



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese e propriedades de materiais nanoestruturados luminescentes à base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e partículas  $\text{SiO}_2@ \text{Nb}_2\text{O}_5$  dopados com íons lantanídeos para aplicação como marcadores ópticos”**

**Mateus Grecco Manfré**

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO-SP

2017



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese e propriedades de materiais nanoestruturados luminescentes à base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e partículas  $\text{SiO}_2@ \text{Nb}_2\text{O}_5$  dopados com íons lantanídeos para aplicação como marcadores ópticos”**

**Mateus Grecco Manfré**

**Orientadora: Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves**

Versão corrigida da dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO-SP

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

## FICHA CATALOGRÁFICA

Manfré, Mateus Grecco

Síntese e propriedades de materiais nanoestruturados luminescentes à base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e partículas  $\text{SiO}_2@ \text{Nb}_2\text{O}_5$  dopados com íons lantanídeos para aplicação como marcadores ópticos. Ribeirão Preto, 2017

121 p.: il., 30 cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP- Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Gonçalves, Rogéria Rocha

1. Espectroscopia.

2. Terras Raras.

3. Óxido de Nióbio.

## BANCA EXAMINADORA

Nome: MANFRÉ, Mateus Grecco

Título: Síntese e propriedades de materiais nanoestruturados luminescentes à base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e partículas SiO<sub>2</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com íons lantanídeos para aplicação como marcadores ópticos

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Aprovado em: Ribeirão Preto, 18 de agosto de 2017.

Profa. Dra Rogéria Rocha Gonçalves (orientadora)

FFCLRP, Universidade de São Paulo

Dra. Karmel de Oliveira Lima

FFCLRP, Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima

Departamento de Química e Bioquímica, UNESP

Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

FFCLRP, Universidade de São Paulo

## Epígrafe

*“Procurem deixar este mundo  
um pouco melhor que o encontraram  
e quando chegar a sua vez de morrer,  
poderão morrer felizes sentindo  
que pelo menos não desperdiçaram seu tempo  
e fizeram o seu melhor possível”  
(A Última Mensagem- Robert Baden-Powell)*

## Dedicatória

*Dedico este trabalho a meus pais, Gracila e Norberto,  
por todo amor e esforço dedicados à minha formação  
e por me deixarem como herança a importância  
do conhecimento para o crescimento do ser humano.*

## Agradecimentos

A Deus, a inteligência superior da qual tudo deriva, por ter me concedido a dádiva da vida e a oportunidade de aprendizado por meio dela. Que eu possa retribuir sempre tal presente utilizando todo o conhecimento que adquirir em prol de ajudar todo aquele que necessitar de minha ajuda.

A meus pais, Gracila e Norberto, por todo o amor e dedicação ao longo dos anos de minha vida. Obrigado pela formação do meu caráter, pela inspiração, por todos os ensinamentos que me proveram, e principalmente por incontáveis momentos de alegria em minha vida. Que esta dissertação seja uma de muitas concretizações de meu amor incondicional por vocês!

A meu irmão, Klaus, por ser uma de minhas primeiras amizades em minha vida, e continuar nos dias de hoje entre as mais sinceras amizades que tenho ao meu lado.

A toda minha família, por fornecer a base de crescimento para o meu ser e representar um lar acolhedor para meu espírito. Espero continuarmos sempre unidos independente do tempo e da distância, para comemorarmos a alegria que é estar vivo.

À minha orientadora, Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves, por compartilhar seu conhecimento revelando-me o caminho que quero trilhar em minha vida. Obrigado por seu papel irrefutável não apenas em minha formação acadêmica, mas também pessoal, ensinando-me a valorizar o tempo que tenho em minhas mãos bem como desfrutá-lo de forma serena.

À minha namorada, Camila Silva de Carvalho, por todas as experiências únicas, pelo companheirismo e por me proporcionar paz em meio aos desafios que passamos juntos. Obrigado por tornar meus dias mais alegres e preencher minha vida com momentos inesquecíveis!

A todos os membros do Laboratório de Materiais Luminescentes Micro e Nanoestruturados, Mater Lumen: Prof. Dr. Felipe Thomaz Aquino, Dr. Rafael Ramiro Pereira, Dra. Silvana Ruella, Me. Fábio José Caixeta, Fernanda Hediger, Luiz Fernando, Carolina Crumo, Denis Aita, Diego Boldo, Hayra Prado, Leonardo Souza, Lucas Rafael Nunes, Ramon Nicolete, Victor del Vechio e Vítor Souza. Obrigado por tornarem o ambiente de trabalho em um lar habitado por pessoas guiadas pelo ideal do altruísmo.

Ao Movimento Escoteiro por fazer parte do meu ser, sendo uma bússola em meus ideais e por me fornecer inspiração bem como amizades inesquecíveis ao meu lado. Meu mais sincero “Sempre Alerta” para meus irmãos escoteiros e que possamos sempre fazer nosso melhor possível por um mundo em que a fraternidade prevaleça.

A meus amigos da Pós-Graduação: Dra. Bruna Possato, Cintya Moraes, Douglas Silva, Renato Salviato, TÁCILA Gabriele Lopes, Vanderlei Lima e Me. Wesley Muscelli. Obrigado por todo o apoio, auxílio e companheirismo que compartilhamos ao longo de nossa formação.

À Profa. Dra. Paula Silvia Haddad Ferreira e Dra. Juliane Pereira Santos por comporem minha banca de qualificação, contribuindo em minha formação acadêmica com novos caminhos para minha pesquisa.

Ao Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara por possibilitar a utilização de seus equipamentos para medidas de luminescência bem como espectroscopia RAMAN.

Aos técnicos Claudio Roberto Neri, Djalma Batista Gianeti, Ivana Aparecida Borin, José Augusto, Lourivaldo dos Santos Pereira, Rodrigo Ferreira Silva, e Sergio Luis Scarpari, pelo auxílio bem como transmissão de ensinamentos em medidas como FTIR, MET, MEV, RAMAN e luminescência.

Às agências de fomento, CAPES, CNPQ e FAPESP por todo o auxílio financeiro e pela bolsa concedida a mim.

A meus professores das mais diversas áreas do conhecimento por seu esforço e dedicação na nobre profissão de formação do ser humano. Cada lição passada por vocês tornou possível o momento de realização deste trabalho.

A todos os amigos que estão sempre ao meu lado, independente do tempo ou da distância, por multiplicarem os momentos de alegria e dividirem os momentos difíceis. Todo o conhecimento do mundo seria em vão sem a presença de vocês em minha vida!



## Resumo

MANFRÉ, Mateus Grecco. **Síntese e propriedades de materiais nanoestruturados luminescentes a base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e partículas SiO<sub>2</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com íons lantanídeos para aplicação como marcadores ópticos.** 2017. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Química)- Departamento de Química, FFCLRP, Ribeirão Preto, 2017.

O objetivo do presente trabalho se caracteriza pelo desenvolvimento de sistemas nanoparticulados de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bem como nanopartículas SiO<sub>2</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com íons lantanídeos tais como Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> visando aplicações em biofotônica como marcadores luminescentes, em especial no âmbito do diagnóstico preliminar de doenças. Os sistemas nanoparticulados de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos e suas propriedades estruturais foram avaliadas por meio de análises como difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho e espectroscopia de espalhamento Raman. Observou-se uma predominância da fase ortorrômbica para o óxido de nióbio para tratamentos até 900 °C, sendo a fase monoclinica formada em tratamento a 1100 °C. As propriedades luminescentes foram avaliadas por meio de espectroscopia de luminescência em que se constatou que as amostras dopadas com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> tratadas a 600 °C apresentaram uma emissão mais intensa na região do infravermelho próximo, bem como apresentaram maior alargamento inhomogêneo em comparação aos padrões tratados a temperaturas mais altas, mostrando-se mais promissora para aplicações com emissão na região do infravermelho. Apesar de se encontrarem na fase cristalina T, os padrões tratados a 900 °C apresentaram um perfil de seus espectros de excitação e emissão semelhante a íons lantanídeos em óxido de nióbio na fase monoclinica, indicando que os íons lantanídeos ocupam preferencialmente sítios de simetria semelhantes à fase M (monoclinica). Intensa emissão na região do visível foi observada após conversão ascendente de energia excitando-se na região do infravermelho próximo em 980 nm. A dinâmica do processo de conversão ascendente foi estudada para as diferentes fases cristalinas. Todas as amostras dopadas com Nd<sup>3+</sup> apresentaram intensa luminescência na região do infravermelho próximo. Além disso, alargamento inhomogêneo foi analogamente observado para as amostras contendo a fase monoclinica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Comportamento semelhante quanto às estruturas cristalinas formadas do óxido de

nióbio foram observadas independentemente do íon lantanídeo. A dopagem com íon  $\text{Eu}^{3+}$  foi imprescindível para complementar a caracterização estrutural, evidenciando claramente a presença de ocupação dos íons lantanídeos em vários sítios de simetria quando inseridos na matriz de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tratada em  $600\text{ }^\circ\text{C}$  com estrutura ortorrômbica. No entanto, os resultados de luminescência mostraram análogo sítio de simetria quando as amostras foram tratadas a  $900$  e  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando uma esfera de coordenação dos íons lantanídeos com simetria  $S_4$  ou  $C_2$ . Com relação à preparação das partículas de sílica, avaliou-se a variação do diâmetro das partículas em função do efeito da concentração de amônia no meio reacional com a utilização da metodologia sol gel, síntese de Stöber. As metodologias de recobrimento estudadas apresentaram a mesma fase cristalina que o padrão de óxido de nióbio tratado a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  conforme observado em seus difratogramas de raios X. A presença do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pôde ser confirmada por meio de picos característicos da fase ortorrômbica do óxido de nióbio em seus difratogramas de raios X, além de característicos modos vibracionais em seu espectro de espalhamento Raman. A deposição de óxido de nióbio na superfície das nanopartículas de sílica não foi homogênea, porém apresentaram interessante propriedade luminescente. Com relação às amostras codopadas com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , observou-se uma intensa emissão no visível quando excitados em  $980\text{ nm}$ . Além disso, o potencial Zeta encontrado para os sistemas estudados apresentaram valores abaixo de  $-30\text{ mV}$  em pH neutro, indicando alta estabilidade de suas dispersões em meio fisiológico. Considerando-se ainda a intensidade das emissões no infravermelho em  $1080\text{ nm}$  para os sistemas dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  e  $1550\text{ nm}$  para sistemas codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , conclui-se que as nanopartículas  $\text{SiO}_2@\text{Nb}_2\text{O}_5$  bem como os padrões  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  demonstraram grande potencial para futuras aplicações em biofotônica, especialmente para bioimageamento, nanotermometria e terapia fotodinâmica.

Palavras-chave: Espectroscopia. Terras raras. Óxido de nióbio.

## Abstract

MANFRÉ, M. G. **Synthesis and properties of nanostructured luminescent materials based on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped with lanthanide ions for application as luminescent markers.** 2017.121 f. Dissertação (Mestrado)- Departamento de Química, FFCLRP, Ribeirão Preto, 2017.

The objective of the present work is characterized by the development of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticulate systems, as well as SiO<sub>2</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles doped with lanthanide ions such as Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> aiming for biophotonics applications such as luminescent markers, especially in the ambit of preliminary diseases diagnostics. The Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticulate systems doped with Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> were submitted to different annealing temperatures and their structural properties were evaluated through analysis including X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy and RAMAN scattering spectroscopy. Predominance of an orthorhombic phase was observed for the niobium oxide annealed up to 900 °C, while a monoclinic phase was formed after annealing at 1100 °C. The luminescent properties were evaluated through luminescence spectroscopy. More intense NIR emission and higher inhomogeneous broadening was observed for the Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped samples annealed at 600 °C in comparison to the standards annealed at higher temperatures, revealing itself more promising for applications concerning NIR emission. Despite revealed to be in the T crystalline phase, the 900 °C annealed standards presented a profile for both excitation and emission spectra similar to lanthanide ions in monoclinic niobium oxide phase, indicating that the lanthanide ions occupy preferably symmetry sites similar to the M phase (monoclinic). Intense emission in the visible region after energy upconversion by NIR excitation at 980 nm was observed. The dynamics for the upconversion process was studied for the different crystalline phases. Nd<sup>3+</sup> doped samples exhibited intense NIR luminescence. Furthermore, inhomogeneous broadening was analogously observed for the samples containing the orthorhombic phase of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Similar behavior concerning the crystalline phases of niobium oxide was observed to be independent of the lanthanide ion. The Eu<sup>3+</sup> doping was indispensable for complementary structural characterization, clearly evidencing the presence of lanthanide ions occupation in different many symmetry sites when inserted into the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> matrix annealed at 600 °C with

orthorhombic structure. However, luminescence results showed analogous symmetry sites for the samples annealed at 900 and 1100 °C, indicating a S4 or C2 symmetry coordination sphere of lanthanide ions. Regarding the preparation of silica particles, it was evaluated particles diameter change in function of the ammonium concentration in the reactive medium. Sol gel methodology was used, where Stöber synthesis was applied. The coating methodologies studied presented the same crystalline phase as the niobium oxide standard annealed at 900 °C, as observed by X-ray diffractograms. The Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coating presence was confirmed by characteristic peaks of the orthorhombic phase for niobium oxide in their X-ray diffractogram, in addition to specific vibrational modes in its RAMAN scattering spectrum. The niobium oxide deposition on the surface of the silica nanoparticles was not homogeneous, but presented interesting luminescent property. Concerning Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped samples, an intense emission in the visible region was observed under 980 nm excitation. In addition, their Zeta potential presented values under -30 mV at neutral pH, indicating high stability for their dispersions in physiological environment. Considering yet the intensity of the 1080 nm emission for the Nd<sup>3+</sup> doped systems and the 1550 nm for the Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped systems, it can be concluded that SiO<sub>2</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles as well as Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> standards have shown great potential for future applications in biophotonics, especially in bioimaging, nanothermometry and photodynamic therapy.

Keywords: Spectroscopy. Rare earths. Niobium Oxide.

## Sumário

Epígrafe .....	5
Dedicatória .....	6
Agradecimentos.....	7
1.Introdução .....	18
1.1 Os Íons Lantanídeos .....	18
1.1.2 O íon $\text{Eu}^{3+}$ : Principais características e aplicações .....	24
1.1.3 Os íons $\text{Er}^{3+}$ : Principais Características e suas Aplicações .....	26
1.1.4 O íon $\text{Yb}^{3+}$ : Principais características .....	30
1.1.5 O íon $\text{Nd}^{3+}$ : Principais características e aplicações.....	31
1.2 Óxido de Nióbio.....	33
1.3. Síntese Sol-Gel.....	34
2. Objetivos .....	38
2.1 Objetivo principal.....	38
2.2 Objetivos específicos .....	38
3. Parte Experimental .....	39
3.1. Síntese de nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ).....	39
3.2 Recobrimento de $\text{SiO}_2$ com $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (partículas core@shell) .....	40
3.3 Padrão de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	41
3.4. Caracterização estrutural, morfológica e espectroscópica .....	42
4. Resultados e Discussão .....	44
4.1 Propriedades Morfológicas e Estruturais .....	44
4.2 Estrutura Vibracional .....	56
4.3 Superfície das partículas: Potencial Zeta .....	66
4.4 Propriedades Luminescentes .....	68
4.4.1 Luminescência de $\text{Eu}^{3+}$ .....	68
4.4.2 Emissão no infravermelho próximo .....	84
4.4.3 Conversão ascendente de energia do infravermelho próximo para visível....	95
5. Conclusão.....	111

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Hamiltoniano de campo central e suas diferentes perturbações. ....	21
<b>Figura 2.</b> Diagrama de níveis de energia de íons lantanídeos trivalentes em $\text{LaCl}_3$ . ....	22
<b>Figura 3.</b> Terras raras empregados em diferentes componentes de Veículo Híbrido Elétrico Prius™ .....	23
<b>Figura 4.</b> Diagrama parcial de níveis de energia para $\text{Eu}^{3+}$ .....	25
<b>Figura 5.</b> Diagrama parcial dos níveis de energia e as principais emissões exploradas para $\text{Er}^{3+}$ com excitação em 980 nm.....	26
<b>Figura 6.</b> Curva de atenuação versus comprimento de onda de uma fibra óptica de sílica. A faixa espectral correspondente as diferentes bandas da terceira janela de telecomunicações estão indicadas. ....	27
<b>Figura 7.</b> Profundidade de penetração de diferentes tipos de radiação na pele humana. ....	28
<b>Figura 8.</b> Perdas ópticas da pele humana e janelas de transparência biológica na região do infravermelho próximo.....	29
<b>Figura 9.</b> Diagrama de Dieke para níveis eletrônicos de íons $\text{Yb}^{3+}$ em um determinado ambiente cristalino com desdobramento máximo de seus componentes Stark. ....	30
<b>Figura 10.</b> Diagrama parcial de níveis eletrônicos de íons $\text{Nd}^{3+}$ . ....	32
<b>Figura 11.</b> Nanopartículas $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ preparadas a partir do mesmo precursor (nitrato de gadolínio hexaidratado) sob diferentes metodologias: a) Precipitação homogênea com ureia; b) Síntese hidrotérmica. ....	35
<b>Figura 12.</b> Principais rotas do processo Sol-Gel e produtos obtidos. ....	36
<b>Figura 13.</b> Diferentes aplicações envolvendo sílica preparada por metodologia sol-gel:a) nanopartículas monodispersas de sílica com tamanho médio de 45,5 nm; painel coletor de poeira estelar a base de aerogel de sílica do satélite Stardust, NASA.....	37
<b>Figura 14.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as nanopartículas de $\text{SiO}_2$ . a) $\text{Si}_{0,1}$ ; b) $\text{Si}_{0,25}$ ; c) $\text{Si}_{0,5}$ ; d) $\text{Si}_{1,26}$ ; e) $\text{Si}_{2,5}$ . ....	45

<b>Figura 15.</b> Influência da concentração de amônia no tamanho das nanopartículas de SiO <sub>2</sub> . .....	46
<b>Figura 16.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as nanopartículas de SiO <sub>2</sub> recobertas com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : a) ErNb_1; b) ErNb_2; c) ErNb_3.; d) ErNb_4.; e) ErNb_5; f) EuNb_1. ....	47
<b>Figura 17.</b> Difratoogramas de raios X para os diferentes padrões de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : a) Padrões codopados com Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> ; b) Padrões dopados com Nd <sup>3+</sup> ; c) Padrões dopados com Eu <sup>3+</sup> ....	49
<b>Figura 18.</b> Estrutura cristalina da fase T para Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	51
<b>Figura 19.</b> Estrutura cristalina da fase H para Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	52
<b>Figura 20.</b> Difratoograma de raios X da amostra EuT900 na faixa de 20 a 30° .....	54
<b>Figura 21.</b> Difratoogramas de raios X para os diferentes sistemas core@shell.....	55
<b>Figura 22.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho de nanopartículas de sílica sintetizadas pela metodologia Stöber com diferentes concentrações de amônia.....	57
<b>Figura 23.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho de padrões de óxido de nióbio: a) Padrões codopados com Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> ; b) Padrões dopados com Eu <sup>3+</sup> .....	59
<b>Figura 24.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho de padrões de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : a) Padrões dopados com Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> ; b) Padrões dopados com Eu <sup>3+</sup> .....	60
<b>Figura 25.</b> Espectros de espalhamento RAMAN de diferentes padrões de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Eu <sup>3+</sup>	62
<b>Figura 26.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho para os diferentes sistemas SiO <sub>2</sub> @Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e <i>template</i> de sílica [adicionado para comparar pequenas mudanças na região de 1000 a 400 cm <sup>-1</sup> ].....	64
<b>Figura 27.</b> Espectro de espalhamento RAMAN para core@shell EuNb_1 .....	66
<b>Figura 28.</b> Potencial Zeta para amostras T900, Si_0,25 , Nb_3 para diferentes valores de pH. ....	67
<b>Figura 29.</b> Espectros de excitação para sistemas nanoparticulados dopados com Eu <sup>3+</sup> com emissão em 612 nm .....	69
<b>Figura 30.</b> Espectros de emissão de sistemas nanoparticulados dopados com Eu <sup>3+</sup> com diferentes comprimentos de onda de excitação: a) 394 nm; b) 464 nm; c) 266 nm.....	71
<b>Figura 31.</b> Curvas de decaimento do estado excitado <sup>5</sup> D <sub>0</sub> dos íons Eu <sup>3+</sup> sobre diferentes comprimentos de onda de excitação: a) 394 nm; b) 464 nm; c) 266 nm.....	78
<b>Figura 32.</b> Espectros de excitação com emissão em 1550 nm dos diferentes padrões de óxido de nióbio. ....	86

