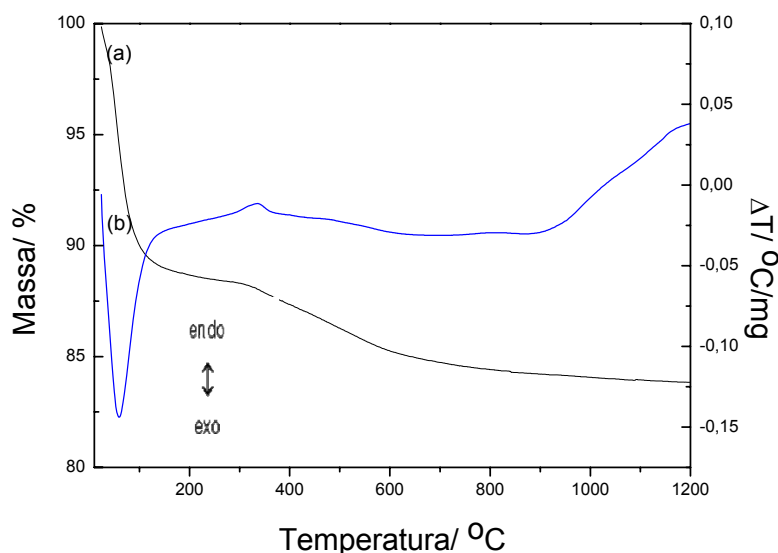


FIGURA 5.8 - Curva (a) TGA e (b) DTA da amostra SiO₂@Eu₂O₃ esférica aquecida a 100°C.

Na figura 5.8 estão apresentadas as curvas de TGA (a) e DTA (b) da amostra de SiO₂@Eu₂O₃ esférica aquecida a 100°C. Através da curva de DTA podemos observar um ponto de transição, referente a uma reação exotérmica em aproximadamente 58°C, a qual corresponde a uma perda de massa do material. Esta perda pode ser atribuída a perda de moléculas de água na sua superfície. Com o aumento da temperatura, não foi observada nem uma outra perda de massa, indicando que este material é estável termicamente. Através destes termogramas podemos concluir que em todas as amostras, o tratamento térmico gera mudanças no ambiente ao redor do íon Eu³⁺, devido, em parte à degradação do material orgânico e também à degradação de moléculas de água presentes na matriz.

5.1.1.1.1 - Estudo Fotofísico

O processo de síntese foi acompanhado pelos espectros de emissão e excitação do íon Eu³⁺ no material encapsulado obtido. Esta técnica nos permite observar as interações ao redor dos íons Eu³⁺, possibilitando uma melhor visualização

do comportamento deste íon nos materiais, quando comparada com o raio X que só permite detectar interações a longo alcance.

No espectro de excitação para a amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecida a 100°C, apresentado Figura 5.9 podemos observar uma banda larga, referente à absorção de energia do íon Eu³⁺ (⁷F₀→⁵L₆) em 394 nm. Esta banda larga também está presente nas amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecidas nas demais temperaturas.

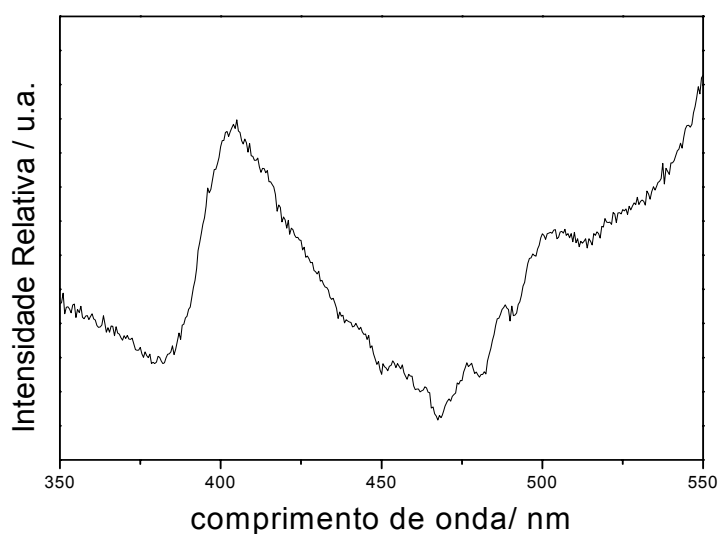


FIGURA 5.9 - Espectro de excitação do íon Eu³⁺ no material SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecido a 100°C. $\lambda_{em}=616nm$, à temperatura ambiente.

Os espectros de emissão, excitação e também as medidas do tempo de vida para as amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ foram comparados com as amostras, nas quais a sílica comercial FUMED e a sílica esférica obtida pelo método Stöber, foram utilizadas como matrizes para o encapsulamento de uma camada de óxido de európio (SiO₂@Eu₂O₃ e SiO₂@Eu₂O₃ esférica). A figura 5.10 mostra o espectro de excitação obtido para a amostra de SiO₂@Eu₂O₃ aquecida a 100°C.

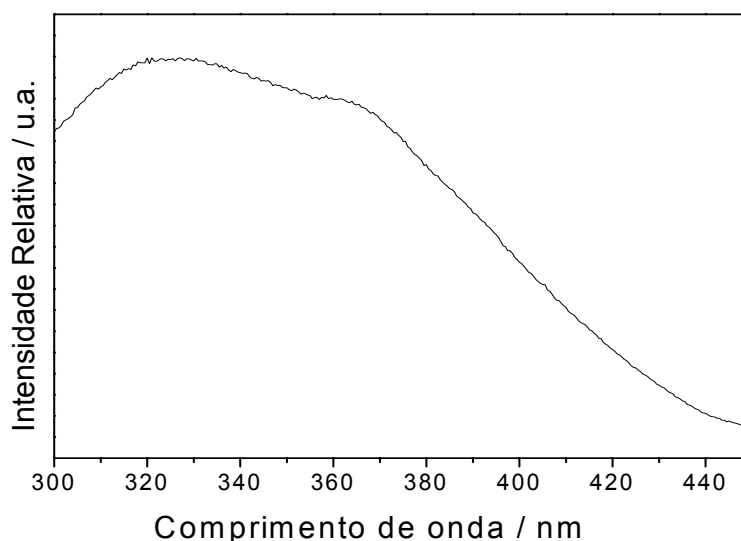


FIGURA 5.10 - Espectro de excitação do íon Eu³⁺ para a amostra de SiO₂@Eu₂O₃ aquecida a 100°C, λ_{em} = 612nm, à temperatura ambiente.

No espectro apresentado, há uma banda larga na faixa de comprimento de onda de 300 a 400nm, que pode ser atribuída a absorção das moléculas orgânicas, ácido cítrico e etilenoglicol presentes no material. A banda de absorção do íon Eu³⁺ em 394 nm, correspondente a transição ⁷F₀→⁵L₆, não pode ser observada claramente neste espectro, devido à maior absorção destes grupos nesta faixa de comprimento de onda. O espectro de excitação desta amostra é bem diferente do espectro apresentado na figura 5.9 para a amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃. Neste caso, observamos que o Eu³⁺ pode ser excitado via matriz em uma ampla faixa de comprimento de onda. Isto é vantajoso, visto que o Eu³⁺ possui uma fraca absorção.

O espectro de excitação característico da sílica esférica encapsulada com o Eu₂O₃ aquecida a 100°C está apresentado na figura 5.11. Através deste espectro, podemos observar algumas bandas finas que são atribuídas as transições intraconfiguracionais 4f⁶ do estado fundamental ⁷F₀ para os estados excitados ⁵G₆ em 361 nm, ⁵H₄ em 381 nm, ⁵L₆ em 396 nm, ⁵D₂ em 465 nm e ⁵D₁ em 536 nm. Estas transições também podem ser observadas no espectro de excitação do Eu₂O₃ puro⁶⁴, apresentado na figura 5.12.

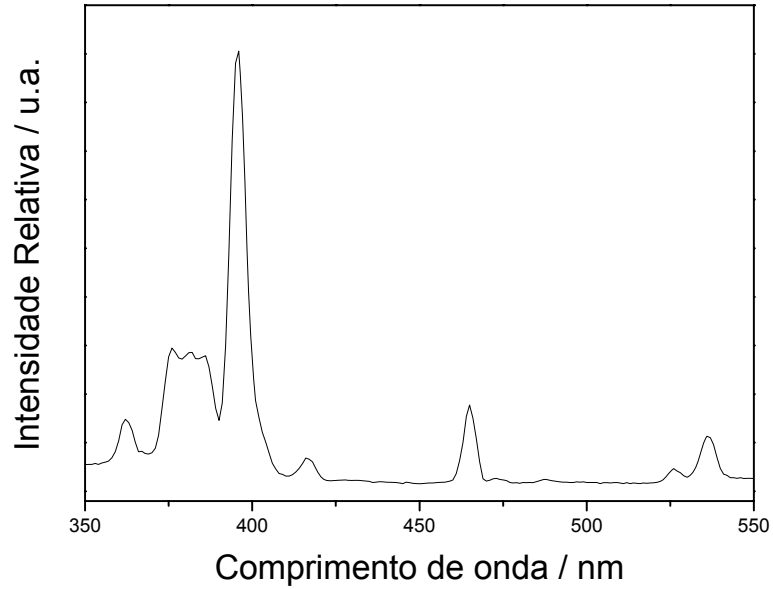


FIGURA 5.11 - Espectro de excitação da amostra de SiO₂@Eu₂O₃ esférica aquecida a 100°C. $\lambda_{em} = 616$ nm, à temperatura ambiente.

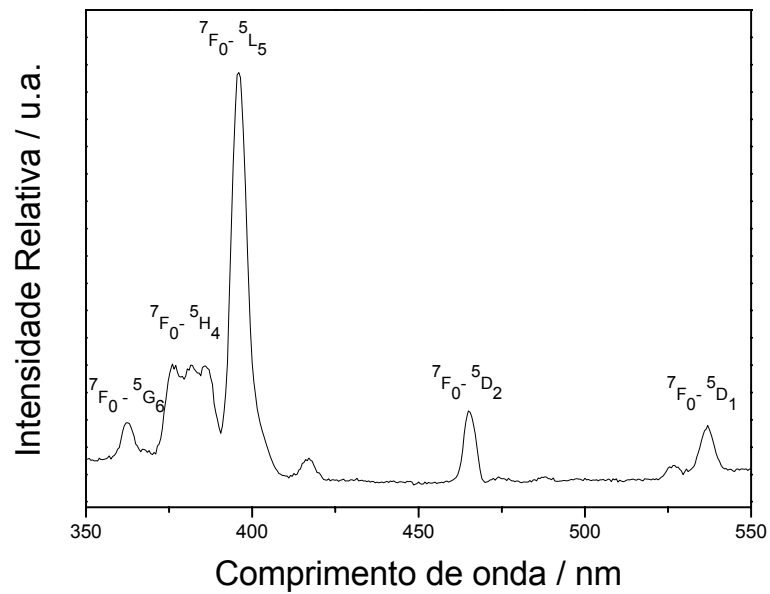


FIGURA 5.12 - Espectro de excitação do Eu₂O₃. $\lambda_{em} = 616$ nm, à temperatura ambiente.

O espectro de excitação da amostra de SiO₂@Eu₂O₃ esférica é muito diferente das outras amostras encapsuladas, pois as bandas características do íon Eu³⁺ não estão encobertas pelas bandas largas de absorção do material orgânico presente nesta amostra. Devido a isto, o espectro de excitação da amostra de sílica esférica encapsulada é o que mais se parece com o espectro do óxido de európio puro.

Normalmente, em sistemas inorgânicos, quando o íon Eu³⁺ é excitado por uma fonte de luz de 394 nm (⁷F₀→⁵L₆) ocorre o decaimento não radiativo para os níveis ⁵D, onde o principal é o ⁵D₀, a partir do qual o estado fundamental é alcançado e as emissões referentes ao termo ⁷F_J (J= 0,1,2,3,4,5,6) são visualizadas no espectro de emissão¹⁵.

Na figura 5.13 está apresentado o espectro de emissão do Eu₂O₃ puro, onde podemos visualizar as bandas características deste íon referentes ao decaimento da radiação do estado ⁵D₀→⁷F_J (J= 0,1,2,3,4) em aproximadamente 579, 591, 610, 650 e 707 nm, respectivamente, sendo que a banda mais intensa do espectro é referente à transição ⁵D₀→⁷F₂ em 610 nm.