<b>Figura 33.</b> Comparação de intensidade entre espectros de excitação com emissão em 1550 nm acompanhando a emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [texto alterado para deixar claro que a emissão foi fixada no máximo de intensidade de cada amostra, e não exatamente em 1550 nm, visto que o máximo de cada uma não se deu nesse valor precisamente, induzindo a erros na leitura] dos diferentes padrões de óxido de nióbio. ....	87
<b>Figura 34.</b> Espectros de emissão na região do infravermelho com excitação em 980 nm dos diferentes padrões do óxido de nióbio. ....	88
<b>Figura 35.</b> Comparação de intensidade entre espectros de emissão na região do infravermelho com excitação em 980 nm dos diferentes padrões de óxido de nióbio. ....	89
<b>Figura 36.</b> Espectros de excitação (normalizados) com emissão em 1550 nm para ErNb_1, ErNb_2 e ErNb_3. ....	90
<b>Figura 37.</b> Espectro de emissão na região do infravermelho (normalizados) com excitação em 980 nm para ErNb_1, ErNb_2 e ErNb_3. ....	91
<b>Figura 38.</b> Espectros de emissão na região do infravermelho próximo (normalizados) com excitação em 882 nm para diferentes padrões $Nb_2O_5:Nd^{3+}$ ....	93
<b>Figura 39.</b> Espectros de emissão na região do infravermelho próximo com excitação em 882 nm para diferentes padrões $Nb_2O_5:Nd^{3+}$ ....	94
<b>Figura 40.</b> Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErT600 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando. ....	96
<b>Figura 41.</b> Diagrama de cromaticidade para amostra ErT600 ....	97
<b>Figura 42.</b> Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErT900 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando. ....	98
<b>Figura 43.</b> Diagrama de cromaticidade para amostra ErT900 ....	99
<b>Figura 44.</b> Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErT1100 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando. ....	100
<b>Figura 45.</b> Diagrama de cromaticidade para amostra ErT1100 ....	101
<b>Figura 46.</b> Mecanismos de conversão ascendente entre $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ : a) ESA; b) e c) ETU; d) $n=1,5$ fótons. ....	102
<b>Figura 47.</b> Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErNb_1 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando ....	104
<b>Figura 49.</b> Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErNb_2 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando ....	106



<b>Figura 50.</b> Gráfico log das áreas da emissão no verde e no vermelho em função do log da potência para ErNb_1. ....	110
--	-----

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Amostras de sílica e concentrações de amônia utilizadas .....	39
<b>Tabela 2.</b> -Padrões de óxido de nióbio e seus respectivos dopantes e temperaturas de tratamento térmico .....	41
<b>Tabela 3.</b> Relação de área entre as transições intraconfiguracionais f-f $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para os compostos de $Nb_2O_5:Eu^{3+}$ variando o comprimento de onda de excitação .....	75
<b>Tabela 4.</b> Tempo de vida do estado excitado $^5D_0$ do íon $Eu^{3+}$ para padrões $Nb_2O_5:Eu^{3+}$ sobre diferentes comprimentos de onda de excitação .....	80
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica do estado excitado $^5D_0$ com excitação em 394 nm .....	82
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica do estado excitado $^5D_0$ com excitação em 464 nm .....	83

# 1.Introdução

## 1.1 Os Íons Lantanídeos

Os íons lantanídeos, frequentemente conhecidos como terras raras, se caracterizam como elementos químicos que vão do Lantânio (La, Z=57) ao Lutécio (Lu, Z=71). Devido a suas propriedades similares, os elementos ítrio (Y, Z= 39) e escândio (Sc, Z=21) são incluídos pela IUPAC na categoria de terras raras (LEIGH, 1990).

Oficialmente, a história das terras raras iniciou-se com a descoberta do mineral iterbita por Carl Axel Arrhenius em 1787 na pequena vila de Ytterby, próxima a Estocolmo. O nome “terras raras” se originou do fato de que os primeiros lantanídeos encontrados se apresentavam na forma de óxidos metálicos encontrados na natureza, sendo o termo “terra” utilizado por muito tempo para se referir a esses óxidos e, por se encontrarem apenas em alguns minerais e serem de difícil separação na época, tais elementos receberam a denominação “raras” (DE SOUZA, 2014).

A dificuldade de se separar os elementos da família dos lantanídeos durante o século 18 se deve a estes possuírem propriedades físicas e químicas muito similares, sendo necessário um maior desenvolvimento técnico-científico para sua separação e identificação, e foi somente no início do século 20 que praticamente todos os elementos naturais foram identificados (SINHA, 1976; GSCHNEIDER JR., 1987).

A maior parte dos íons lantanídeos apresenta como forma mais estável os íons em estado de oxidação  $3^+$ . Ao observar-se a distribuição eletrônica de seus átomos, têm-se que, em ordem energética, os lantanídeos apresentam de maneira genérica a configuração do estado fundamental  $[Xe]6s^2 4f^n 5d^{0-1}$ , e no decorrer da série, temos portanto o preenchimento dos orbitais f. Quando analisamos as curvas de distribuição radial, os orbitais f estão distribuídos mais internamente, possuindo uma certa blindagem com relação ao campo cristalino pelos orbitais mais externos (MOELLER, 1975). Dentre as consequências de maior impacto em suas propriedades físico-químicas, destacam-se a contração lantanídea e suas características espectroscópicas.

A contração lantanídica se deve pelo maior aumento da força de atração dos prótons (carga nuclear efetiva) em relação ao aumento do raio, visto que estes se alocam em orbitais mais internos. Conseqüentemente, tem-se uma pequena variação do raio atômico ao longo da família dos lantanídeos e mesmo uma redução em seu raio atômico (GUILLOU, 2005).

As propriedades espectroscópicas se destacam por sua diferença ante aos metais de transição, visto que estes possuem seus espectros de excitação e emissão extremamente sensíveis à natureza do campo ligante em que se encontram. Isso se deve aos orbitais d serem orbitais mais externos, havendo um grande recobrimento entre os orbitais do íon metálico e os ligantes durante a formação dos orbitais moleculares. Os elétrons nos orbitais 4f, por sua vez, encontram-se blindados pelos orbitais 5s e 5p, não sofrendo grande perturbação de seus níveis em presença de campo ligante. No caso dos íons lantanídeos, a perturbação devido ao acoplamento spin-orbita é maior que aquela devido ao campo cristalino. O resultado é que têm-se seus espectros de excitação e emissão próximos ao de seu íon livre no vácuo (LEE, 1999). No caso dos compostos a base de lantanídeos, a interação do íon metálico com o campo ligante tem forte caráter iônico nas ligações químicas.

A seguir são apresentados os diferentes hamiltonianos que resultam em perturbação aos níveis de energia de um dado átomo ou íon livre, descrito inicialmente pela equação de Schrödinger. As principais diferenças entre elementos de transição e de transição interna podem ser sumarizadas com relação às grandezas dessas perturbações.

Quando se tem um sistema multieletrônico, assume-se que cada elétron sofre independentemente a influência do núcleo e demais elétrons. Desta forma, adota-se o Hamiltoniano do campo central ( $H_0$ ) considerando as energias das possíveis configurações eletrônicas para cada íon (GONÇALVES, 2001; LIU, 2005).

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum \frac{ze^2}{r_i}$$

Em seguida, deve-se considerar a perturbação sofrida pelo hamiltoniano de campo central proveniente da repulsão coulômbica ( $H_{RE}$ ) e do acoplamento spin-orbital ( $H_{SO}$ ). Considerando-se tais perturbações, o hamiltoniano para um íon livre ( $H_{IL}$ ) se torna:

$$H_{IL} = H_0 + H_{RE} + H_{SO}$$

O hamiltoniano da repulsão intereletrônica ( $H_{RE}$ ) quebra a degenerescência das configurações eletrônicas nos termos  $^{2S+1}L$ , onde  $L$  é o momento orbital total e  $S$  o momento de spin total. Tais termos são escritos em função dos parâmetros de Racah.

$$H_{RE} = \sum_{i>j=1} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

O hamiltoniano do acoplamento spin-orbital ( $H_{SO}$ ) é o operador de interação entre o spin e a órbita do elétron. Tal operador quebra a degenerescência dos termos  $^{2S+1}L$  em diversos valores de  $J$ , variando em  $(2J+1)$  (MALTA, 2003)

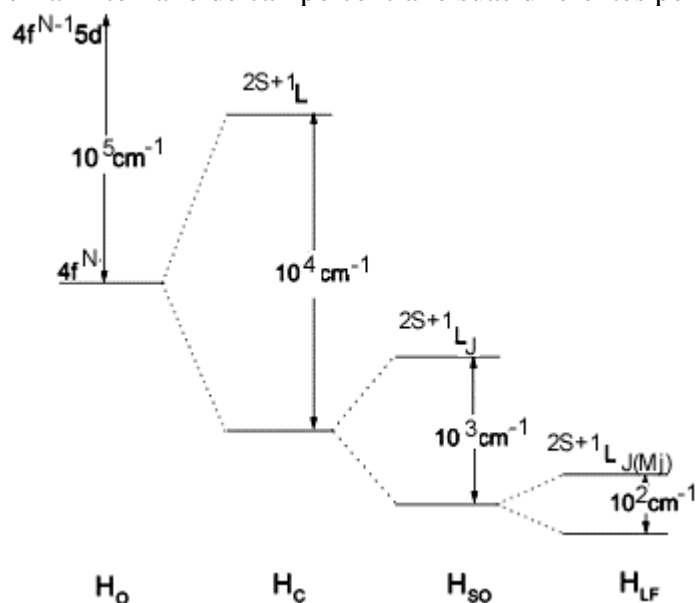
$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(l_i \cdot s_i)$$

Por fim, deve-se considerar que, ao encontrar-se em um ambiente químico, como um meio cristalino, o íon livre deixa de ter uma simetria esférica com degenerescência  $(2J+1)$  para adotar uma simetria em função do meio em que se encontra. Dessa forma, os termos  $^{2S+1}L$  terão a quebra da degenerescência dependente da simetria adotada. De modo a descrever esta perturbação consequente do campo ligante passa-se a utilizar um hamiltoniano do campo ligante ( $H_{CL}$ ) e o hamiltoniano que descreve o sistema passa a ser uma soma desta perturbação com o hamiltoniano do íon livre. (GONÇALVES, 2001)

$$H = H_{IL} + H_{CL}$$

Uma vez que o recobrimento entre os orbitais  $d$  e dos ligantes é maior, tem-se que a perturbação oriunda de  $H_{CL}$  é maior para os metais de transição externa. Desse modo, o que se tem é uma maior influência do termo  $H_{SO}$  para os íons lantanídeos em relação a  $H_{CL}$ .

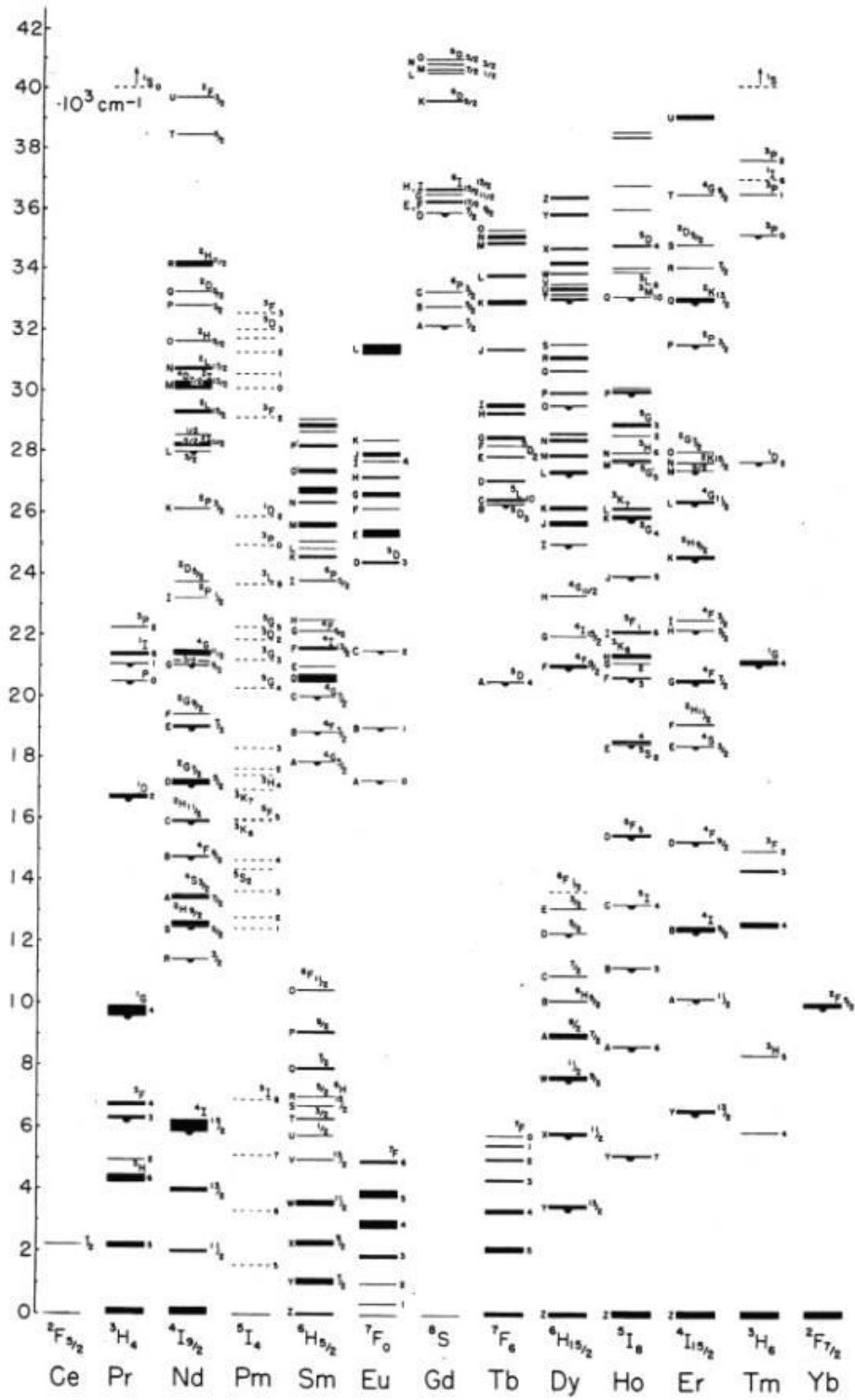
**Figura 1.** Hamiltoniano de campo central e suas diferentes perturbações.



Fonte: Adaptado de MALTA (2003)

As transições  $4f-4f$  ocorrem desde o infravermelho próximo ao ultravioleta, mas a grande maioria na região do visível, caracterizadas por linhas finas e de relativa baixa intensidade, com forças do oscilador típicas entre  $10^{-7}$  e  $10^{-5}$ . A atribuição das transições eletrônicas dos íons lantanídeos normalmente é realizada tomando como base o Diagrama parcial de níveis de energia de Dieke (1968), representado na **Figura 2**. Neste diagrama estão representados os níveis de energia até cerca de  $40.000 \text{ cm}^{-1}$ , com as respectivas atribuições dos termos espectroscópicos ( $2S+1L_J$ ) para todos os íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) dispersos em uma matriz de  $\text{LaCl}_3$ . Os principais níveis emissores encontram-se marcados por um semicírculo no digrama (DIEKE, 1968).

**Figura 2.** Diagrama de níveis de energia de íons lantanídeos trivalentes em LaCl<sub>3</sub>.



Fonte: Adaptado de DIEKE (1968)

As primeiras aplicações das terras raras se deram no final do século 19 com a invenção da camisinha de gás moderna por Carl Auer von Welsbach, químico também responsável por isolar os elementos neodímio e praseodímio, sendo responsáveis pela iluminação das ruas até o advento da energia elétrica no início do século 20 (PECORARO, 1999). Na sociedade atual, diversas tecnologias indispensáveis como lâmpadas fluorescentes e aparelhos eletrônicos (computadores, celulares, televisores, etc.) apresentam terras raras em sua composição e inúmeras novas aplicações continuam sendo desenvolvidas, abrangendo desde catalisadores a componentes ópticos (ANTOLINI, 2011; DEVI *et al.*, 2016). A versatilidade e a quantidade com que estes elementos são empregados são evidenciadas na confecção de um veículo elétrico híbrido como o Prius<sup>TM</sup>, que apresenta um total de ao menos 4,5 quilogramas de terras raras em mais de 35 de seus componentes, sendo 3,5 kg só em sua bateria (YANO *et al.*, 2016).

**Figura 3.** Terras raras empregados em diferentes componentes de Veículo Híbrido Elétrico Prius<sup>TM</sup>



Fonte: (SCHELMETIC, 2012)

Devido à quantidade de terras raras empregadas em escala global nos mais diversos setores, questões importantes como a sua disponibilidade e movimentação entre tantos países que o utilizam vêm à tona no setor geopolítico, visto que apenas a China é responsável por no mínimo 95% da exportação destes materiais, pode-se afirmar que indiretamente tais elementos

influenciam tanto as relações internacionais quanto a relação entre indústrias de diferentes setores. Somando-se ainda fatores como o impacto ambiental gerado pelo processo de extração de suas jazidas e a crescente demanda pela reciclagem do volume de lixo eletrônico contendo estes elementos, torna-se claro o porquê do número de trabalhos envolvendo-os apresentar um crescimento exponencial ao longo de mais de um século de seu estudo.

Nosso interesse está focado especialmente em usufruir das propriedades ópticas destes íons para o desenvolvimento de novos materiais luminescentes com aplicação em Fotônica e mais especificamente Biofotônica.

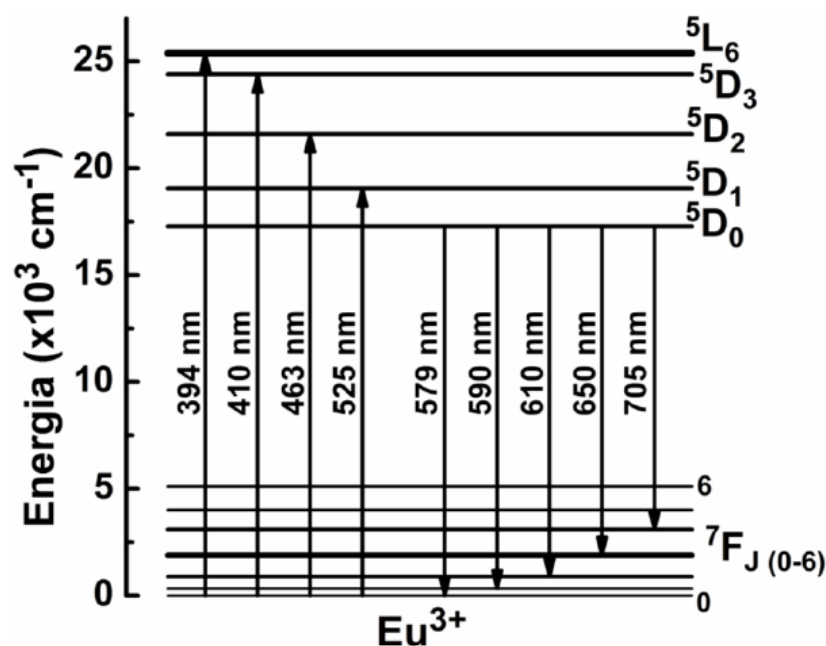
### 1.1.2 O íon $\text{Eu}^{3+}$ : Principais características e aplicações

O íon  $\text{Eu}^{3+}$ , de configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^6$ , é amplamente utilizado em aparelhos celulares, televisores e lâmpadas como um luminóforo vermelho (RONDA, 1998). Assim como os demais elementos terras raras as emissões correspondentes às suas transições apresentam um tempo de vida maior (na ordem de mili segundos) quando comparado a diversos outros fluoróforos tais como materiais biológicos (na ordem de nano ou micro segundos). Os longos tempos de vida dos estados excitados dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  possibilitam, com a utilização de espectroscopia com resolução temporal, sua aplicação como marcadores biológicos (ZHU, 2016). Na literatura, são descritos sistemas que usam partículas dopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  para bioimageamento terapia fotodinâmica, usando resolução temporal para discriminar luminescência proveniente de tecidos em componentes biológicos (DASARI *et al.*, 2016).

Além de suas aplicações oriundas diretamente de sua emissão no vermelho, o európio apresenta emissões a partir do  $^5\text{D}_0$  para o  $^7\text{F}_j$  cuja permissividade e, conseqüentemente, intensidade, é dependente do sítio de simetria em que se encontram os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Dessa maneira, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode contribuir como uma sonda estrutural para a matriz em que se encontra (VIANA, 2017). As emissões a partir do estado excitado  $^5\text{D}_0$  possuem a característica de apenas um nível emissor após a quebra de degenerescência, visto que esta se desdobra em  $2J+1$  componentes Stark, no caso,  $J=0$ , em contraste a outros íons terras raras, que apresentam sua degenerescência quebrada em múltiplos níveis. A **Figura 4** traz um diagrama parcial dos níveis de energia para  $\text{Eu}^{3+}$  bem como as indicações das principais transições (absorção e emissão).



Figura 4. Diagrama parcial de níveis de energia para  $\text{Eu}^{3+}$

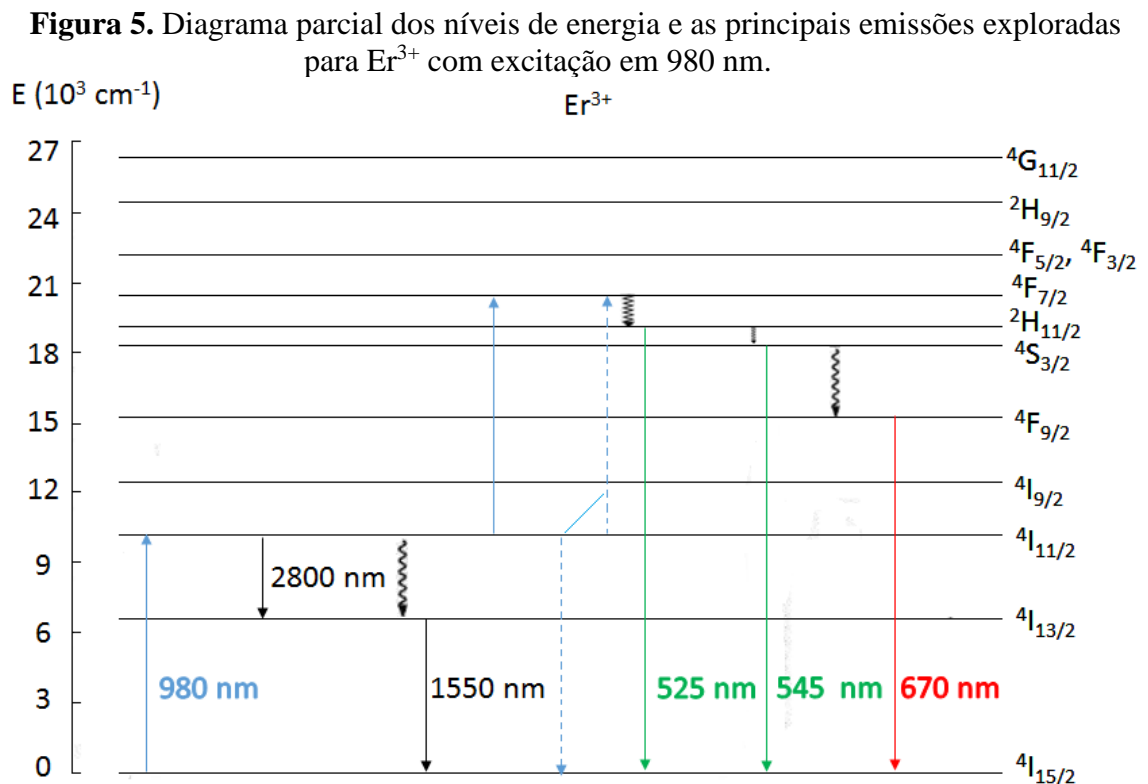


Fonte: Adaptado de DIEKE (1968)

Dentre às transições a partir do nível  $^5D_0$ , três merecem especial atenção por suas regras de seleção e consequentes informações da simetria em que se encontra:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , por possuir um valor de  $\Delta J=0$ , é, a rigor, proibida por dipolo-magnético. No entanto, na ausência de um centro de inversão, pode ocorrer uma mistura entre as componentes de paridade oposta dos níveis das camadas da configuração  $4f^n$  e componentes ímpares do campo cristalino, possibilitando o aparecimento de tal transição no espectro de emissão. A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , por sua vez, apresenta  $\Delta J=1$ , sendo caracterizada como uma transição regida apenas por dipolo-magnético, ou seja, a intensidade de sua emissão independe do sítio de simetria em que se encontram os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Por outro lado, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  possui  $\Delta J=2$ , sendo uma transição do tipo dipolo-elétrico, cuja intensidade depende da simetria em que se encontram os íons na matriz, razão pela qual é frequentemente referida como transição “hipersensível”. Portanto, por meio da razão entre a intensidade das bandas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , é possível identificar se os íons  $\text{Eu}^{3+}$  se apresentam em sítios de alta ou baixa simetria (REISFELD, 2004).

### 1.1.3 Os íons $\text{Er}^{3+}$ : Principais Características e suas Aplicações

O érbio é um elemento terra rara pertencente ao grupo dos lantanídeos. Na sua forma mais estável, ele apresenta sua configuração eletrônica como  $[\text{Xe}]4f^{11}$  e estado de oxidação 3+. Suas principais aplicações se devem por suas emissões no infravermelho e no visível por meio de processos de conversão ascendente de energia (DESURVIRE, E. 1992; AUZEL, 2004).



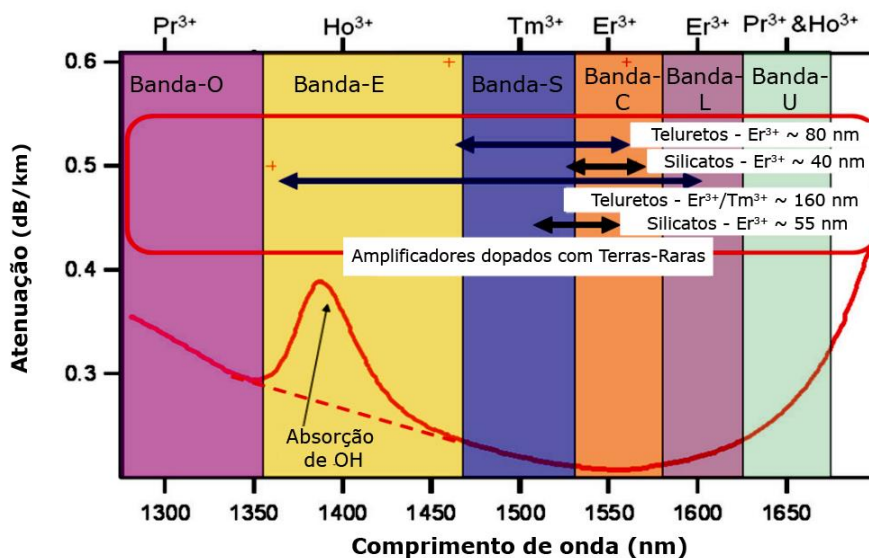
Fonte: Adaptado de DIEKE (1968)

Diversas transições foram exploradas no infravermelho como dispositivos de óptica integrada, lasers e amplificadores ópticos (ANTIPOV, 2016; HENDERSON-SAPIR, 2016), havendo grande destaque para a transição  $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ . A emissão correspondente a esta transição eletrônica configuracional ocorre em aproximadamente 1550 nm, um comprimento de onda que se encontra na terceira janela de comunicações ópticas, também conhecida como banda C (LI, 2016). A **Figura 6** mostra uma curva de atenuação de uma fibra óptica de sílica e em destaque encontram-se as janelas usadas em transmissão de sinal óptico. A terceira janela

de telecomunicação coincide com um mínimo de atenuação das fibras ópticas a base de sílica. Atualmente a terceira janela encontra-se subdividida nas bandas S (*short-band*) (1460-1530 nm), C (*center-band*) (1530-1565 nm) e L (*long-band*) (1565-1625 nm). Como nesta mesma faixa de transparência ocorre a emissão de  $\text{Er}^{3+}$ , este íon vem sendo aplicado como o elemento ativo para amplificadores ópticos a base de fibra ópticas, já encontradas no mercado. Estudando-se as características de uma dada matriz dopada com íons  $\text{Er}^{3+}$ , tais como índice de refração, simetria em que se encontram os íons lantanídeos, sua distribuição na rede e processos não-radiativos, pode-se atingir um tempo de vida de ms e uma elevada eficiência quântica para o estado  $^4\text{I}_{13/2}$ , um tempo longo o suficiente para permitir uma inversão de população e uma excelente amplificação óptica (DIGONNET, 2001).

De acordo com a FOA (*Fiber Optics Association*) pode-se ainda citar a região de 1,3  $\mu\text{m}$  divide entre as bandas O e E, e a banda U que seria referente a ampliação da terceira janela na faixa de comprimentos de onda de 1625-1675 nm.

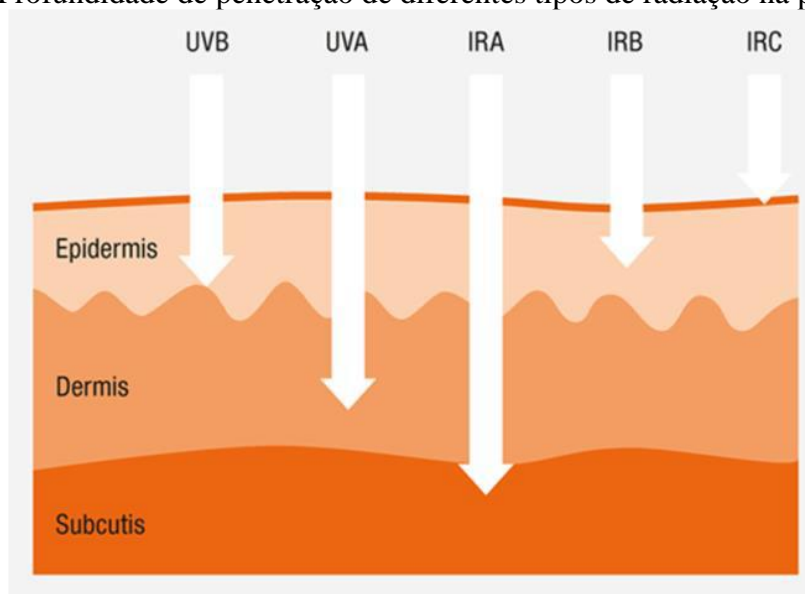
**Figura 6.** Curva de atenuação versus comprimento de onda de uma fibra óptica de sílica. A faixa espectral correspondente as diferentes bandas da terceira janela de telecomunicações estão indicadas.



Fonte: (PRAKASH *et al.*, 2011).

As principais emissões no visível para o íon  $\text{Er}^{3+}$  ocorrem em 525 nm, 545 nm e 670 nm, comprimentos de onda correspondentes à região do verde e vermelho no espectro visível, sendo aplicadas em lasers, conversores de energia e Biofotônica (TONG, 1989). O érbio possui inúmeras características que o tornam ideal como um marcador óptico biológico: a população dos níveis emissores no visível se dá pelo processo de conversão ascendente de energia envolvendo a absorção de fótons na transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  em 980 nm, correspondente à segunda janela de transparência biológica, o que minimiza a absorção do tecido biológico levando à maior penetração da fonte de excitação sem que haja maiores danos ao tecido, e o tempo de vida dos níveis emissores do íon  $\text{Er}^{3+}$  se dá na ordem de milissegundos, em contraste ao tempo de nano segundos para o material biológico (ALKAHTANI, 2016). Na **Figura 7** pode ser verificada a profundidade de penetração de diferentes tipos de radiação na pele humana. Claramente se observa que parte do infravermelho próximo pode atingir tecidos mais profundos.

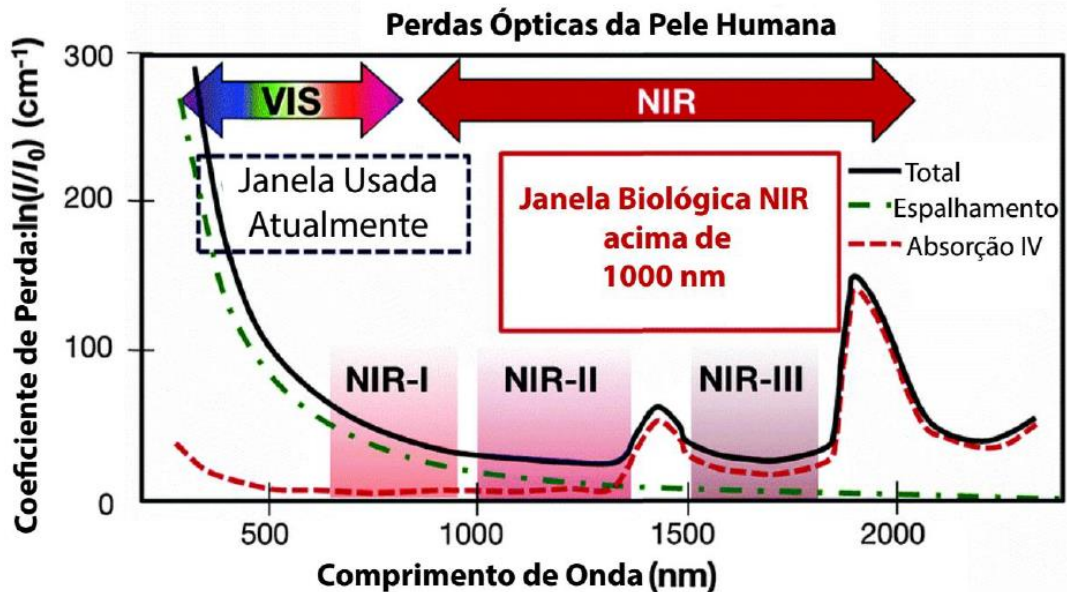
**Figura 7.** Profundidade de penetração de diferentes tipos de radiação na pele humana.



Fonte: Adaptado de PEREIRA (2016)

Recentemente, são consideradas três janelas de transparência biológica, representadas na **Figura 8** como NIR-I, NIR-II e NIR-III. Para melhor compreensão são apresentadas ainda nesta figura as perdas ópticas devido a componentes constituintes da pele humana.

**Figura 8.** Perdas ópticas da pele humana e janelas de transparência biológica na região do infravermelho próximo.



Fonte: Adaptado de HEMMER (2016)

Desta forma, nanopartículas contendo íon  $\text{Er}^{3+}$  como centro emissor podem ser usadas visando a obtenção de luminescência no infravermelho próximo (NIR-III e NIR-II) após excitação no visível ou infravermelho próximo (NIR-I e NIR-II), ou ainda excitação no infravermelho próximo e emissão no infravermelho ou visível por um processo de conversão ascendente de energia (NIR-III e NIR-II emitindo NIR-I). Essas características permitem a aplicação como marcadores ópticos, biomarcadores, biosensores, para bioimageamento ou ainda para a parte terapêutica. Desta forma, podemos obter partículas multifuncionais para aplicação em Teranóstica.

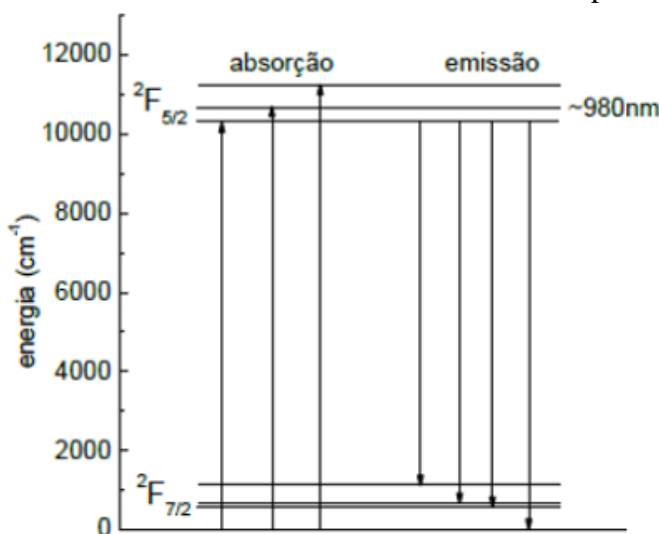
A emissão em comprimentos de onda específicos, aliada à penetrabilidade da radiação no infravermelho próximo, também permite a aplicação de terapia fotodinâmica em tecidos mais profundos. A principal estratégia reside em excitar as nanopartículas com infravermelho próximo e obter emissão na região do visível, específica para a ativação de um fármaco para a produção de oxigênio singlete. Neste caso a ativação ocorre indiretamente mediante à absorção de um comprimento de onda emitido pelas nanopartículas (ZHANG, 2013).

Outra propriedade interessante das emissões  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente em 525 e 545 nm, é que a relação entre suas intensidades varia com a temperatura, o que torna possível o uso de nanopartículas dopadas com íons  $\text{Er}^{3+}$  em nanotermometria (BRITES *et al.*, 2010).