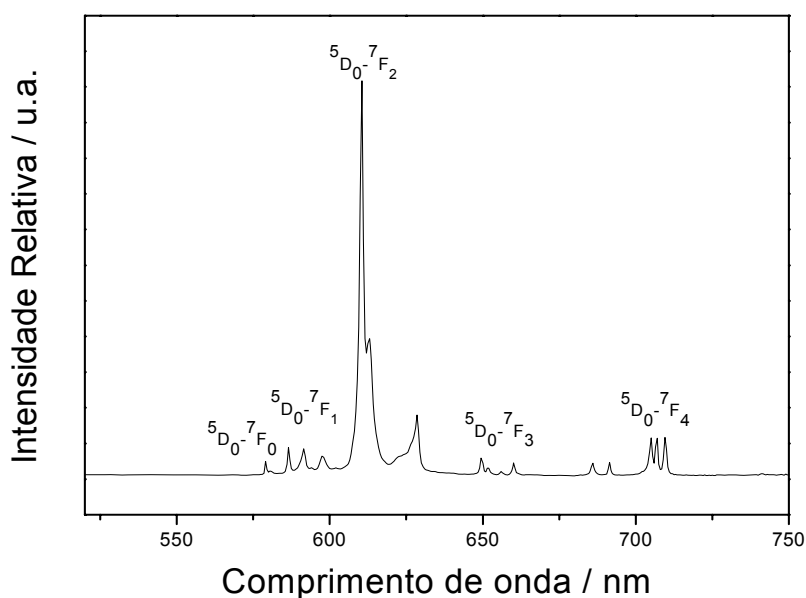


FIGURA 5.13 - Espectro de emissão do Eu₂O₃. λ_{exc} = 394 nm, à temperatura ambiente.

Os espectros de emissão das amostras SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecidas a 100, 300, 400, 500, 800, e 1000°C, excitadas em 394nm, são apresentados na Figura 5.14 (a-f), respectivamente.

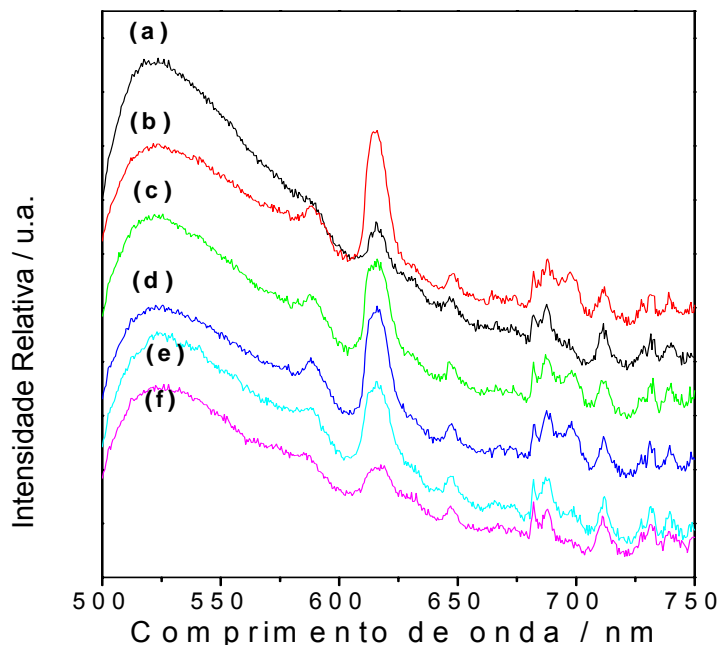


FIGURA 5.14 - Espectros de emissão das amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecidas a 100 (a), 300 (b), 400 (c), 500 (d), 800 (e) e 1000 °C (f), excitado em 394 nm, à temperatura ambiente.

As transições observadas nos espectros são mais largas e menos desdobradas que as bandas referentes às transições do íon Eu³⁺ no Eu₂O₃ puro, indicando que o material encapsulado possui uma estrutura mais complexa que o óxido puro.

A amostra aquecida a 100°C (Figura 5.14(a)) apresentou as transições características do európio. Foram observadas especificamente as transições ⁵D₀→⁷F₂, ⁵D₀→⁷F₃ e ⁵D₀→⁷F₄, que possuem um máximo de intensidade em 615, 647, e 688 nm, respectivamente. As transições ⁵D₀→⁷F₀ e ⁵D₀→⁷F₁ não foram observadas para esta amostra, provavelmente devido à sobreposição da banda em 520 nm, atribuída à matriz de sílica-germânia. Conforme a temperatura aumenta, foi observado no espectro de emissão das amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecidas a 300, 400 e 500°C (Figuras

5.6 (b), (c) e (d)) a presença das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, localizadas em 577 e 590 nm, respectivamente, bem como das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ do Eu³⁺ em 615, 647 e 688 nm.

A perda de massa observada na faixa de 153 a 421°C (Figura 5.6) é responsável pelas mudanças no comportamento do ambiente ao redor do íon Eu³⁺, refletindo em alterações nos espectro de emissão deste íon para as amostras aquecidas a 100 e 300°C, apresentados na Figura 5.14 (a) e (b). As intensidades das bandas, de um modo geral, são mais acentuadas no espectro de emissão da amostra aquecida a 300°C, já que com o aumento da temperatura, começa a ocorrer a degradação da camada polimérica que envolve o íon Eu³⁺, que suprimia a luminescência deste íon. Nas amostras aquecidas em 400 e 500°C estas mudanças estruturais são refletidas no aparecimento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ nos seus espectros de emissão (Figura 5.14 (c) e (d)).

As amostras aquecidas a 800 e 1000°C não apresentaram em seus espectros de fotoluminescência a banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do Eu³⁺. Acredita-se que esta mudança no espectro de emissão do Eu³⁺, quando a amostra é aquecida, é devido a incorporação do íon Eu³⁺ à matriz de sílica-germânia. As intensidades de emissão do Eu³⁺ para a amostra aquecida a 800°C diminuem quando comparada à da amostra aquecida a 500°C, e mesma diminuição nas intensidades de emissão são observadas para a amostra tratada a 1000°C (Figura 5.14 (e)), indicando uma interação mais acentuada entre a matriz de sílica-germânia e o íon Eu³⁺, com o aumento da temperatura, que é responsável pela supressão da luminescência.