### 1.1.4 O íon $\text{Yb}^{3+}$ : Principais características

O Itérbio (Yb) é um elemento terra rara pertencente ao grupo dos lantanídeos cujo estado de oxidação mais estável é 3+, onde se apresenta na forma de íons  $\text{Yb}^{3+}$  de configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^{13}$ . Sua estrutura eletrônica possui apenas uma transição,  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ . Graças a esta transição possuir uma alta seção de choque para a radiação eletromagnética na faixa de 980 nm, os íons  $\text{Yb}^{3+}$  são muito utilizados como dopantes para lasers do estado sólido, tanto em matrizes vítreas quanto cristalinas, com emissão próxima a 1  $\mu\text{m}$ .

**Figura 9.** Diagrama de Dieke para níveis eletrônicos de íons  $\text{Yb}^{3+}$  em um determinado ambiente cristalino com desdobramento máximo de seus componentes Stark.



Fonte: Adaptado de DIEKE (1968)

Ao comparar-se a seção de choque para uma excitação em 980 nm entre íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , observou-se que o valor encontrado para a transição  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  se mostra cerca de 10 vezes maior que o encontrado para a transição  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Considerando-se a possibilidade da transferência de energia não-radiativa entre íons em uma

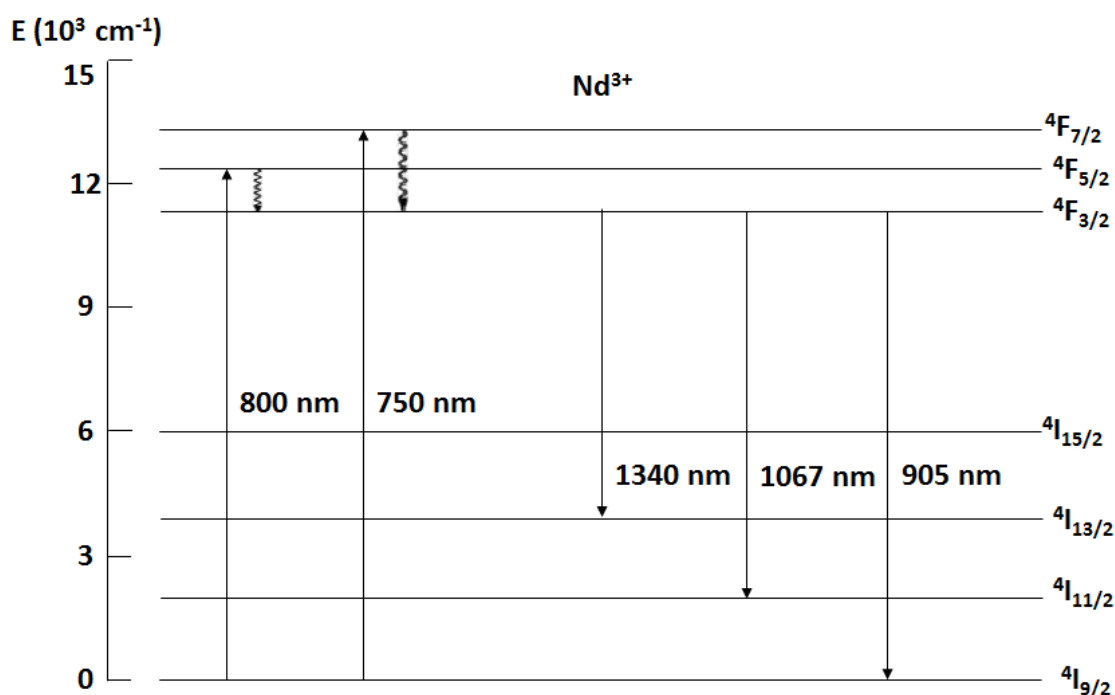
dada matriz, um sistema co-dopado com íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  pode levar a uma maior população de estados excitados dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e, conseqüentemente, a emissões mais intensas tanto no visível quanto no infravermelho quando comparado a uma excitação direta apenas nos íons  $\text{Er}^{3+}$  (HEHLEN, 1997). Por esta característica o íon  $\text{Yb}^{3+}$  é amplamente utilizado em sistemas co-dopados com íons terras raras como um excelente sensibilizador, cujas aplicações abrangem da Biofotônica ao aprimoramento de células solares.

### 1.1.5 O íon $\text{Nd}^{3+}$ : Principais características e aplicações

O neodímio é um terra-rara pertencente ao grupo dos lantanídeos com número atômico igual a 60. Em sua forma mais estável, ele se apresenta na forma de íons  $\text{Nd}^{3+}$  de configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^3$ . É conhecido principalmente por ser empregado na confecção de ímãs em dispositivos eletrônicos como discos rígidos e motores elétricos, além de lasers do estado sólido Nd:YAG cujas aplicações variam do tratamento de câncer de pele a lesões odontológicas (GUTFLEISCH, 2011; ORTIZ, 2015).

O diagrama parcial de níveis de energia do íon  $\text{Nd}^{3+}$  pode ser visto na **Figura 10**, bem como as suas principais transições eletrônicas. Uma das principais transições que podem ser exploradas é  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ .

**Figura 10.** Diagrama parcial de níveis eletrônicos de íons Nd<sup>3+</sup>.



Fonte: Adaptado de DIEKE (1968)

Pode-se observar que o íon Nd<sup>3+</sup> pode ser excitado e exibir luminescência dentro da primeira e segunda janela de transparência biológica, ou seja, onde tecidos biológicos possuem baixa absorção (vide Figura 8). Desta forma, nanopartículas dopadas com íons Nd<sup>3+</sup> podem ser aplicadas em imageamento em tecidos biológicos, seja explorando a emissão no infravermelho ou ainda conversão ascendente de energia. Recentemente, foi observada que a emissão do Nd<sup>3+</sup> pode ser aplicada em nanotermometria, para medir temperaturas de meios biológicos (CARRASCO *et al.*, 2015). Partículas dopadas com íons lantanídeos tem se revelado bastante promissoras para esta ultima aplicação, podendo representar uma ferramenta para aferir a temperatura local em determinados meios biológicos, como por exemplo em células tumorais e em determinados tratamentos, especialmente em processos de hipertermia aplicados em células cancerígenas.

Um dos principais focos desta dissertação foi exatamente em estudar as propriedades espectroscópicas de emissão de íons Nd<sup>3+</sup> em sistemas nanoestruturados à base de óxido de nióbio.



## 1.2 Óxido de Nióbio

O Nióbio (Nb) é um metal de transição pertencente ao mesmo grupo que o Tântalo (Ta), elemento com o qual compartilha propriedades químicas similares, como o mesmo raio atômico (0,74 Å). É encontrado na natureza na forma de óxidos mistos de composição (Fe/Mn)(Nb/Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> em minérios de columbita, tantalita, pirocloro e loparita, sendo sempre encontrado em conjunto com tântalo. Possui número atômico 41, e configuração eletrônica [Kr]4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup>, sendo seus compostos frequentemente encontrados no estado de oxidação +5.

O nióbio é amplamente utilizado em indústrias eletrônicas e aeroespaciais, bem como na produção de aço e superligas (OLIVEIRA *et al.*, 2016; DE OLIVEIRA *et al.*, 2017). No âmbito geopolítico, apresenta um grande importância econômica para o Brasil, visto que não apenas possui 95,34% de suas reservas mundiais como também é responsável por 90% de sua produção mundial (U.S. Geological Survey – Mineral Commodity Summaries 2017).

Dentre os diversos materiais que apresentam o nióbio em sua composição, destaca-se o óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) por possuir características muito desejáveis como matriz hospedeira para a dopagem com íons lantanídeos visando aplicações fotônicas. Primeiramente, têm-se que a rede do óxido de nióbio apresenta uma relativa baixa energia de fônon de rede, portanto há uma menor perda na forma de decaimento não radiativo por multifônons da rede. Além disso, possui um elevado índice de refração (n=2,4), uma boa faixa de transparência óptica e elevada solubilidade dos íons lantanídeos em sua matriz (AQUINO, 2013).

Uma das propriedades mais importantes para o óxido de nióbio é o polimorfismo, ou seja, a formação de diferentes fases cristalinas dependendo da temperatura de tratamento a que é submetido e mesmo dos precursores utilizados para a obtenção do óxido. Para o pentóxido de nióbio, três principais fases cristalinas são observadas em função do aumento da temperatura de tratamento: a fase T (formada em aproximadamente 500 °C), a fase M (formada em aproximadamente 800 °C) e a fase H (formada em aproximadamente 1000 °C) (KO e WEISSMAN, 1990). Uma vez que cada fase cristalina possui características distintas como a simetria em que se encontram os átomos de nióbio e a distância entre eles, conseqüentemente os íons lantanídeos alocados em uma dada estrutura cristalina ou amorfa do óxido de nióbio terão luminescência influenciada pelos seus sítios específicos de simetria. Portanto, o

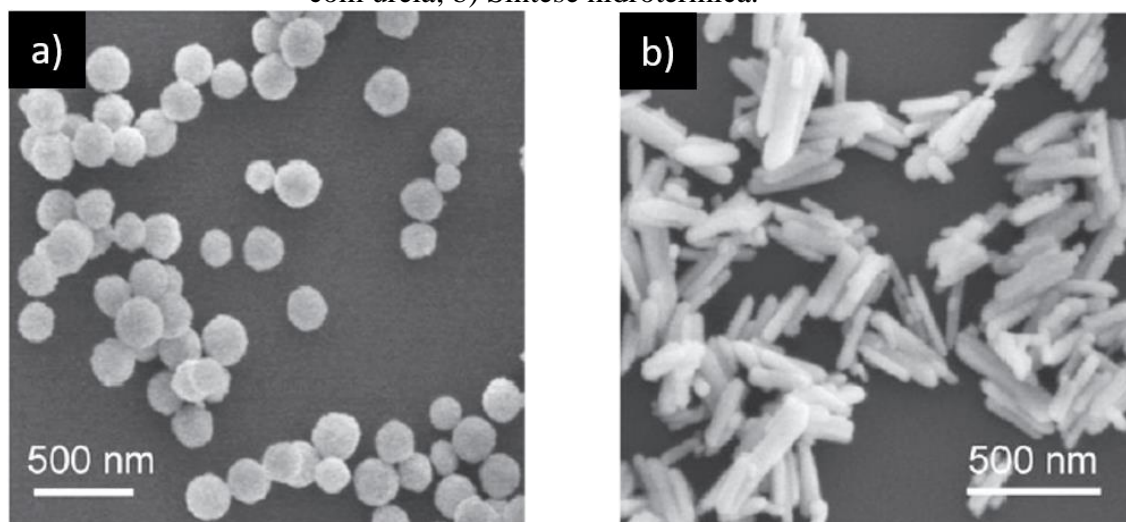
polimorfismo pode ser explorado de modo a favorecer determinada emissão desejada, conforme observado em trabalhos de (CAIXETA, FÁBIO JOSÉ *et al.*, 2016) em que a fase cristalina T favoreceu uma intensa e alargada emissão no infravermelho próximo, o que a torna uma matriz excelente para aplicação em telecomunicação.

Considerando-se a grande quantidade de características encontradas no óxido de nióbio como matriz para íons lantanídeos visando aplicações fotônicas e o impacto de suas diferentes estruturas cristalinas nessas aplicações, um dos enfoques deste presente trabalho é avaliar o impacto nas propriedades luminescentes de diferentes matrizes de óxido de nióbio obtidas por meio da hidrólise e condensação do precursor etóxido de nióbio dopadas com diferentes íons lantanídeos.

### 1.3. Síntese Sol-Gel

O processo Sol-Gel consiste em reações químicas envolvendo a hidrólise de determinados precursores, em sua maioria alcóxidos e sais inorgânicos, seguido de sua condensação levando à formação sólidos de dimensões nanométricas em que interações como van der Waals e cargas superficiais predominam ante à força gravitacional dispersos em um líquido (sol) . O ponto chave que permite a este processo tamanha versatilidade se dá exatamente pelo controle da taxa das reações de hidrólise e condensação por meio de parâmetros como pH, temperatura, meio reacional, tempo de reação e precursores utilizados, levando a produtos com diferentes morfologias. O controle morfológico das nanopartículas obtidas pode ser observado na **Figura 11**, onde a mudança na metodologia adotada permite a obtenção de nanopartículas de óxido de gadolínio na forma de esferas ou bastonetes utilizando-se o mesmo precursor (nitrato de gadolínio hexaidratado).

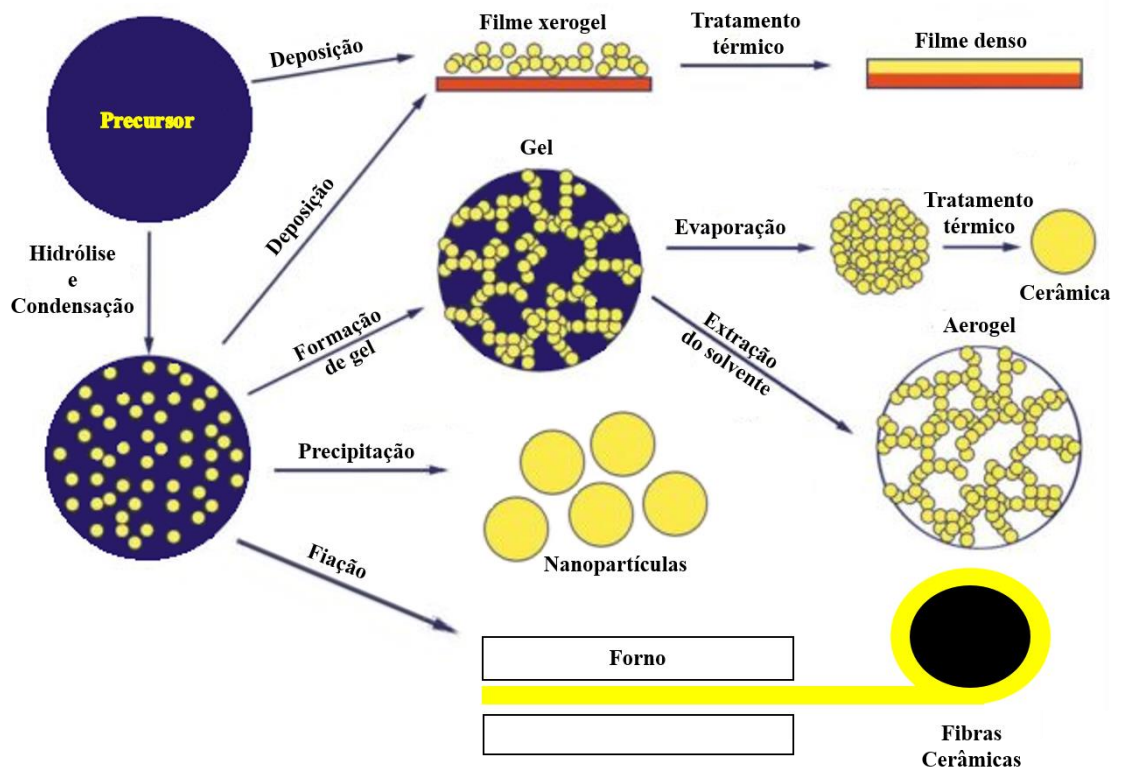
**Figura 11.** Nanopartículas  $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  preparadas a partir do mesmo precursor (nitrato de gadolínio hexaidratado) sob diferentes metodologias: a) Precipitação homogênea com ureia; b) Síntese hidrotérmica.



Fonte: Adaptado de HEMMER *et al.* (2012).

O sol obtido pode ser utilizado não apenas para a obtenção de nanopartículas por meio de sua precipitação, mas a uma gama de sistemas com características e, conseqüentemente, aplicações distintas dependendo do processo a que este é submetido em seguida. Os diferentes processos submetidos a um sol para a obtenção de diferentes sistemas na metodologia sol-gel se encontram ilustrados na **Figura 12**. O sol pode ser aplicado na confecção de filmes com espessura controlada por meio da imersão de um substrato de interesse à dispersão coloidal, ou pode se dar continuidade às reações de hidrólise e condensação levando à formação de uma rede tridimensional no sistema em que o solvente passa a ser a fase dispersa (gel), podendo ser conseqüentemente eliminado para dar origem a um material poroso conhecido como xerogel. A densidade e a porosidade de tais materiais podem ser ainda alteradas por meio de tratamentos térmicos para a obtenção de filmes densos e cerâmicas. Outros processos explorados são a extração do solvente por meio de fluídos supercríticos para dar origens a aerogéis. A partir do sol podem-se ainda ser produzidas fibras cerâmicas por extrusão.

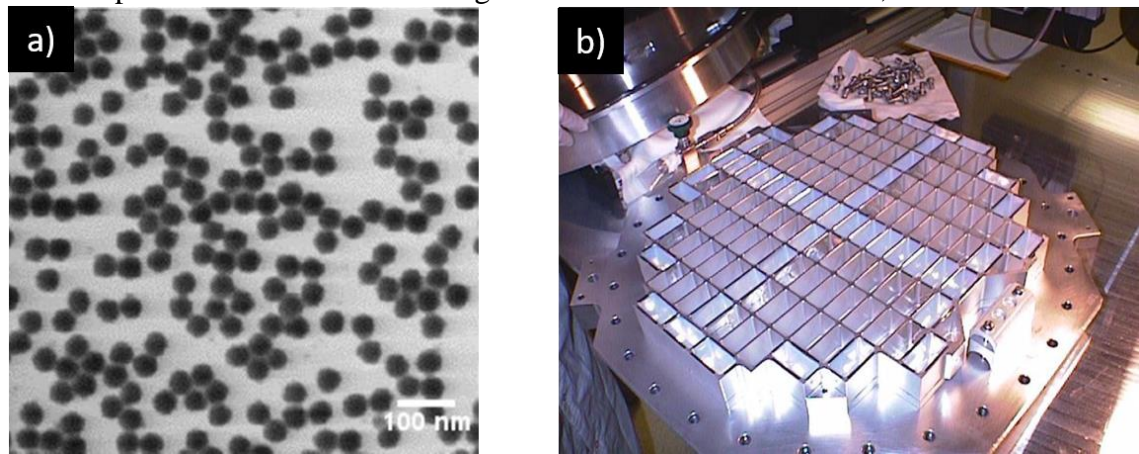
Figura 12. Principais rotas do processo Sol-Gel e produtos obtidos.



Fonte: Adaptado de SAMIEY *et al.* (2014)

A diversidade de dimensões e aplicações para a metodologia sol gel pode ser evidenciada com mais clareza na **Figura 13**, em que tem-se apenas a sílica como material compondo os sistemas. Observa-se que esta pode se encontrar presente desde nanopartículas monodispersas com apenas algumas dezenas de nanômetro de diâmetro a aerogéis para a coleta de amostras espaciais com uma área total de  $1039 \text{ cm}^2$  presentes no satélite norte-americano Stardust (HARTLEN *et al.*, 2008; WESTPHAL *et al.*, 2014).

**Figura 13.** Diferentes aplicações envolvendo sílica preparada por metodologia sol-gel: a) nanopartículas monodispersas de sílica com tamanho médio de 45,5 nm; painel coletor de poeira estelar a base de aerogel de sílica do satélite Stardust, NASA.