A presença do Ge nesta sílica é um fator que favorece sítios de alta coordenação. A flexibilidade da matriz permite que o íon Eu³⁺ esteja em um ambiente rico em oxigênio. Estes átomos, ligados ou não à primeira esfera de coordenação do íon Eu³⁺ estão, na maioria dos casos, também ligados a átomos de Ge e a interação entre o Eu³⁺ e as ligações Ge-O presentes na matriz são responsáveis pela supressão da luminescência neste material⁴⁵.

Na Figura 5.15 estão apresentados os espectros de emissão das amostras de SiO₂@Eu₂O₃ aquecidas a 100 (a), 300(b) e Inset: 400(c), 500(d) e 800°C(e).

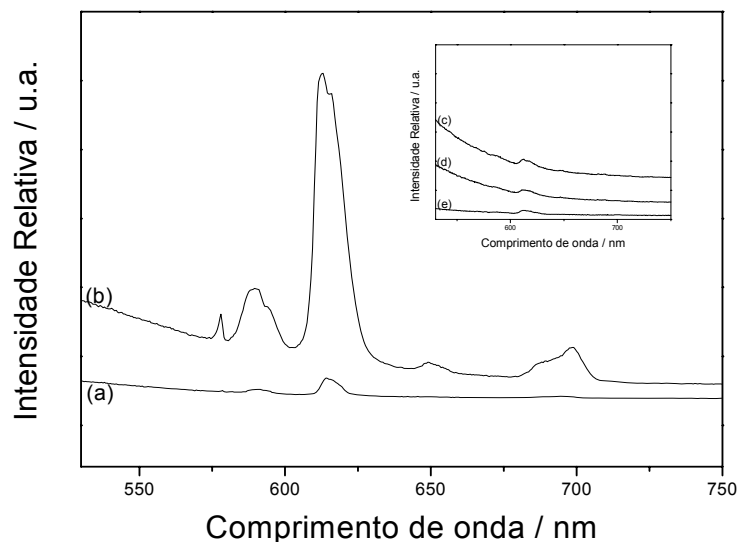


FIGURA 5.15 - Espectros de emissão das amostras de SiO₂@Eu₂O₃ aquecidas a (a) 100, (b)300. Inserção: (c) 400, (d) 500, (e) 800°C, λ_{exc} = 393nm, à temperatura ambiente.

No espectro de emissão do íon Eu³⁺ obtido para a amostra aquecida a 300°C (λ_{exc} =393nm), podem ser visualizadas as bandas referentes às transições características deste íon. As bandas referentes às transições ⁵D₀→⁷F_J (J=0,1,2,3,4) aparecem, respectivamente, em 577, 589, 612, 649 e 694nm.

As bandas observadas nestes espectros são mais resolvidas e mais intensas que as observadas para as amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃. Estas bandas também não são semelhantes às bandas referentes às transições do íon Eu³⁺ no óxido de európio puro, indicando que o íon Eu³⁺ foi também incorporado à matriz da sílica comercial FUMED.

No espectro de emissão da amostra aquecida a 300°C (Figura 5.15 (b)) pode ser observado o aparecimento da banda correspondente à transição ⁵D₀→⁷F₀ do íon Eu³⁺ em 578nm. Pelos espectros de emissão das amostras apresentados nas figuras 5.15 observa-se uma intensificação da intensidade das bandas do Eu³⁺ ao passar de 100 (a) para 300°C (b). Esta intensificação é conseqüente da degradação da camada

polimérica que envolve o íon Eu³⁺.

Para as amostras com temperaturas de aquecimento superiores a 300°C, Figuras 5.15(Inserção (c), (d), (e)), também foi observada uma subsequente supressão da emissão da luminescência deste íon.

Na Figura 5.16 estão apresentados os espectros de emissão para as amostras de sílica esférica

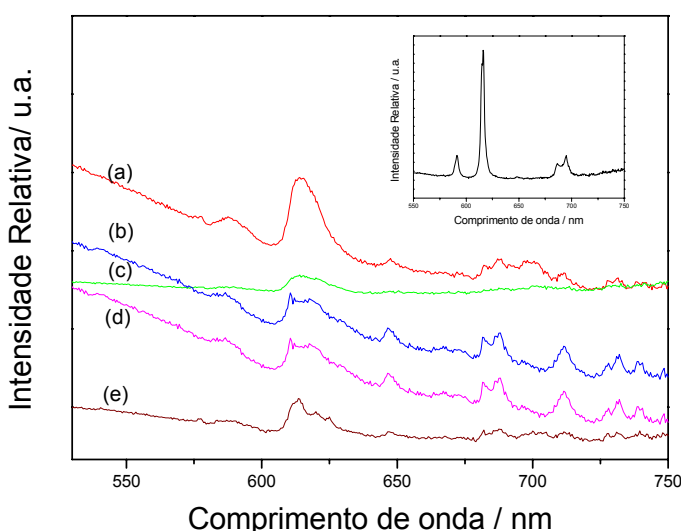


FIGURA 5.16 - Espectro de emissão das amostras de SiO₂@Eu₂O₃ esférica aquecidas a 300(a), 500(b), 400(c), 800(d) e 1000°C(e). Inserção: Amostra de SiO₂@Eu₂O₃ esférica aquecida a 100°C. $\lambda_{exc} = 394$ nm, à temperatura ambiente.

Nos espectros de emissão apresentados na Figura 5.16, podemos observar também que as bandas referentes ao decaimento da radiação do estado $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) são observadas em aproximadamente 577, 591, 616, 649 e 695 nm, respectivamente.

A amostra SiO₂@Eu₂O₃ esférica aquecida a 100°C (Figura 5.16, Inserção) apresenta as bandas características do íon Eu³⁺ mais intensas que as das outras amostras preparadas com as sílicas SiO₂-GeO₂ e FUMED. Ao passar de 100 para 300 e 400°C houve uma diminuição mais acentuada da intensidade relativa das bandas, contudo, ao passar de 400 para 500°C houve novamente um aumento na intensidade relativa destas bandas. No geral, com o aumento da temperatura houve uma supressão da

luminescência do íon Eu³⁺, devido incorporação do íon Eu³⁺ à sílica esférica. Esta supressão é causada por grupos Si-OH presentes na superfície da sílica. Na sílica FUMED, ocorre uma maior quantidade de grupos Si-OH na sua superfície e estes não estão homogeneamente distribuídos por toda ela. Além disto, estes grupos estão localizados entre as partículas, fazendo com que a interação destas com o íon Eu³⁺ sejam maiores. O mesmo não é observado na sílica esférica, onde os grupos silanóis estão distribuídos apenas por toda a sua superfície ⁶³.