Fonte: Adaptado de HARTLEN *et al.* (2008) e SORENSEN (2005)

Determinados alcóxidos, como o etóxido de nióbio, apresentam uma elevada taxa de hidrólise e condensação, ocorrendo a formação do óxido de nióbio mesmo à presença da umidade do ar. Dessa maneira, se mostra necessário o desenvolvimento de estratégias para contornar a dificuldade de obterem-se nanopartículas esféricas de óxido de nióbio. Um recurso recorrentemente utilizado consiste na síntese de nanopartículas *core@shell*, ou seja, um núcleo composto de um dado material (*core*) recoberto por uma fina camada de outro material (*shell*). As propriedades do núcleo e o revestimento variam em função da aplicação desejada, sendo a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) frequentemente utilizada como núcleo por apresentar alta resistência física e química. Além disso, o preparo de partículas partindo-se do precursor tetraetilortosilicato (TEOS) e catalise básica pode ser realizado por meio do método de Stöber, conhecido por resultar partículas esféricas monodispersas cujas dimensões podem ainda ser controladas adaptando-se as condições do meio reacional. Portanto, as nanopartículas desenvolvidas ao longo do presente trabalho buscam aproveitar as propriedades desejáveis da sílica tanto como um *template* resistente e monodisperso quanto o seu revestimento com óxido de nióbio por suas melhores propriedades como matriz para íons lantanídeos, usando como precursor o etóxido de nióbio.

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo principal

O objetivo deste trabalho se concentra no desenvolvimento de partículas luminescentes dopadas com íons lantanídeos para aplicação como marcadores ópticos em sistemas biológicos. Foram usadas nanopartículas de sílica com distribuição de tamanho e morfologia homogêneas como *template* para o depósito de uma camada luminescente a base de óxido de nióbio dopado com íons  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  na sua superfície. Luminescência no infravermelho próximo e no visível em decorrência de um processo de conversão ascendente de energia serão estudados para aplicação em bioimageamento de sistemas biológicos usando uma das janelas de transparência biológica.

### 2.2 Objetivos específicos

- Preparação de óxidos de nióbio de diferentes fases cristalinas dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .
- Preparação das partículas de  $\text{SiO}_2$  pelo processo sol-gel com dimensão e morfologia controlados.
- Depósito de óxido de nióbio dopados com íons lantanídeos na superfície das partículas de sílica.
- Estudo da luminescência de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Utilização como sonda estrutural.
- Luminescência na região do infravermelho próximo de amostras dopadas com íons  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .
- Estudo de processos de conversão ascendente de energia em óxido de nióbio codopados com íons  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Síntese de nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>)

A síntese de nanopartículas de sílica adotada é baseada no processo sol-gel, usando a catálise básica para as reações de hidrólise e condensação de um precursor alcóxido de silício, conhecido como método de Stöber. Esta síntese consistiu na adição direta de 1,42 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) a uma solução contendo 17,01 mL de isopropanol, 2,29 mL de hidróxido de amônio 25% m/m e 3,28 mL de água destilada/deionizada para se efetuar a hidrólise do TEOS, sob agitação e aquecimento a 30 °C. O sistema ficou em reação por 1 hora. Após o término da reação, centrifugou-se a dispersão e lavou-se o precipitado com etanol várias vezes, posteriormente, secando-se a 70 °C e tratando-se a 900 °C por 2 horas. É importante salientar que, diversos são os fatores que determinam a hidrólise e condensação do TEOS, e, conseqüentemente o tamanho das nanopartículas formadas, são dependentes da concentração de TEOS, a relação [H<sub>2</sub>O]/[TEOS] e a concentração de amônia no meio. Portanto, para esta metodologia, estudou-se a influência da variação da concentração de amônia no meio reacional, alterando-se sua concentração de 0,1 a 2,5 mol L<sup>-1</sup>. A **Tabela 1** ilustra as diferentes amostras sintetizadas, bem como, a concentração de amônia no meio reacional.

**Tabela 1.** Amostras de sílica e concentrações de amônia utilizadas

Amostra	Concentração de amônia (mol L <sup>-1</sup> )
Si_0,1	0,1
Si_0,25	0,25
Si_0,5	0,5
Si_1,26	1,26
Si_2,5	2,5

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

### 3.2 Recobrimento de SiO<sub>2</sub> com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (partículas core@shell)

Foram avaliadas cinco metodologias de revestimento das nanopartículas de sílica com óxido de nióbio (*core@shell*), utilizando-se o reagente etóxido de nióbio. As amostras selecionadas para testar o recobrimento foram Si\_0,25 e Si\_1,26. A primeira metodologia (SiNb1) foi realizada adicionando-se, gota a gota e sob agitação, 30 mL de uma solução etanólica composta de etoxietanol, etóxido de nióbio, cloreto de érbio e cloreto de itérbio a uma dispersão coloidal composta por 100 mg da amostra Si\_1,26, 6 mL de hidróxido de amônio 25% m/m e 64 ml de etanol, sendo a taxa de gotejamento adotada de 100 µL a cada 5 segundos. A quantidade de cloreto de érbio e cloreto de itérbio utilizadas no procedimento experimental foram selecionadas de modo a ter-se uma concentração final na matriz de 0,5 mol% de Er<sup>3+</sup> e 1,5 mol% de Yb<sup>3+</sup>. Em seguida, a reação se procedeu por 1 hora a temperatura ambiente, e a dispersão obtida foi centrifugada e lavada em etanol 2 vezes, sendo posteriormente seca em mufla a 70 °C por 21 horas e, ao fim tratada termicamente a 900 °C por 2 horas, dando origem à amostra ErNb\_1.

A segunda metodologia (SiNb2) consistiu na adição, gota a gota e sob agitação a 4 °C, de uma solução etanólica composta de acetonitrila, etóxido de nióbio, cloreto de érbio e cloreto de itérbio sobre uma dispersão coloidal contendo 100 mg da amostra Si\_0,25, hidróxido de amônio 25% m/m e água. A proporção de íons lantanídeos adotados na matriz foi mantida na mesma proporção do procedimento SiNb1. O tempo total de reação foi de 12 horas a 4 °C, e a dispersão obtida foi centrifugada e lavada 2 vezes com etanol, sendo em seguida seca em uma mufla a 100 °C por 21 horas. O pó obtido foi tratado a 900 °C por 2 horas em mufla dando origem à amostra ErNb\_2 (SON, 2013).

A terceira metodologia (SiNb3) utilizou como template a amostra Si\_0,25 e o mesmo procedimento utilizado em SiNb2, substituindo-se a acetonitrila por etoxietanol, a qual resultou na amostra ErNb\_3.

A quarta metodologia (SiNb4) foi realizada de maneira análoga à metodologia SiNb1 utilizando-se a amostra Si\_0,25 como template, com diferença na taxa de gotejamento reduzida para o valor de 100 µL a cada 50 segundos, resultando na amostra ErNb\_4.



Visando uma maior redução na taxa de hidrólise do precursor etóxido de nióbio, uma quinta metodologia (SiNb5) foi efetuada similarmente à metodologia SiNb4. Dessa vez, no entanto, o volume de amônia empregado na dispersão coloidal (6 ml) foi substituído por 6 ml de água, dando origem à amostra ErNb\_5.

Para a síntese de nanopartículas *core@shell* SiO<sub>2</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Eu<sup>3+</sup>, adotou-se a metodologia SiNb1, com a substituição dos íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> por cloreto de európio, visando a concentração final na matriz de 0,5% de íons Eu<sup>3+</sup>. Após a síntese, a amostra foi seca em mufla a 70°C por 21 horas e, em seguida, tratada a 900 °C em mufla por duas horas, originando a amostra EuNb\_1.

### 3.3 Padrão de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Para uma melhor compreensão da relação entre estrutura da matéria e luminescência, foram preparados e estudados diferentes padrões de óxido de nióbio puro e dopados com íons lantanídeos empregando-se a metodologia SiNb\_1, porém, na ausência de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. Foram preparadas três diferentes fases cristalinas correspondendo a possíveis fases formadas no recobrimento das nanopartículas de sílica. Os pós obtidos foram tratados a diferentes temperaturas por 2 horas, dando origem aos três padrões ilustrados na **Tabela 2** abaixo. Os padrões foram também dopados com as mesmas concentrações de íons lantanídeos.

**Tabela 2.** -Padrões de óxido de nióbio e seus respectivos dopantes e temperaturas de tratamento térmico

Padrões	Dopantes	Temperatura de tratamento (°C)	Fase Cristalina DRX*
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		600	Fase T, ortorrômbica
ErT600	0,5% Er, 1,5% Yb		

ErT900	0,5% Er, 1,5% Yb	900	Fase T, ortorrômbica
ErT1100	0,5% Er, 1,5% Yb	1100	Fase M, monoclínica
NdT600	0,5% Nd	600	Fase T, ortorrômbica
NdT900	0,5% Nd	900	Fase T, ortorrômbica
NdT1100	0,5% Nd	1100	Fase M, monoclínica
EuT600	0,5% Eu	600	Fase T, ortorrômbica
EuT900	0,5% Eu	900	Fase T, ortorrômbica
EuT1100	0,5% Eu	1100	Fase H, monoclínica

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

\* os resultados serão discutidos a seguir

### 3.4. Caracterização estrutural, morfológica e espectroscópica

As estruturas dos materiais obtidos foram caracterizadas por difratometria de raios X, utilizando-se um difratômetro Siemens-Bruker D5005 com radiação de cobre  $\alpha$ , com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , monocromador de grafite com passo de 0,02/s numa faixa de  $2\theta$  entre 5 e 80°.

As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), foram realizadas numa faixa entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21 com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros de emissão na região do visível e infravermelho próximo foram realizados em um espectrofluorímetro FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon com um detector Hamamatsu H10330-75 NIR para as medidas no infravermelho próximo e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P não refrigerada. A excitação foi feita com uma lâmpada de Xe de 450 W. Para os espectros de conversão ascendente foi utilizado o mesmo sistema, porém a excitação foi feita em 980 nm utilizando-se um laser de 977 nm com potência variando sua potência de 87 a 857 mW.

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Micro-Raman LABRAMHR HORIBA Jobin Yvon em uma faixa de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 0,3  $\text{cm}^{-1}$  e laser He-Ne de 632,81 nm.

As micrografias eletrônicas de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-100CX II 100 kV. As amostras foram previamente dispersas em etanol seguido de sua deposição em grades de carbono.

As medidas de potencial zeta foram realizadas em um equipamento de espalhamento de luz Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido) acoplado ao acessório ZEN 1020 (Malvern Instruments). As amostras foram dispersas em uma solução aquosa de  $10^{-2}$  M de KCl de modo a controlar-se a força iônica durante a medida, sendo utilizadas soluções estoque com a concentração variando de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  para a redução do pH.

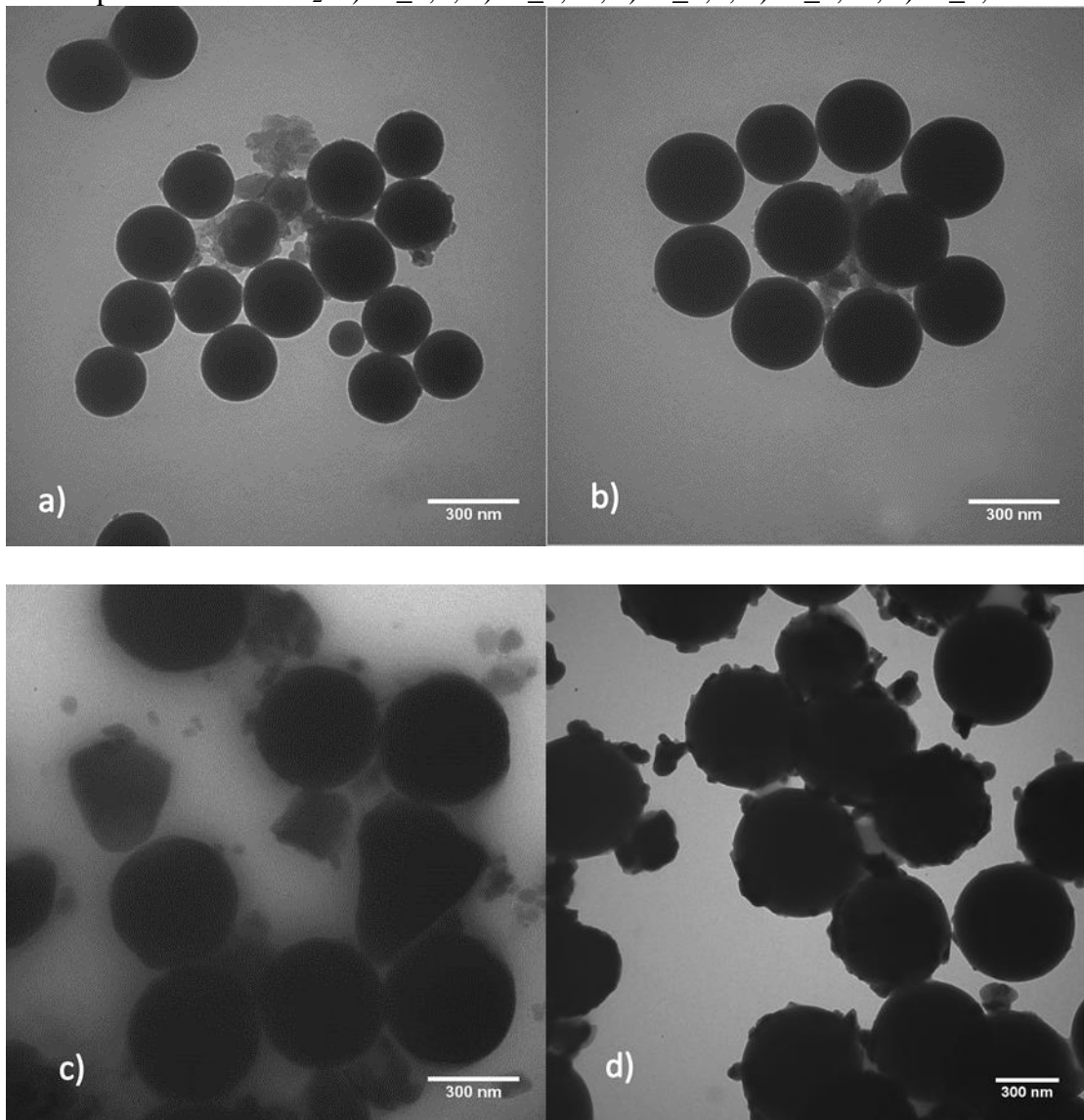
## 4. Resultados e Discussão

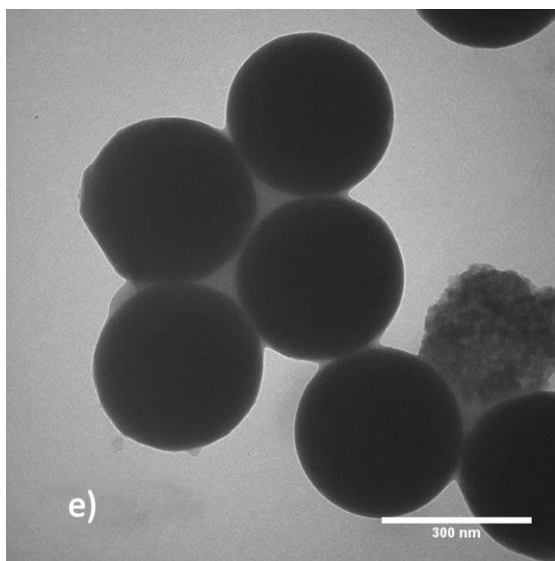
### 4.1 Propriedades Morfológicas e Estruturais

Com o intuito de avaliar-se a morfologia, o tamanho e a distribuição das nanopartículas sintetizadas, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, sendo as mesmas apresentadas na **Figura 14**.

Na **Figura 14a** têm-se nanopartículas com tamanho médio de 249 nm, sendo compostas de partículas esféricas em sua maioria. Observa-se que, aumentando-se a concentração de amônia, há um aumento no tamanho médio das nanopartículas, como observado pelos tamanhos médios de 320 nm e 426 nm nas **Figura 14b** e **14c**, respectivamente. A presença da amônia em solução tem como papel principal catalisar as reações de hidrólise e condensação do TEOS, bem como, na presença de água, fornecer íons  $\text{OH}^-$  que aderem às partículas formadas, levando à sua estabilização por meio de repulsão estática, opondo-se a forças atrativas de van der Waals (WANG, 2010). O aumento de sua concentração, na faixa de 0,1 a 0,5 , leva a um aumento na taxa de condensação de  $\text{SiO}_2$  em relação à hidrólise do TEOS, justificando o aumento do tamanho médio das partículas formadas. Para a concentração de  $1,26 \text{ mol L}^{-1}$ , no entanto, observa-se nova redução do tamanho das partículas para um valor médio de 379 nm (**Figura 14d**) e 353 nm para a **Figura 14e**. Portanto, a influência da concentração de amônia no tamanho médio das nanopartículas pode ser avaliada na **Figura 15**.

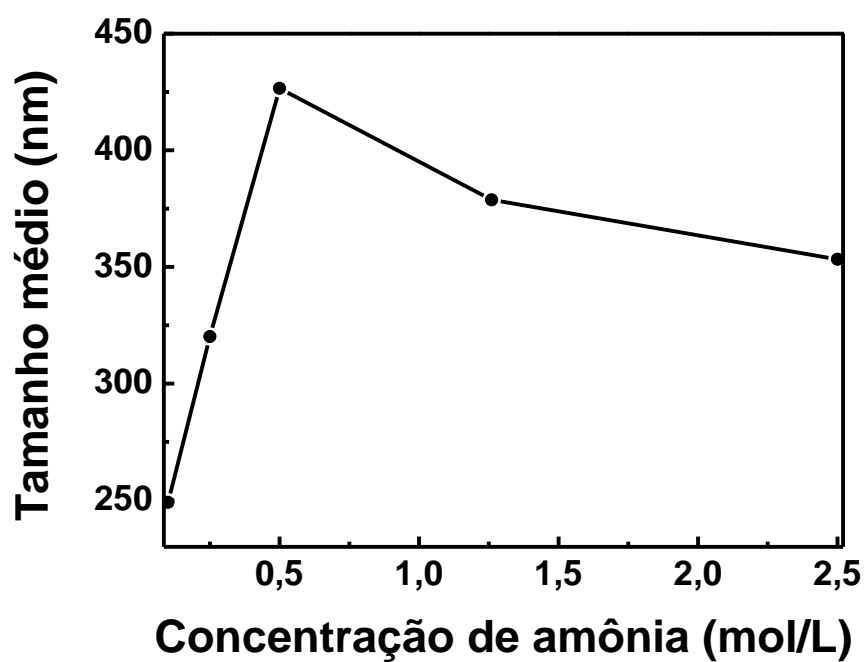
**Figura 14.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. a) Si\_0,1; b) Si\_0,25; c) Si\_0,5; d) Si\_1,26; e) Si\_2,5.





Fonte: Autor (M. G. Manfré)

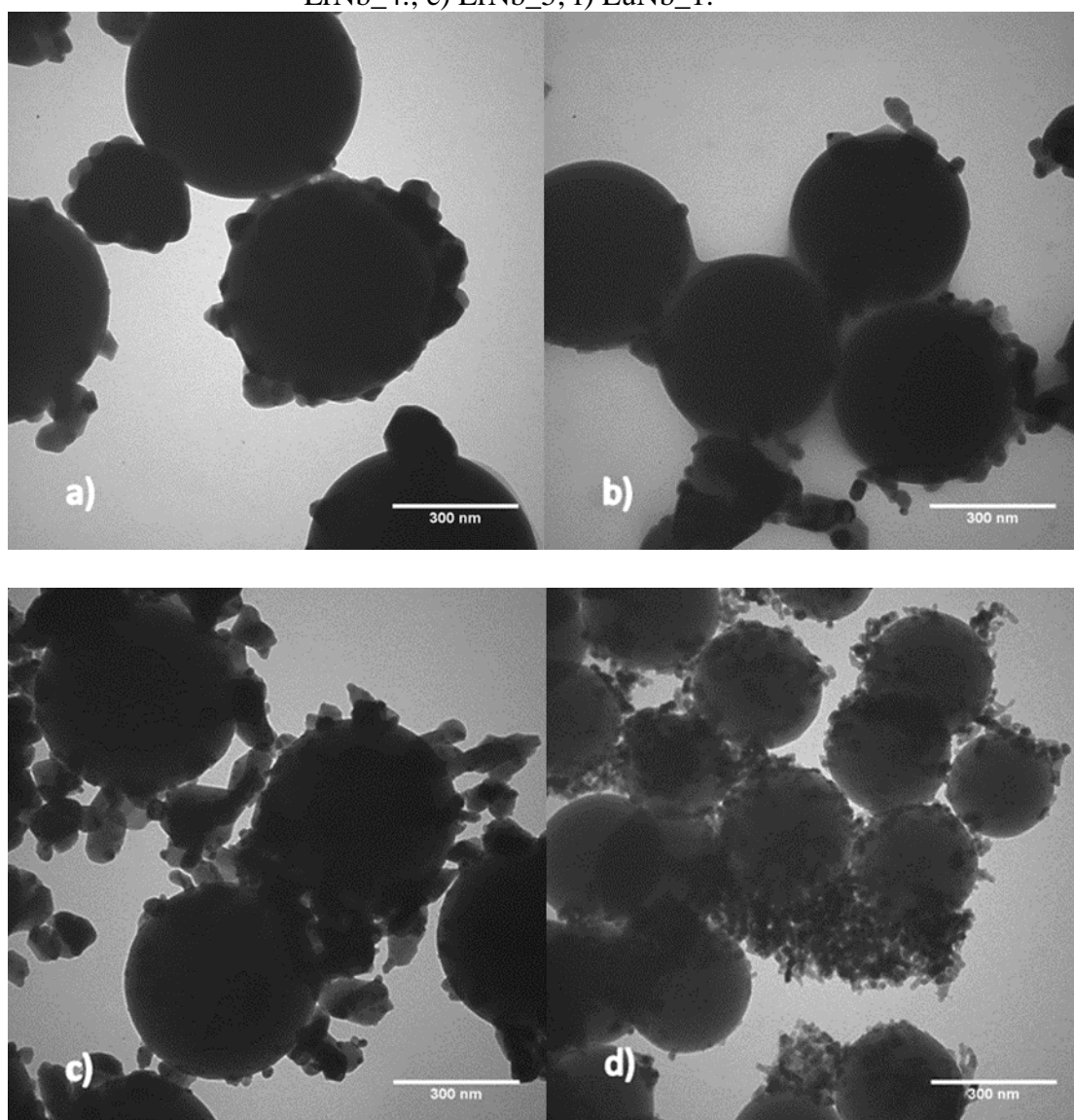
**Figura 15.** Influência da concentração de amônia no tamanho das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

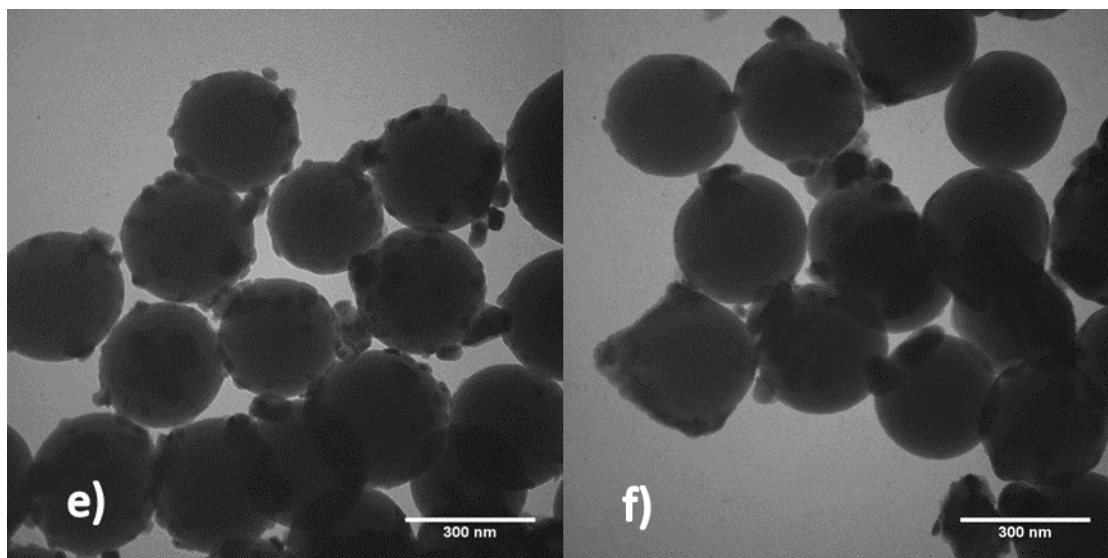


Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A partir da análise das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, foram selecionados duas series para o recobrimento com o oxido de nióbio dopado com íons lantanídeos, com base na homogeneidade da dispersão em tamanho e morfologia. A **Figura 16** apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para as diferentes metodologias de revestimento sobre as amostras Si\_0,25 e Si\_1,26.

**Figura 16.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as nanopartículas de SiO<sub>2</sub> recobertas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a) ErNb\_1; b) ErNb\_2; c) ErNb\_3.; d) ErNb\_4.; e) ErNb\_5; f) EuNb\_1.





Fonte: Autor (M. G. Manfré)

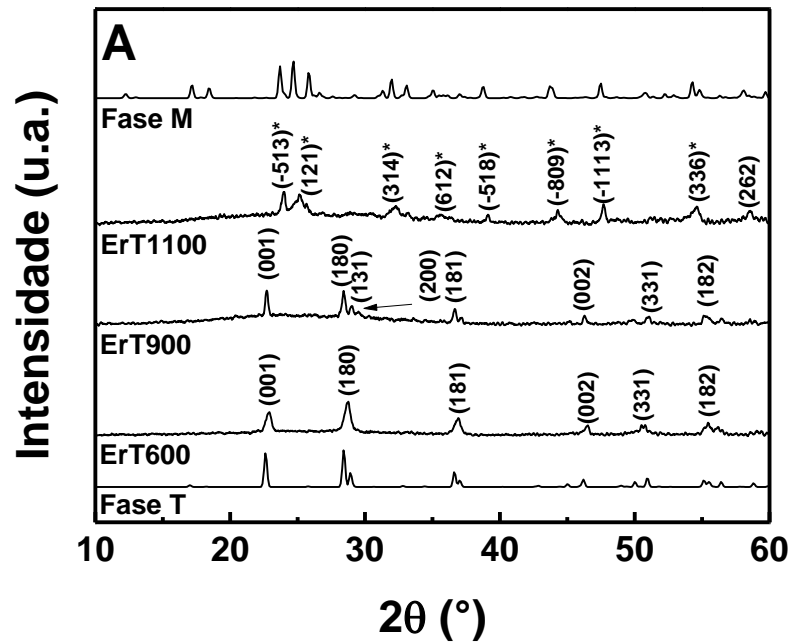
Comparando-se os diferentes revestimentos realizados, observa-se que o óxido de nióbio não se deposita uniformemente sob a superfície das nanopartículas. Para a metodologia SiNb1, somente algumas nanopartículas foram recobertas e o recobrimento apresentou-se na forma de partículas de tamanho médio de 100 nm. Para a metodologia SiNb2, muito pouco material ficou aderido as nanopartículas, sendo este composto de pequenas partículas da ordem de 50 nm. O revestimento SiNb3, apesar de não se depositar uniformemente sob a sílica, apresentou partículas de maior tamanho e encontrou-se em todas as nanopartículas na forma de extensões de óxido de nióbio que chegam a 150 nm de extensão. Para o revestimento SiNb4, observou-se o menor tamanho obtido para o óxido de nióbio condensado, apresentando-se na forma particulada cujas dimensões variam de 15 a 25 nm. No entanto, este possui grande tendência a se aglomerar, não revestindo uniformemente as nanopartículas de sílica. Finalmente, para o revestimento SiNb5, observa-se que o óxido de nióbio se apresenta na forma de partículas de tamanho médio de 57 nm. Além disso, este apresenta um recobrimento mais homogêneo por entre as nanopartículas de sílica.

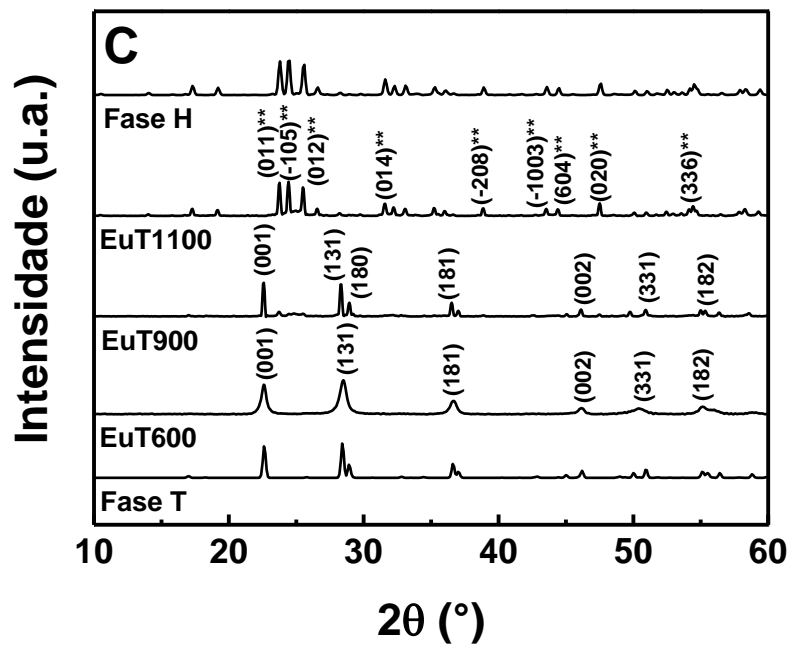
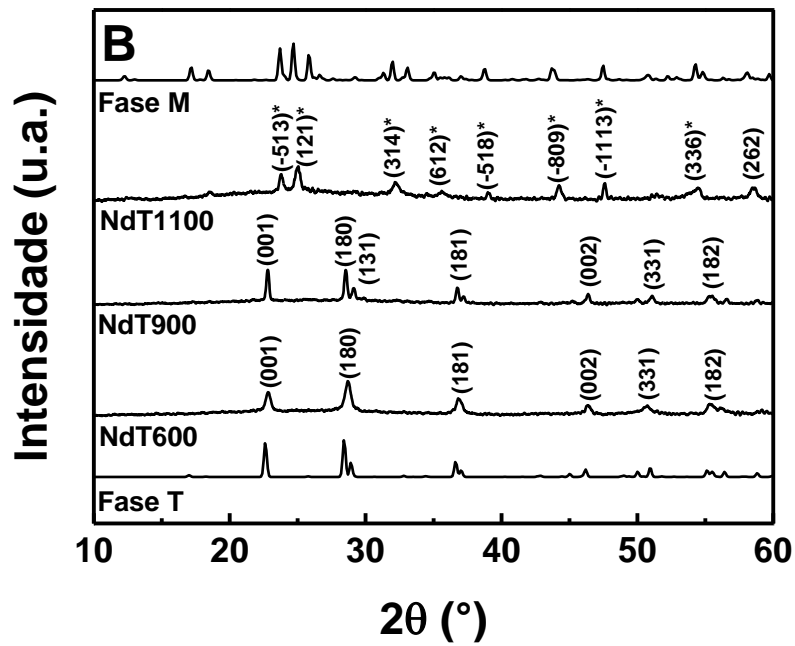
A cristalinidade, estrutura e pureza de fase dos materiais preparados foram avaliadas por difração de raios X, assim como, a estrutura do sistema *core@shell* (nanopartículas de SiO<sub>2</sub> revestidas com óxido de nióbio SiO<sub>2</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A **Figura 17** apresenta os difratogramas de raios X dos padrões de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro tratados a diferentes temperaturas de modo a comparar-se com



os demais revestimentos do sistema *core@shell*. Os principais picos observados se encontram marcados com o plano cristalino a que estão relacionados, sendo os planos sem asteriscos atribuídos à fase cristalina T do óxido de nióbio, os planos marcados com um asterisco à fase cristalina M, e os planos marcados com dois asteriscos à fase cristalina H.

**Figura 17.** Difratomogramas de raios X para os diferentes padrões de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a) Padrões codopados com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>; b) Padrões dopados com Nd<sup>3+</sup>; c) Padrões dopados com Eu<sup>3+</sup>





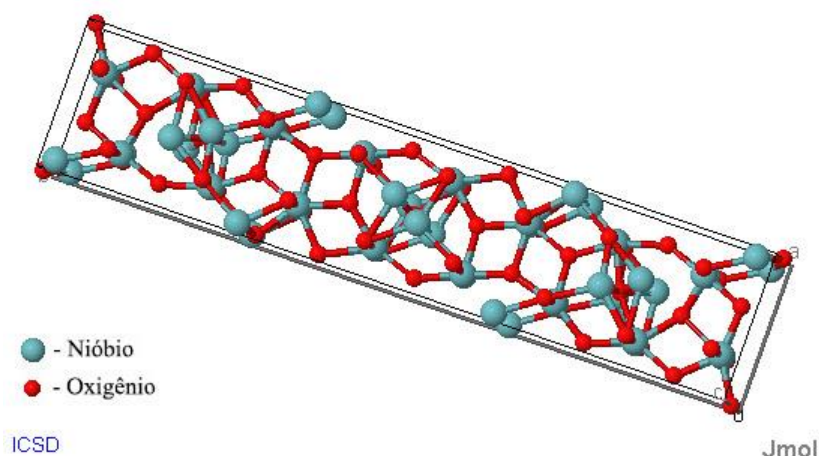
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

As amostras tratadas a 600 C e 900 °C resultaram na cristalização da fase T, no entanto têm-se que as amostras tratadas a 600 °C apresentam uma cristalização menor ante às tratadas

a 900 °C, uma vez que apresenta menos picos relacionados à fase T quando comparadas às tratadas a 900 °C. Nota-se claramente que no caso da fase T temos um sistema nanocristalino e com o aumento da temperatura observa-se claramente uma diminuição na largura dos picos de difração, revelando, portanto um aumento no tamanho de cristalito. A fase cristalina T do óxido de nióbio (JCPDS 01-071-0336) possui estrutura ortorrômbica, de grupo espacial *Pbam*, com dimensões  $a=6,175 \text{ \AA}$ ,  $b=29,175 \text{ \AA}$  e  $c=3,930 \text{ \AA}$  (PEREIRA, 2012), ilustrada na **Figura 18**. A fase T apresenta 16,8 átomos de nióbio paralelos ao plano (001) em sua célula unitária, sendo que destes átomos 8 se constituem em octaedros distorcidos, 8 em bipirâmides pentagonais e o 0,8 restante se caracteriza por átomos de nióbio cercados que ocupam os interstícios ao acaso, sendo cercados por 9 átomos de oxigênio. A união de tais poliedros se dá pelo compartilhamento de arestas ou vértices com o plano (001). A descrição da fase T será relevante para a compreensão das propriedades luminescentes dos íons lantanídeos quando dispersos neste retículo cristalino.

**Figura 18.** Estrutura cristalina da fase T para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

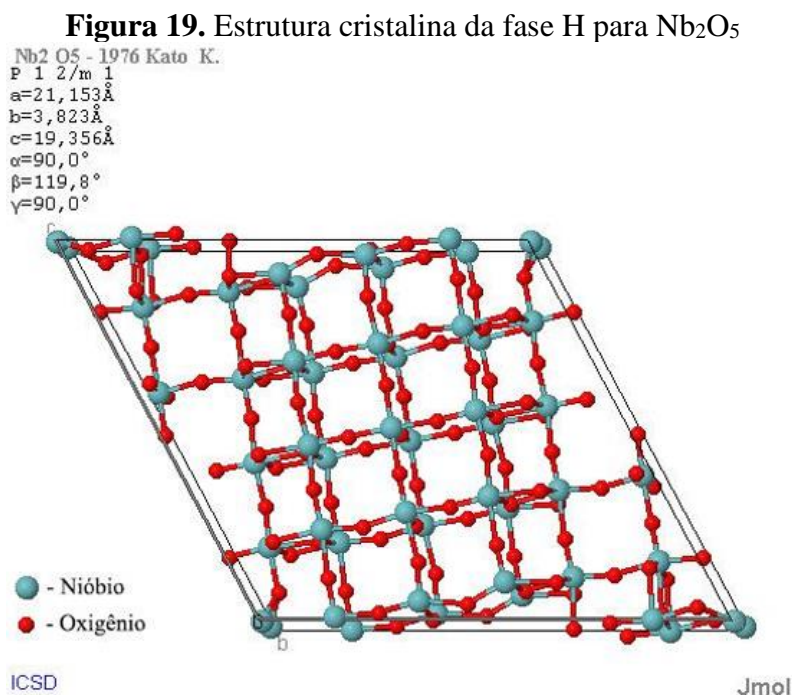
Nb16.8 O42 - 1975 Kato K..  
P b a m  
 $a=6,175 \text{ \AA}$   
 $b=29,175 \text{ \AA}$   
 $c=3,930 \text{ \AA}$   
 $\alpha=90,0^\circ$   
 $\beta=90,0^\circ$   
 $\gamma=90,0^\circ$



Fonte: (ICSD - Inorganic Crystal Structure Database).

Observa-se claramente um aumento no tamanho de cristalito com o aumento da temperatura. No caso das amostras tratadas a 1100°C, observou-se a formação da fase M para

as amostras dopadas com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  e a fase H para a amostra dopada com  $\text{Eu}^{3+}$ , ambas possuindo uma estrutura monoclinica. A fase cristalina H do óxido de nióbio (JCPDS 01-071-0005), apresenta como características de sua célula unitária uma estrutura monoclinica com parâmetros de rede  $a=21,153 \text{ \AA}$ ,  $b=3,8233 \text{ \AA}$ ,  $c=19,356 \text{ \AA}$  e  $\beta=119,80$  (**Figura 19**). A fase cristalina M (JCPDS 00-019-862), por sua vez, possui como parâmetros de rede  $a=22,100$ ,  $b=7,6380$ ,  $c=19,520 \text{ \AA}$  e  $\beta=118,30^\circ$ . Quanto à sua estrutura, ainda não foi claramente elucidada, sendo descrita como semelhante a uma fase H, uma precursora da fase H, em que os átomos de nióbio e oxigênio se encontram arranjados em uma rede monoclinica. Portanto, de maneira similar à fase H, os átomos de nióbio encontram-se predominantemente em uma simetria octaédrica e apenas 1/28 de suas unidades na simetria tetraédrica (PEREIRA, 2012).