Além da supressão causada pelos grupos silanóis presentes, a supressão também pode ser causada pela aglomeração das partículas no material SiO₂@Eu₂O₃ esférica. Esta aglomeração, faz com que a distância entre os íons Eu³⁺ seja menor, permitindo a transferência de energia para o íon mais próximo⁴⁸.

Os tempos de vida para as amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecidas a 100, 300, 400, 500, 800 e 1000°C, obtidos através das curvas de decaimento, estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3. Tempos de vida da transição ⁵D₀→⁷F₂ do íon Eu³⁺ para as amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ aquecidas a 100, 300, 400, 500, 800 e 1000 °C.

Temperatura de Aquecimento/ °C	Tempo de vida /ms
100	0,18
300	0,40
400	0,47
500	0,49
800	0,60
1000	0,61

Os valores de tempo de vida obtidos, no geral, aumentam à medida que a temperatura aumenta. A amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ tratada a 100°C apresenta um tempo de vida de aproximadamente 0,18 ms. Este baixo tempo de vida indica que nesta temperatura, a presença de uma maior quantidade de grupos orgânicos e moléculas de água ao redor do íon Eu³⁺, fazem a taxa de decaimento não radiativo ser maior. Com o aumento da temperatura, observa-se um aumento nos valores do tempo de vida do

Eu³⁺, indicando a incorporação deste íon á matriz, havendo uma diminuição de perdas de energia.

Os tempos de vida da transição ⁵D₀→⁷F₂ do íon Eu³⁺ para as amostras SiO₂@Eu₂O₃ aquecidas a 100, 300 e 500°C, foram avaliados através de suas curvas de decaimento, que mostraram um comportamento monoexponencial e estão expostos na Tabela 4.

Com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição do tempo de vida da emissão do Eu³⁺, causada pela presença de grupos hidroxilas e SiOH na superfície da sílica. Estes grupos possuem vários níveis vibracionais, cuja energia total corresponde à diferença de energia do estado excitado de menor energia, ⁵D₀, e do nível do estados fundamental de maior energia, ⁷F₆. Isto faz com que ocorra uma perda não radiativa do Eu³⁺ para estes grupos¹⁵.

TABELA 4. Tempos de vida da transição ⁵D₀→⁷F₂ do íon Eu³⁺ para as amostras de SiO₂@Eu₂O₃ aquecidas a 100, 300 e 500°C.

Amostra / °C	Tempo de vida /ms
100	0,51
300	0,67
500	0,42

Comparando os resultados de tempo de vida obtidos para as amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ e de SiO₂@Eu₂O₃, podemos observar que para esta última os tempos de vida obtidos são menores, já que a sílica FUMED possui grupos OH e SiOH remanescentes que aumentam as taxas de decaimento não radiativos da luminescência.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores de tempo de vida do decaimento da radiação da transição ⁵D₀→⁷F₂ do íon Eu³⁺ para as amostras de SiO₂@Eu₂O₃ esféricas aquecidas a 100, 300, 400, 500, 800 e 1000°C.

Com o aumento da temperatura, ocorre um aumento do tempo de vida, devido a uma maior interação do Eu₂O₃ com a sílica preparada pelo método Stöber²⁷. A amostra aquecida a 1000°C apresentou um tempo de vida 0,77 ms, que é maior que o obtido para a amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ (0,61 ms) aquecida nesta mesma temperatura.

A presença de grupos silanóis e a aglomeração das partículas nas amostras de SiO₂@Eu₂O₃ esférica devem ser os responsáveis por esta diferença.

TABELA 5. Tempos de vida da transição ⁵D₀→⁷F₂ do íon Eu³⁺ para as amostras de SiO₂@Eu₂O₃ esféricas aquecidas a 100, 300, 400, 500, 800 e 1000°C.

Temperatura de Aquecimento/ °C	Tempo de vida/ ms
100	0,28
300	0,23
400	0,37
500	0,35
800	1,03
1000	0,77

O tempo de vida da emissão do Eu³⁺ para uma amostra de Eu₂O₃ aquecida a 900°C por 2 horas foi de 0,16 ms. Os tempos de vida de todas as amostras foram diferentes, mostrando que temos nestes materiais o íon Eu³⁺, primeiramente na matriz orgânica polimérica e, após o aquecimento, em interação com a matriz de sílica, não estando este íon presente na forma de óxido.

6- CONCLUSÕES

O estudo da fotoluminescência do Eu³⁺ nos permitiu observar as interações de curto alcance ao redor deste íon, possibilitando uma melhor visualização do seu comportamento no material SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃, quando comparado com o raio X que só permite detectar interações a longo alcance.

O estudo fotofísico efetuado através dos espectros de excitação, emissão e das determinações do tempo de vida, mostrou que os materiais apresentavam a luminescência característica do íon Eu³⁺ em aproximadamente 612 nm, resultante da transição ⁵D₀→⁷F₂, quando excitados em aproximadamente 394 nm (nível ⁵L₆).

Os materiais calcinados na faixa de temperatura de 300 a 1000°C apresentaram todas as bandas características do íon Eu³⁺, referentes às transições decorrentes do decaimento radiativo do nível ⁵D₀→⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3 e 4). As bandas observadas apresentam linhas de emissão mais largas e pouco desdobradas, quando comparadas às observadas no espectro de emissão do Eu₂O₃ puro, indicando que este íon se encontra em um meio heterogêneo nestes materiais.

Com o aumento da temperatura, ocorre a degradação da camada polimérica que envolvia o íon Eu³⁺, causando mudanças estruturais ao seu redor. Com a sua degradação, o Eu³⁺ é incorporado á matriz de sílica. A interação deste íon com a matriz de sílica-germânia se dá através da formação de ligações Ge-O-Eu, que suprimem sua luminescência.

A incorporação dos íons de terras raras á matriz de sílica durante o encapsulamento, também foi observado em um trabalho publicado por nosso grupo⁶⁵. Neste trabalho, os íons Eu³⁺ e La³⁺ interagem com a matriz de alfa-alumina, para formar uma camada composta de seus óxidos. Através da luminescência do íon Eu³⁺ foi possível se observar as mudanças ocorridas durante o tratamento térmico das amostras, assim como, no presente trabalho.

O comportamento da luminescência do íon Eu³⁺ foi semelhante ao observado nas amostras de SiO₂@Eu₂O₃ e SiO₂@Eu₂O₃ esféricas tratadas nas mesmas temperaturas. Contudo, a supressão da luminescência é causada pela presença dos

grupos Si-OH remanescentes na superfície destas sílicas, causando a transferência de energia do íon Eu³⁺ para os harmônicos vibrônicos das moléculas de O-H.

As curvas de tempo de vida dos materiais, quando excitados em seus respectivos máximos de emissão e excitação, apresentaram um comportamento monoexponencial e os valores são maiores quando comparados com o do Eu₂O₃ puro. No geral, com o aumento da temperatura de aquecimento ocorreu um aumento no valor do tempo de vida para as amostras de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃, devido a incorporação deste íon à matriz, havendo uma diminuição de perdas de energia para os vizinhos. Este comportamento também foi observado para as amostras de SiO₂@Eu₂O₃ e SiO₂@Eu₂O₃ esférica.

A amostra aquecida a 1000°C apresentou um tempo de vida 0,77 ms, que é maior que o obtido para a amostra de SiO₂-GeO₂@Eu₂O₃ (0,61 ms) aquecida nesta mesma temperatura. A presença dos grupos silanóis e a aglomeração das partículas nas amostras de SiO₂@Eu₂O₃ esférica devem ser os responsáveis por esta diferença.

7 – PERSPECTIVAS FUTURAS

Como propostas para trabalhos futuros, o Método dos Precursores Poliméricos, para a obtenção de materiais encapsulados, poderá ser modificado, variando-se a razão dos reagentes, ácido cítrico e etilenoglicol utilizados e também modificando-se os materiais que constituem o núcleo e a camada. Como uma continuação deste trabalho, o aprimoramento do método Stöber de preparação das sílicas esféricas, será efetuado para a preparação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SMENTEK, L. & JUNIOR, B. A. H. "Theory of host sensitized luminescence of rare earth doped materials. I. Parity considerations", J. Alloys Comp., **300-301**: 165-173, 2000.
- [2] BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin, Springer Verlag, 1994. cap. 1.
- [3] PIRES, A.M.; SERRA, O.A. & DAVOLOS, M.R., "Morphological and luminescent studies of nanosized Er, Yb-Yttrium oxide up-converter prepared from different precursors", J. Luminescence, **113**: 174-185, 2005.
- [4] YU, M.; LIN, J. & FANG, J. "Silica spheres coated with YVO₄:Eu³⁺ layers via sol-gel process: A simple method to obtain spherical core-shell phosphors", Chem. Mater., **17**: 1783-1791, 2005.
- [5] PAN, Y.; ZHANG, Q.; ZHAO, C. & JIANG, Z., "Luminescent properties of novel Ho³⁺ and Tm³⁺ doped gadolinium molybdate nanocrystals synthesized by the Pechini method", Solid-State Communication, **142** : 24-27, 2007.
- [6] CHOPPIN, G.R. & PETERMAN, D. R., "Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry", Coord. Chem. Rev., **174** : 283-299, 1998.
- [7] MARTINS, T.S. & ISOLANI, P.C., "Terras raras: aplicações industriais e biológicas", Quim. Nova, **28** : 111-117, 2005.
- [8] LOURENÇO, A.V.S. *Síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes de organofosfonatos de terras raras*. São Carlos-SP, Programa de Pós-graduação em Química-UFSCar, Dissertação de Mestrado, 2002.
- [9] WANG, Q. M. & YAN, B., "A novel way to prepare luminescent terbium molecular-scale hybrid materials: modified heterocyclic ligands covalently bonded with silica", J. Rare Earths, **5** : 497-503, 2002.
- [10] JONES, C.J. *A química dos elementos dos blocos d e f*. 2ª edição, editora Bookman, 2002, pp138 -154.
- [11] RIBEIRO, A.O. *Estudo da interação entre sistemas luminescentes e α e β -ciclodextrina em solução aquosa*. Ribeirão Preto, Programa de Pós-graduação em Química -FFCLRP/USP, Tese de Doutorado, 2004.

- [12] ROSA, I.L.V. *Estudo da Transferência de Energia Ce³⁺ → Tb³⁺ em Zeólitas. Propriedades Luminescentes dos Complexos [Eu(phen)₂]³⁺, [Eu(bpy)₂]³⁺ Suportados nas Zeólitas NH₄Y*. Araraquara, Programa de Pós-graduação em Química- IQ /UNESP, Tese de doutorado, 1995.
- [13] JIA-YAO, S.; WEN-QIN, P. & CHUN-SHAN, S., "Spectral characteristic and its regularity of rare earth ions in inorganic microporous material: The spectral characteristics of Eu³⁺ in NaY, NaX and NaA zeolites", *J. Rare Earth*, **9**(4): 279-284, 1991.
- [14] ROSA, I.L.V. *Európio como sonda estrutural das cavidades das zeólitas Y*. Ribeirão Preto, Programa de Pós-graduação em Química-FFCLRP/USP, Dissertação de Mestrado, 1991.
- [15] CALEFI, P.S. *Síntese pelo processo sol-gel, caracterização, e estudo espectroscópico de silicatos híbridos de Eu³⁺ e Tb³⁺*. Ribeirão Preto, Programa de Pós-graduação em Química - FFCLRP/USP, Tese de Doutorado, 2003.
- [16] GAGO, S.; FERNANDES, J.A.; RAINHO, J.P.; SÁ FERREIRA, R.A.; PILLINGER, M.; VALENTE, A.A.; SANTOS, T.M.; CARLOS, L.D.; RIBEIRO-CLARO, P.J.A. & GONÇALVES, I.S., " Highly luminescent Tris(β-diketonate)europium(III) complexes immobilized in a functionalized mesoporous silica" , *Chem. Mater.*, **17**: 5077-5084, 2005.
- [17] LI, H.; YU, J.; LIU, F.; ZHANG, H.; FU, L.; MENG, Q.; PENG, C. & LIN, J., "Preparation and luminescent properties of *in situ* formed lanthanide complexes covalently grafted to a silica network", *New J. Chem.*, **28** : 1137-1141, 2004.
- [18] ZAITOUN, M. A.; KIM, T.; JARADAT, Q.M.; MOMANI, K.; QASEER, H.A.; EL-QISAIRI, A.K.; QUDAH, A. & RADWAN, N.E., "Luminescent properties of europium (III) kryptates trapped in sol-gel glass" , *J. Fluorescence*, **128** : 227-231, 2008.
- [19] FILHO, F.A.D.; RIBEIRO, S.J.L.; GONÇALVES, R.R.; MESSADDEQ, Y.; CARLOS, L.D.; De ZEA BERMUDEZ, V. & ROCHA, J., "Eu³⁺ doped polyphosphate-aminosilane organic-inorganic hybrids", *J. Alloys and Compounds*, **374** : 74-78, 2004.
- [20] LOPES, K.P.; CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES, A.Z.; GONÇALVES, R.F.; ESCOTE, M.T.; VARELA, J.A.; LONGO, E. & LEITE, E.R., "NiTiO₃ nanoparticles encapsulated with SiO₂ prepared by sol-gel method", *J.Sol-gel Sci.Technol.*, **45**: 151-155, 2008.