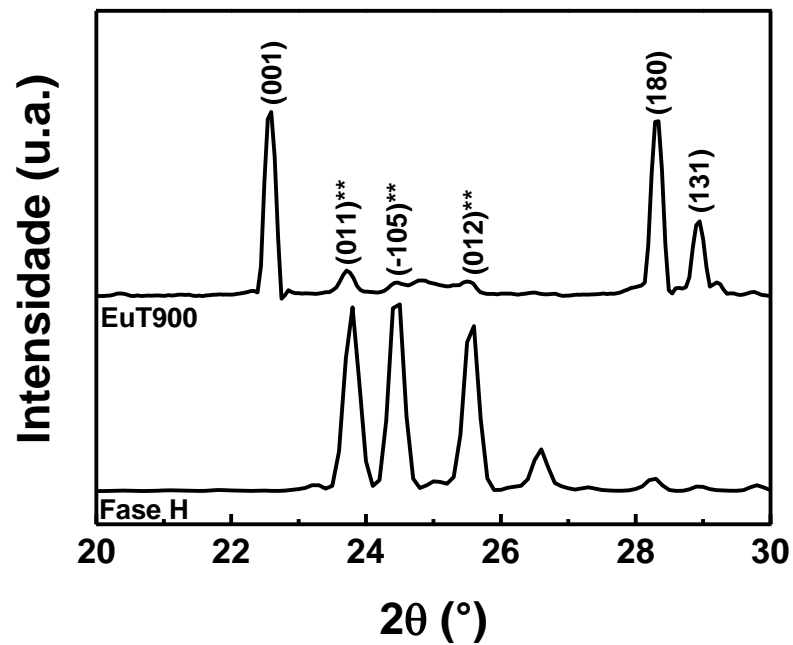


Fonte: (ICSD - Inorganic Crystal Structure Database).

Observando-se mais detalhadamente na **Figura 20** a região de  $20$  a  $30^\circ$  no difratograma da amostra EuT900, constata-se a presença de picos de baixa intensidade em  $23,7$ ,  $24,4$  e  $25,5^\circ$ . Tais picos são característicos da fase H do óxido de nióbio, sendo, portanto, um indício de começo de formação da fase H a este tratamento térmico.

Os padrões preparados a partir do etóxido de nióbio apresentam certa diferença com relação àqueles preparados por PEREIRA *et al.* (2016)., onde utilizou-se um outro precursor de nióbio e outra rota sintética. No caso de Pereira *et al.* foi utilizada uma solução precursora preparada a partir da reação do óxido de nióbio com ácido clorídrico. Os padrões tratados a 600 °C apresentam os mesmos planos cristalinos observados nos difratogramas de raios X, encontrando-se, portanto, ambos na fase cristalina T. No entanto, para os padrões tratados a 900 °C, têm-se a fase M para os padrões obtidos por meio do óxido de nióbio com ácido clorídrico, enquanto que a amostra ErT900 obtida por meio do etóxido de nióbio em meio básico ainda se encontra na fase T. Ainda assim, é importante salientar que o tratamento térmico a 900 °C por 2 horas resultou em uma fase T com uma melhor resolução nos planos cristalinos, tais como (180) e (200) com uma diminuição significativa nas larguras dos picos de difração. Para a metodologia partindo do etóxido de nióbio, a fase M só é formada quando tratada a 1100 °C, enquanto que na metodologia a partir do óxido de nióbio esta já se forma a 900 °C. É válida a ressalva de que as amostras obtidas por Pereira *et al* foram tratadas por 8 horas, portanto é possível que um aumento no tempo de tratamento pode levar à formação da fase M a 900 °C e da fase T a 1100 °C, sendo necessário um maior estudo quanto à influência no tempo de tratamento.

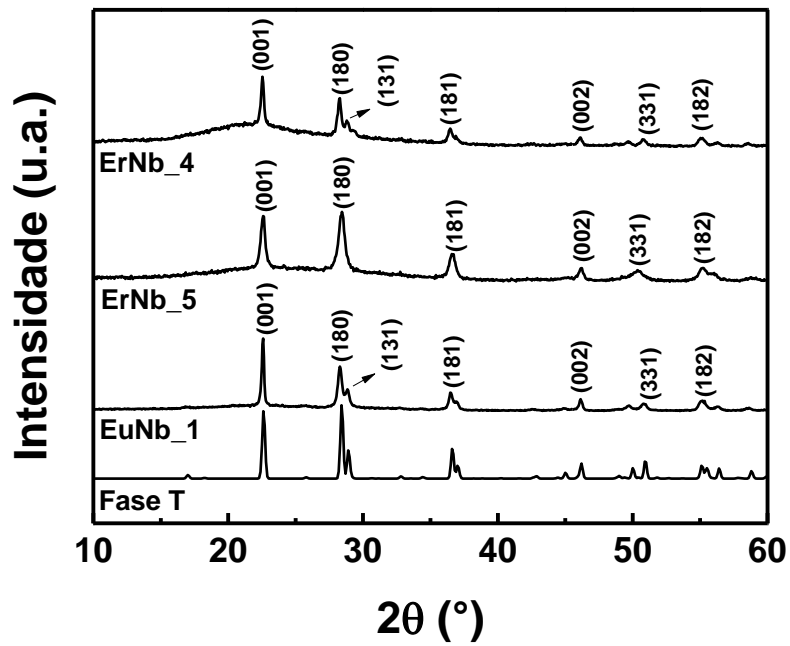
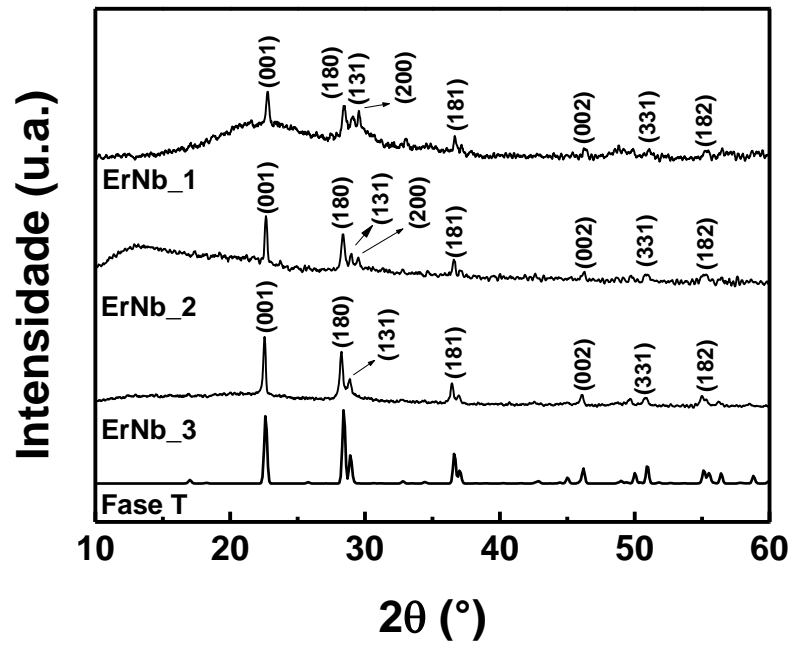
**Figura 20.** Difratoograma de raios X da amostra EuT900 na faixa de 20 a 30°



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A **Figura 21** representa os difratogramas para os diferentes sistemas *core@shell* obtidos. Em todas as amostras observa-se um halo característico de materiais amorfos na região de 5 a 40°, que pode ser atribuído à presença de sílica amorfa. Além disso, para todos os sistemas, observam-se picos similares em 22,7°, 28,4°, 36,°, 46,2°, 55,2° e 56,4°.

Figura 21. Difratoformas de raios X para os diferentes sistemas core@shell.



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

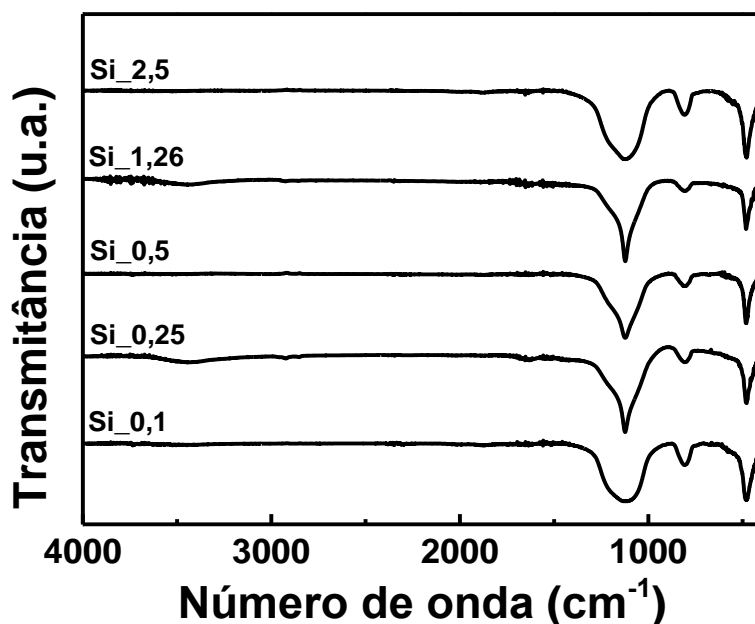
Os picos analisados coincidem com os picos observados no difratograma para o padrão ErT900, e podem ser atribuídos a fase T, (JCPDS 01-071-0336), ortorrômbica, de grupo espacial *Pbam*, com dimensões  $a=6,175 \text{ \AA}$ ,  $b=29,175 \text{ \AA}$  e  $c=3,930 \text{ \AA}$  (PEREIRA, 2012), ilustrada na **Figura 18**. Portanto, a difração de raios X confirmou a presença do óxido de nióbio nas nanopartículas, conforme observado na microscopia eletrônica de transmissão e será reforçado por meio da espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e Raman.

## 4.2 Estrutura Vibracional

Foi realizada uma análise da estrutura vibracional por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho para as diferentes nanopartículas de sílica após seu tratamento térmico a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . As informações sobre a sua estrutura vibracional são essenciais no entendimento das propriedades luminescentes, bem como compará-la ante às demais metodologias. A **Figura 22** apresenta os espectros vibracionais de absorção na região de  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  comparando-se as diferentes sínteses das nanopartículas. Analisando os espectros pode-se observar três principais bandas com máximos em  $1120$ ,  $808$  e  $473 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 22.** Espectros de absorção na região do infravermelho de nanopartículas de sílica sintetizadas pela metodologia Stöber com diferentes concentrações de amônia.



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A banda em  $1120\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si ao longo de uma linha paralela ao eixo Si-Si. A banda em  $808\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico do átomo de oxigênio ao longo de uma linha que bissecciona o ângulo formado entre as ligações Si-O-Si. A banda em  $473\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada ao movimento de rotação, perpendicular ao plano Si-O-Si de oxigênios entre dois átomos de Si adjacentes (INNOCENZI, 2003). A partir desta análise, pode-se confirmar a presença da formação da rede de sílica. Importante ressaltar que, embora seja muito comum a presença de grupos hidroxilas na superfície da sílica, as amostras sintetizadas e tratadas a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  praticamente não apresenta modos normais de vibração em aproximadamente  $3500$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  atribuídos, respectivamente, ao estiramento de grupos OH e à deformação de ligações O-H em moléculas de água.

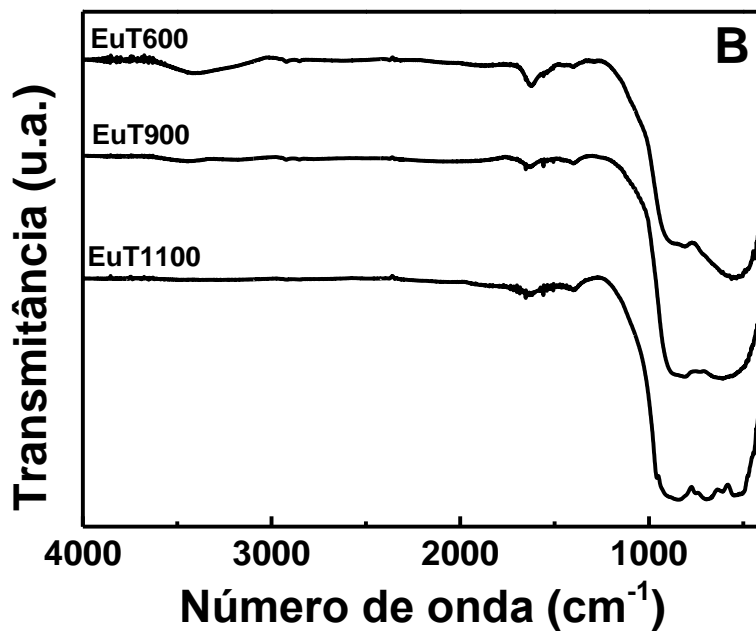
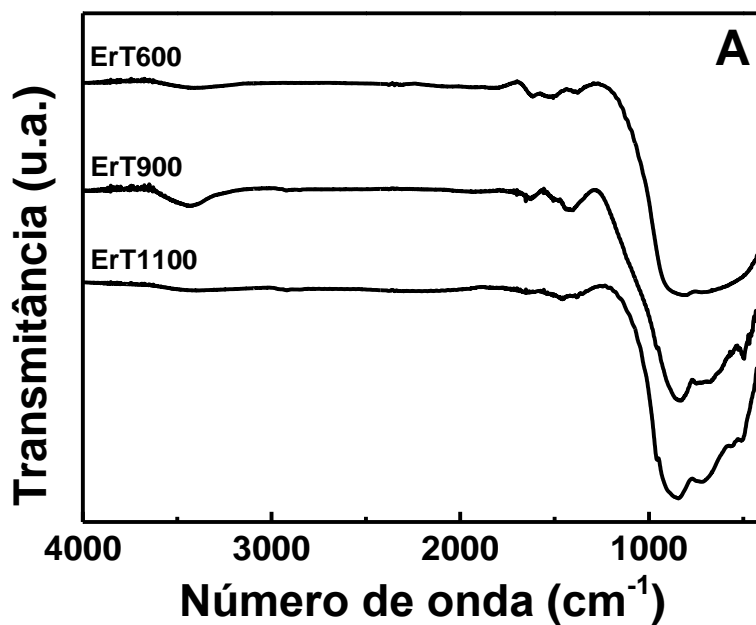
O comportamento da estrutura vibracional para os padrões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ser antecipado observando-se as principais simetrias encontradas em sua cela unitária: para a célula unitária da fase T, têm-se aproximadamente em igual proporção nióbio em simetria bipirâmides

pentagonais (grupo de ponto  $D_{5h}$ ) e octaedros (grupo de ponto  $O_h$ ), ao passo que, para a fase M, a maior parte se encontra em simetria octaédrica com uma menor quantidade de tetraedros (grupo de ponto  $T_d$ ).

Avaliando-se as regras de seleção para a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman, conclui-se que, para a bipirâmide pentagonal ( $D_{5h}$ ), têm-se 8 modos normais ativos no infravermelho e 8 modos ativos no Raman. Para o octaedro ( $O_h$ ), 6 de seus modos normais são ativos no infravermelho bem como 6 ativos no Raman (Pereira, 2012). É importante ressaltar, no entanto, que as fases cristalinas do  $Nb_2O_5$  apresentam tais geometrias em formas distorcidas, levando a um conseqüente abaixamento na simetria dos grupos, muitas vezes resultando a um maior número de modos vibracionais e ao alargamento do perfil das bandas espectrais. Desta maneira, tais previsões são válidas de modo a qualificar diferenças entre os espectros, e não quantificar com precisão o número de bandas observadas (Pereira, 2012).

A **Figura 23** apresenta os espectros na região de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  dos diferentes padrões de óxido de nióbio. Todos os padrões apresentaram uma banda alargada na região de  $1150$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  atribuída a diferentes vibrações de estiramento entre os átomos de nióbio e oxigênio na rede cristalina. Além disso, foram encontradas algumas bandas de baixa intensidade em  $3500$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  relacionadas a impurezas na matriz de  $Nb_2O_5$ . As bandas em  $3500$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  se devem à presença de grupos OH, atribuídas, respectivamente, aos estiramentos e deformação da ligação O-H, e a banda em  $1430\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento assimétrico C-O de grupos carbonato (GUNASEKARAN, 2006). A eliminação de grupos OH é extremamente importante para matrizes contendo terras raras, visto que a energia do segundo harmônico da vibração de estiramento da ligação O-H corresponde à mesma energia da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  dos íons  $Er^{3+}$  em que ocorre emissão em  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  (FERRARI, 2010). Desta maneira, a presença de grupos OH levaria a um processo relaxação não-radiativa, impactando negativamente propriedades luminescentes na região do infravermelho próximo (PAWLIK, 2016). O fato de estas bandas se apresentarem com baixa intensidade nas presentes matrizes revela que uma quantidade irrisória deve estar presente, não levando a uma significativa supressão da luminescência.