- [21] KALELE, S.; GOSAVI, S.W.; URBAN, J. & KULKARNI, S.K., "Nanoshell particles: synthesis, properties and applications", *C. Science*, **91** : 1038-1052, 2006.
- [22] LI, G.; WANG, Z.; MIN, Y.; QUAN, Z. & LIN, J., "Fabrication and optical properties of core-shell structured spherical SiO₂@GdVO₄:Eu³⁺ phosphor via sol-gel process", *J. Solid State Chem.*, **179** : 2698-2706, 2006.
- [23] SERRA, O.A.; CICILLINI S.A. & ISHIKI R.R., "A new procedure to obtain Eu³⁺ doped oxide and oxosalt phosphor", *J. Alloys Comp*, **303-304** : 316-319, 2000.
- [24] ARMELLINI, C.; CHIAPPINI, A.; CHIASERA, A.; FERRARI, M.; JESTIN, Y.; MORTIER, M.; MOSER, E.; RETOUX, R. & RIGHINI, G.C., "Rare earth- activated silica based nanocomposites", *J. Nanomaterials*, 2007.
- [25] NASSAR, E.J.; MESSADDEQ, Y. & RIBEIRO, S.J.L., " Influência da catálise ácida e básica na preparação de sílica funcionalizada" , *Quim. Nova*, **25**(1) : 37-41, 2002.
- [26] JIA, P.Y.; LIU, X.M.; YU, M.; LUO, Y.; FANG, J. & LIN, J., "Luminescent properties of sol-gel derived spherical SiO₂@Gd₂(WO₄)₃: Eu³⁺ particles with core-shell structure", *Chem. Phys. Letters*, **424** : 358-363, 2006.
- [27] STÖBER, W.; FINK, A. & BOHN, E., " Controlled growth of monodispersed silica spheres in the micron size range", *J. Colloidal and Interface Science*, **26** : 62-69, 1968.
- [28] CHEN, S.L.; DONG, P.; YANG, G.H. & YANG, J.J., "Kinetics of formation of monodisperse colloidal silica particles through the hydrolysis and condensation of tetraethylortosilicate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**: 4487-4493, 1996.
- [29] PAPACÍDERO, A.T. *Propriedades ópticas em filmes de opalas sintéticas*. Araraquara, Programa de Pós-graduação em Química- IQ/UNESP, Dissertação de Mestrado, 2007.
- [30] LIN, C.; KONG, D.; LIU, X.; WANG, H.; YU, M. & LIN, J., "Monodisperse and core-shell structure SiO₂@ YBO₃:Eu³⁺ spherical particles: syntesis and characterization", *Inorg. Chem.*, **46** : 2674-2681, 2007.
- [31] LI, G; WANG, Z.; QUAN, Z.; LI, C. & LIN, J., "Growth of highly crystalline CaMoO₄:Tb³⁺ phosphor layer on spherical SiO₂ particles via sol-gel process: Structural characterization and luminescent properties", *Crystal Growth & Design*, **7** :1797-1802, 2007.

- [32] JIA, P.Y.; LIU, X.M.; LI, G.Z.; YU, M.; FANG, J. & LIN J., "Sol-gel synthesis and characterization of SiO₂@CaWO₄, SiO₂@CaWO₄:Eu³⁺/Tb³⁺ core-shell structured spherical particles", *Nanotechnology*, **17**: 734-742, 2006.
- [33] LIU, G.; HONG, G.; DONG, X. & WANG, J., "Silica-coated Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles and their luminescence properties", *J. Luminescence*, **126**: 702-706, 2007.
- [34] CHANG, M. & TIE, S., "Fabrication of a novel luminor Y₂O₃:Eu³⁺@SiO₂@YVO₄:Eu³⁺ with core/shell heteronanostructure", *Nanotechnology*, **19** : 1-7, 2008.
- [35] SEYIKA, E. H.; TORIKAI, D.; GUSKEN, E.; OGATA, D. Y.; CUEVAS, R. F. & SUZUKI C. K., "Crystalline and amorphous phase of GeO₂ in VAD sílica-germania soot perform", *J. Non-Cryst. Solids*, **273** : 228, 2000.
- [36] M.D. Pechini, U.S. Patent No. 3330697, July 11, 1967.
- [37] IKUSHIMA, A.J.; FUJIWARA, T. & SAITO K., "Sílica glass: A material for photonics", *J. Appl. Phys.*, **88**: 1202-1213, 2000.
- [38] OGATA, D.Y. *Síntese e Caracterização de preformas de sílica-germânia obtidas por deposição fase-vapor (VAD)*. Campinas, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica- UNICAMP, Tese de Doutorado, 2001.
- [39] GUSKEN, E. *Estudo de preformas de sílica germânia VAD para fibras ópticas por FRX e EXEFS*. Campinas, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica- UNICAMP, Dissertação de Mestrado, 2001.
- [40] CUEVAS, R. F; GUSKEN, E.; SEKIYA, E.H.; OGATA, D.Y.; TORIKAI, D. & SUZUKI, C.K., "Effect of H₂/O₂ ratio on the GeO₂ concentration profile in SiO₂:GeO₂ glass preforms prepared by vapor-phase axial deposition", *J. Non-Cryst. Solids*, **273** : 252-256, 2000.
- [41] CUEVAS, R.F.; SEKIYA, E.H.; GARCIA-QUIROZ, A.; Da SILVA, E.C. & SUZUKI, C.K., " Effect of processing parameters on control of defect centers associated with second-order harmonic generation and photosensitivity in SiO₂:GeO₂ glass perform", *Nuclear Inst. Meth. Phys. Research B*, **247** : 285-289, 2006.
- [42] CUEVAS, R. F; SEYIKA, E.H.; GARCIA-QUIROZ, A.; Da SILVA, E.C. & SUZUKI, C.K., " Dependence of H₂/O₂ ratio and GeO₂ content on the enhancement of second-order non- linearity related defects in Ge-doped optical fiber preforms", *Mater. Science and Engineering B*, **111**: 135-141, 2004.

- [43] FUJIWARA, T.; TAKAHASHI, M. & IKUSHIMA, J., "Second-Harmonic Generation in germanosilicate glass poled with ArF laser irradiation", *Appl. Phys. Lett.*, **71**: 1032-1034, 1997.
- [44] JINHAI, S.; KANEHIRA, S.; MIURA, K. & HIRAO, K., "Composition dependence of photoinduced second-order non-linearity of germanosilicate glasses", *Optics Express*, **14** : 4433-4438, 2006.
- [45] YANG, H.; YAO, X.; WANG, X.; GU, X.; WANG, F., "Visible room-temperature photoluminescence of Ge-doped SiO₂ glasses fabricated by sol-gel process", *Opt. Mater.*, **29** : 631-635, 2007.
- [46] BERNARD, C.; CHAUSSEMENT, S.; MONTEIL, A.; BALU, N.; OBRIOT, J.; DUVERGER, C.; FERRARI, M.; BOUAZAOU, M. & TURREL, S., "Application of molecular dynamics techniques and luminescent probes to the study of glass structure: the SiO₂-GeO₂ case", *J. Non-Cryst. Solids*, **284** : 68-72, 2001.
- [47] MAJÉRIUS, O.; CORMIER, L.; NEUVILLE, D.R.; GALOISY, L. & CALAS, G., "The structure of SiO₂-GeO₂ glasses: A spectroscopy study", *J. Non-Cryst. Solids*, **354** : 2004-2009, 2008.
- [48] NOGAMI M., "Fluorescence properties of Eu-doped GeO₂-SiO₂ glass heated under an H₂ atmosphere", *J. Luminescence* **92** (2001) 329-336.
- [49] CONTI NUNZI, G.; CHIASERA, A.; BRENCI, M.; FERRARI, M.; PELLI, S.; SEBASTIANI, S.; TOSELLO, C. & RIGHINI, G.C., "Er³⁺/Yb³⁺- codoped silica-germania sputtered films: structural and spectroscopy characterization" *J. Non-Cryst. Solids*, **352** : 2585-2588, 2006.
- [50] DAS, K.; NAGARAJAN, V.; NANDAGOSWAMI, M.L.; PANDA, D.; DHAR, A. & RAY, S.K., "Optical characteristics of Er³⁺ doped Ge-nanocrystals in sol-gel derived glasses", *Nanotechnology*, **18**: 1-6, 2007.
- [51] SIGOLI, F.A.; MESSADDEQ, Y. & RIBEIRO, S.J.L., "Erbium and Ytterbium codoped SiO₂:GeO₂ planar waveguide prepared by the sol-gel route using an alternative precursor", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **45** : 179-185, 2008.
- [52] DUVERGER, C.; FERRARI, M.; MAZZOLENI, C.; MONTAGNA, M.; PUCKER, G. & TURREL, S., "Optical spectroscopy of Pr³⁺ ions in sol-gel GeO₂-SiO₂ waveguide", *J. Non-Cryst. Solids*, **245**: 129-134, 1999.

- [53] QUEN, W.; WANG, L.L.; CHEN, T.; SUN, Z. & HU, X., "Violet up-conversion emission of sol-gel neodymium-doped GeO₂-SiO₂ thin films via organically modified silane precursors", *J. Crystal Growth*, **288** : 75-78, 2006.
- [54] PATRA, A., "Study of photoluminescence properties of Er³⁺ ions in SiO₂-GeO₂ and Al₂O₃ nanoparticles", *Solid. State Commun.*, **132** : 299-303, 2004.
- [55] HERNÁNDEZ, I.; CÓRDOBA, G.; PADILLA, J.; MÉNDEZ-VIVAR, J. & ARROYO, R., "Photoluminescence properties of silica monoliths codoped with terbium and germanium", *Mater. Letters*, **62** : 1945-1948, 2008.
- [56] LEAL, S. H. B.S. *Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por métodos químicos*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química- UFSCar, Tese de Doutorado, 2006.
- [57] AIROLDI, C. & FARIAS, R.F., " Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel", *Quim. Nova*, **27** : 84-88 , 2004.
- [58] CICILLINI,S.A. *Síntese e Caracterização de Compostos de Terras Raras com Potencial Aplicação na Detecção de Radiação Ionizante*. Ribeirão Preto, Programa de Pós-graduação em Química- FFCRP/USP, Tese de Doutorado, 2006.
- [59] MAMBRINI, G.P. *Filmes finos de LiNbO₃ depositados sobre os substratos monocristalinos pelo método dos precursores polimérico*. , São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química- UFSCar, Dissertação de Mestrado, 2004.
- [60] Joint committee of powder diffraction standard – International center of diffraction date cards number 36-1463.
- [61] PADILHA A.F. & AMBRÓSIO FILHO, F., "Técnicas de Análise Microestrutural" São Paulo, Hemos, 1985, p190.
- [62] ROSA I.L.V., OLIVEIRA, L.H.; SUZUKI, C.K.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E., "SiO₂-GeO₂ soot preform as a core for Eu₂O₃ Nanocoating: Synthesis and Photophysical study", *J. Fluorescence*, **18** : 151-155, 2008.
- [63] LIU, C.C. & MACIEL, G.E., "The FUMED silica surface: A study by NMR", *J. Am. Chem. Society*, **118** : 5103-5119, 1996.
- [64] TEOTONIO, E.E.S.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; TRINDADE, A.C.; NAJJAR, R. & STREK, W., "Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm³⁺, Eu³⁺

and Tb^{3+}) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer", *Inorg. Chem. Acta*, **357**:451-460, 2004.

[65] ROSA, I.L.V.; MACIEL, A.P.; LONGO, E.; LEITE, E.R. & VARELA, J.A., "Synthesis and photoluminescence study of $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ coating on nanometric $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Mater. Res. Bull.*, **41**: 1791-1797, 2006.