**Figura 23.** Espectros de absorção na região do infravermelho de padrões de óxido de nióbio: a) Padrões codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ; b) Padrões dopados com  $\text{Eu}^{3+}$

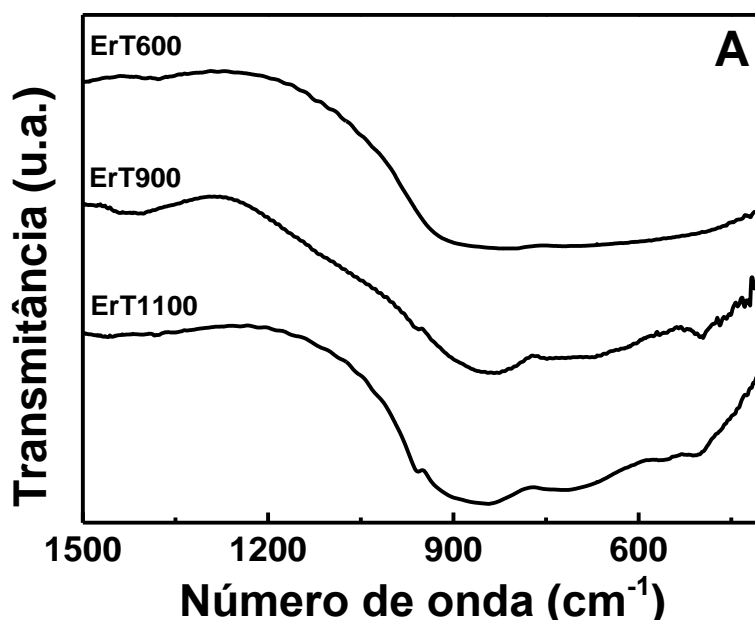


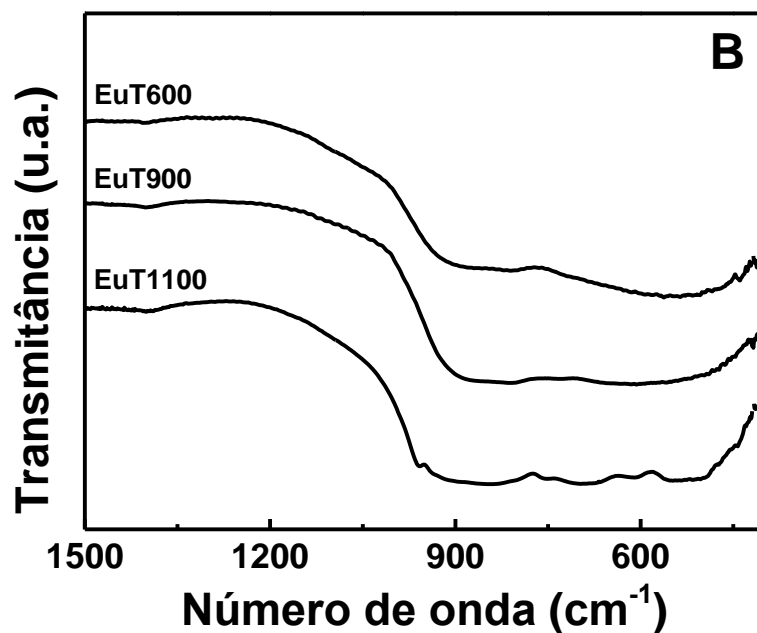
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

As bandas relacionadas aos modos vibracionais do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se encontram na região de 960 à 400 cm<sup>-1</sup>, sendo que tal região pode ser subdividida em faixas com diferentes modos vibracionais característicos : uma região de 1000 a 900cm<sup>-1</sup>, atribuída a estiramentos Nb-O terminais; uma região de 850 a 760 cm<sup>-1</sup> relacionada ao estiramento colinear Nb-O-Nb; uma região de 750 a 580 cm<sup>-1</sup> relacionada ao estiramento Nb-O-Nb em ponte; uma região de 500 a 380 atribuída ao estiramento de espécies ONb<sub>3</sub> (BHIDE *et al.*, 1980; IKEYA e SENNA, 1988). Outros modos podem ser encontrados na região abaixo de 400 cm<sup>-1</sup>, como deformações Nb-O-Nb entre 305 e 230 cm<sup>-1</sup> e interações Nb-Nb abaixo de 200 cm<sup>-1</sup> (MCCONNELL *et al.*, 1976; ARONNE *et al.*, 2007).

A banda alargada de 960 à 400 cm<sup>-1</sup>, referente aos modos vibracionais de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em específico, é detalhada na **Figura 24**, onde constata-se a presença de picos mais bem definidos à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico.

**Figura 24.** Espectros de absorção na região do infravermelho de padrões de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a) Padrões dopados com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>; b) Padrões dopados com Eu<sup>3+</sup>





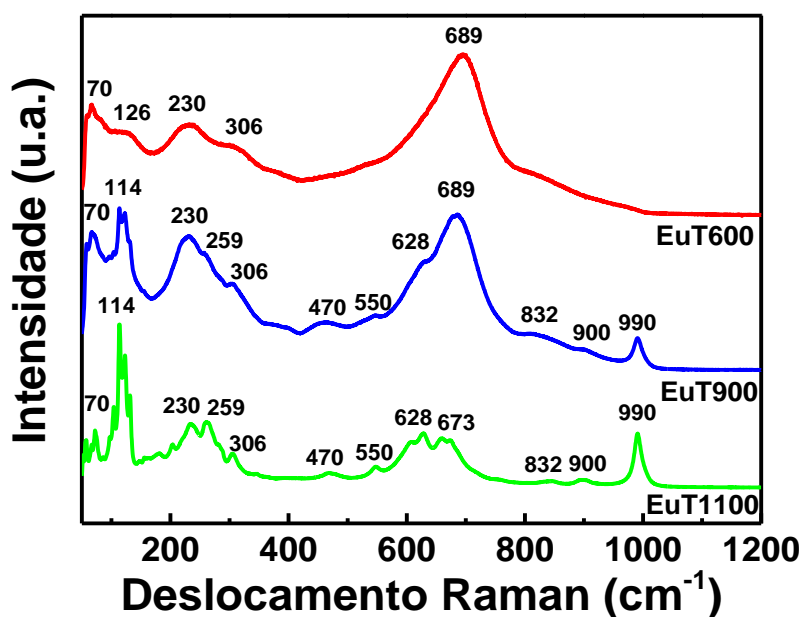
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Para os padrões tratados a 600 °C, têm-se apenas uma banda alargada com um máximo de absorção em 910  $\text{cm}^{-1}$  e estendendo-se até 400  $\text{cm}^{-1}$ . Isso pode ser explicado pela estrutura cristalina complexa dos átomos de nióbio, que não apenas ocupam sítios de simetrias de bipirâmides pentagonais e octaedros na fase T mas também se apresentam em simetrias distorcidas de diversas maneiras resultando em um maior número de modos vibracionais. A grande quantidade de sítios de simetria distorcidos é realçada pelo observado em seus difratogramas de raios X, onde ainda não se observam todos os planos cristalinos esperados para a fase T, caracterizando-se como um material nanocristalino. Ao se aumentar a temperatura de tratamento para 900 °C, três regiões mais bem definidas já podem ser observadas em 850, 670 e 496  $\text{cm}^{-1}$ , sendo uma evidência de os átomos de nióbio e oxigênio se encontrarem em sítios de simetria mais bem definidos. Tal evidência corrobora com o aparecimento de novos planos cristalinos relativos à fase T em seus difratogramas de raios X. O pico em 850  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento colinear Nb-O-Nb, enquanto que o pico em 670  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento em ponte Nb-O-Nb. Quanto ao pico em 496  $\text{cm}^{-1}$ , este pode ser atribuído ao estiramento de espécies ONb<sub>3</sub>. Os mesmos três picos são observados para a amostra T1100, além do aparecimento de um quarto pico em 960  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a ligações Nb-O

terminais. Tal pico possui grande importância por se encontrar presente apenas nas fases M e H, corroborando com a análise realizada por difração de raios X e, portanto, atestando a presença da fase M na amostra T1100 (PEREIRA, 2012).

A **Figura 25** ilustra os espectros de deslocamento RAMAN para os diferentes padrões  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}$  tratados a diferentes temperaturas. Neles podem-se observar as principais bandas relacionados aos modos vibracionais de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ativos no RAMAN, bem como diferenças em sua intensidade e perfil possibilitando a diferenciação e caracterização da rede em que se encontram os átomos de oxigênio e nióbio na matriz.

**Figura 25.** Espectros de espalhamento RAMAN de diferentes padrões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}$



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A banda em  $689\text{ cm}^{-1}$  se apresenta como a banda de maior intensidade nas amostras EuT600 e EuT900 e se encontra atribuída ao estiramento simétrico Nb-O ( $\nu_1$ ) característico da Fase T. As bandas em  $230$  e  $306\text{ cm}^{-1}$ , por sua vez, se devem à deformação da ligação Nb-O-Nb ( $\nu_4$ ). A banda em  $70\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo acústico da rede cristalina de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ao passo que as bandas em  $113$  e  $126\text{ cm}^{-1}$  se devem aos modos ópticos. Para as amostras EuT600

e EuT900, é importante ressaltar quão alargadas são todas estas bandas devido a se encontrarem na fase cristalina T, visto que a presença de bipirâmides pentagonais e octaedros com geometrias distorcidas na cela unitária desta fase leva a diferentes valores encontrados para o modo vibracional em cada um dos sítios e, conseqüentemente, o alargamento das bandas de seu espectro (JEHNG, 1991; ARONNE *et al.*, 2007).

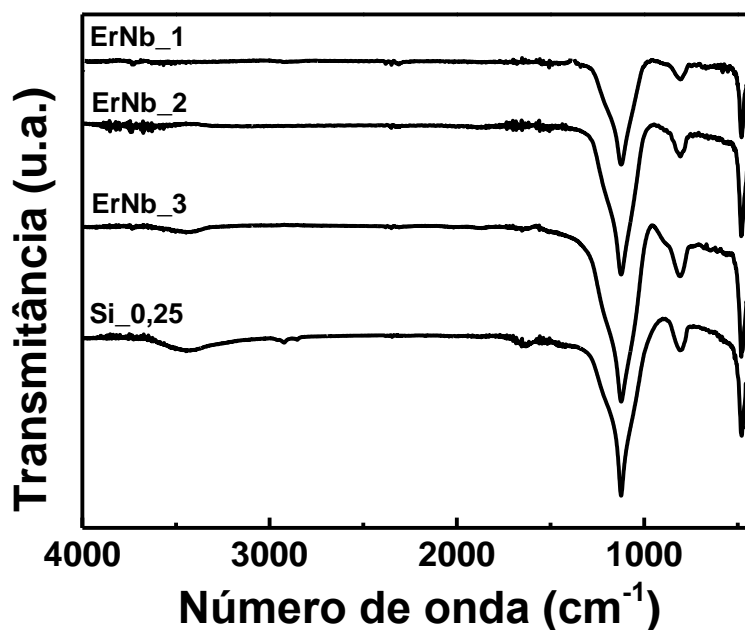
Com o aumento da temperatura de tratamento, observa-se para a amostra EuT1100 que as bandas apresentam menor largura, bem como o aparecimento de novas bandas. Isto se deve exatamente à sua rede cristalina se apresentar na fase H, caracterizada por praticamente todos os seus átomos de nióbio encontrarem-se em simetria octaédrica e menores distorções de simetria, possuindo, sítios de simetria mais bem definidos ante a fase T. Dentre as novas bandas identificadas no Raman para EuT1100, destacam-se as bandas em 628 e 673  $\text{cm}^{-1}$ , oriundas dos modos transversais ópticos dos diferentes arranjos octaédricos da matriz, e a banda em 990  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento simétrico de octaedros  $\text{NbO}_6$  com compartilhamento de arestas. Tal banda em específico apresenta importância fundamental para a estrutura da amostra EuT1100, visto que é característica das fase M e H. O fato de apenas um em cada 28 átomos de nióbio na cela unitária da fase H do óxido de nióbio se encontrar em simetria tetraédrica torna extremamente difícil de visualizar os 4 modos vibracionais relacionados a ele, sendo observado apenas o modo  $\nu_1$  ( $A_1$ ) em 832  $\text{cm}^{-1}$ . Outras bandas de muito baixa intensidade são verificadas em 470, 550, e 900  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 470 e 550  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo vibracional  $\nu_5$  ( $T_{2g}$ ) presentes em estruturas em bloco, ao passo que a banda em 900  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico de octaedros  $\text{NbO}_6$  com compartilhamento de vértices. Observando-se a cela unitária da fase H, tem-se que, dos 27 átomos de nióbio em simetria octaédrica que a compõem, apenas 5 destes compartilham vértices, em contraste com os demais 22 átomos que compartilham arestas, justificando, portanto, tal diferença de intensidade entre as bandas em 900 e 990  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se que, dentre todas as bandas observadas, a de maior intensidade se dá em 114  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada aos modos ópticos da rede cristalina (PEREIRA, 2012).

Apesar de se encontrar na fase T, um início de formação da fase H pode ser confirmado na amostra EuT900 pela presença de uma das bandas características dessa fase em 990  $\text{cm}^{-1}$ . Outros fatores que corroboram tal constatação são o aparecimento de bandas presentes apenas na amostra EuT1100 em 259, 470, 550, 628, 832 e 900  $\text{cm}^{-1}$ , apesar de ainda apresentarem com intensidade muito baixa. Somando-se ainda o fato de a banda relacionada aos modos ópticos da rede em 114  $\text{cm}^{-1}$  já apresentar uma intensidade maior mesmo que a banda em 689  $\text{cm}^{-1}$ ,

conclui-se que a amostra EuT900 já apresenta sítio de simetria similares à fase H, reforçando o indício observado com menor intensidade na região de 20 a 30° de seu difratograma de raios X.

A **Figura 26** ilustra os espectros de absorção na região do infravermelho para os diferentes sistemas *core@shell*. Nela observam-se, principalmente, bandas relacionadas aos modos vibracionais do template de sílica, bem como mudanças discretas que se devem à presença do revestimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figura 26.** Espectros de absorção na região do infravermelho para os diferentes sistemas SiO<sub>2</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e *template* de sílica



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Assim como os espectros de infravermelho das amostras Si<sub>0,25</sub> e Si<sub>1,26</sub>, as três principais bandas observadas se dão em 1120, 808 e 482 cm<sup>-1</sup>, correspondendo aos modos vibracionais da sílica usada como *template*. No entanto, ao compararmos com os espectros dos *templates* de sílica, os sistemas *core@shell* SiO<sub>2</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam alterações na região de 960 a 515 cm<sup>-1</sup>, tais como o surgimento de uma pequena banda em 894 cm<sup>-1</sup> adjacente à banda

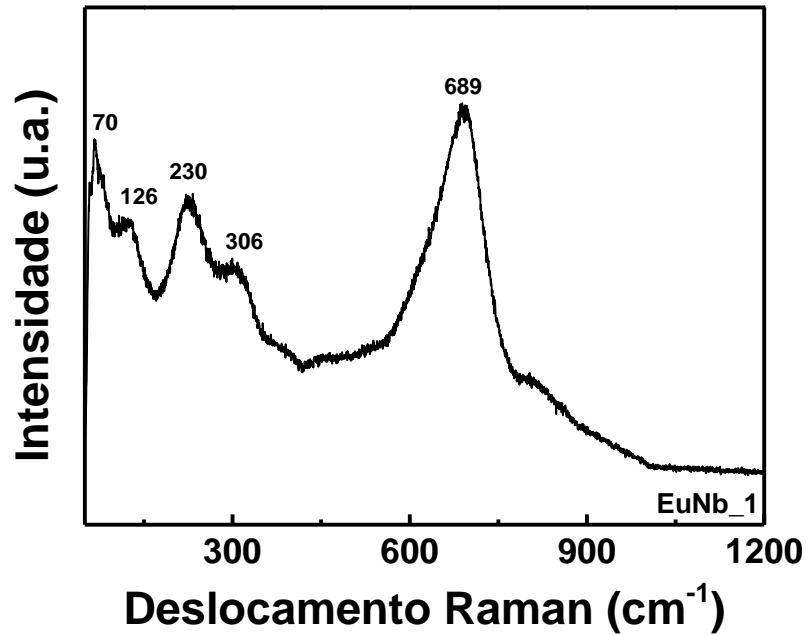


em  $808\text{ cm}^{-1}$  atribuída à sílica e bem como indicação de presença de absorção na região de  $765$  a  $535\text{ cm}^{-1}$  (diminuição significativa da linha base espectral). Tais mudanças podem ser atribuídas à presença do óxido de nióbio na superfície das nanopartículas, uma vez que, observando-se o espectro dos padrões tratados a  $900\text{ °C}$ , têm-se uma banda larga na região de  $1225$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , que se sobrepõe às bandas relacionadas puramente a modos vibracionais relacionados à sílica pura. O fato de as bandas atribuídas ao óxido de nióbio se apresentarem em baixa evidência se deve à sua baixa quantidade em relação ao óxido de silício.

Este problema pode ser facilmente contornado usando uma técnica complementar de espectroscopia vibracional. A estrutura vibracional foi também estudada por espectroscopia RAMAN. O RAMAN tem se revelado essencial para a identificação de fases cristalinas formadas em sistemas inorgânicos. Com uma sensibilidade maior que a difração de raios X, o espalhamento RAMAN pode identificar a presença de início de cristalização e formação de fases secundárias com uma sensibilidade significativa. Foi usado neste trabalho a espectroscopia RAMAN para comprovar a presença de formação de óxido de nióbio e se verificar sua fase cristalina. Como o óxido de nióbio possui uma maior polarizabilidade somada ao fato de apresentar-se com uma maior cristalinidade, mesmo em menor concentração poderá ser melhor evidenciado usando o espalhamento RAMAN.

A **Figura 27** apresenta o espectro de espalhamento RAMAN para a amostra EuNb\_1, onde observa-se que as bandas encontradas são as mesmas para o padrão de óxido de nióbio na fase cristalina T.

**Figura 27.** Espectro de espalhamento RAMAN para core@shell EuNb\_1



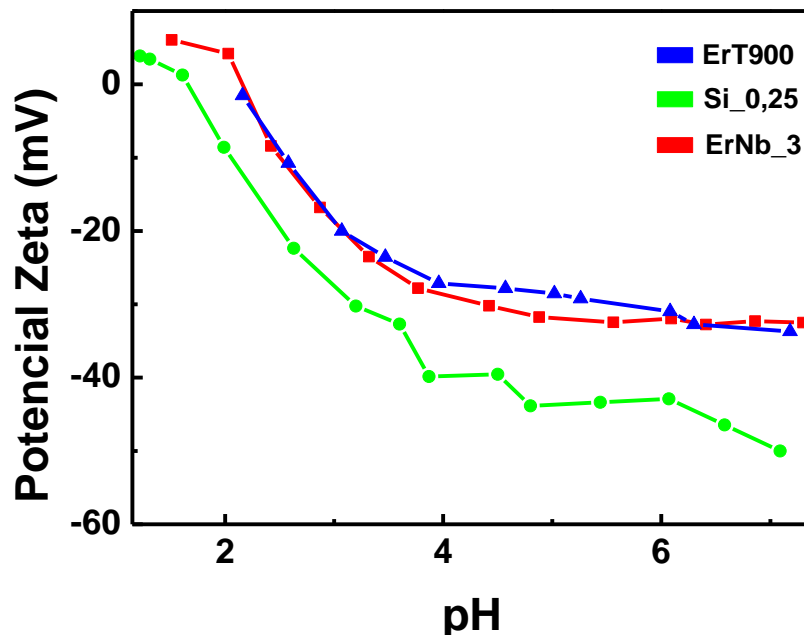
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Apesar de se apresentar em uma quantidade muito menor em relação ao *template* de sílica, o óxido de nióbio presente no revestimento do sistema *core@shell* possui a intensidade de suas bandas muito mais intensas no espectro de espalhamento RAMAN quando comparado com a sílica. Dessa maneira, por meio da espectroscopia RAMAN e difração de raios X, pode-se confirmar a presença do óxido de nióbio sobre as nanopartículas de sílica, bem como identifica-lo como a fase cristalina T do óxido de nióbio.

### 4.3 Superfície das partículas: Potencial Zeta

A **Figura 28** apresenta os valores de potencial zeta medidos para o padrão de óxido de nióbio T900, a amostra Si\_0,25 e o sistema *core@shell* Nb\_3. Nela, pode-se observar que o ponto isoelétrico encontrado para Si\_0,25 se deu no pH 1,66 , ao passo que para Nb\_3 este valor se encontra no pH 2,16.

**Figura 28.** Potencial Zeta para amostras T900, Si\_0,25 , Nb\_3 para diferentes valores de pH.



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

O ponto isoelétrico encontrado para as nanopartículas Si\_0,25 apresenta-se em concordância com os valores encontrados na literatura para o ponto isoelétrico do óxido de silício (faixa de pH 1,7-3,5) (KOLSMULSKI, 2001). Quanto ao valor encontrado para Nb\_3 têm-se uma divergência quanto ao encontrado na literatura, em que este possui seu ponto isoelétrico em pH 4 (GONZALEZ, 1994). Dentre os fatores que podem influenciar o ponto isoelétrico encontrado abaixo do esperado, pode-se citar a força iônica do meio, em que uma maior força iônica pode levar ao deslocamento do ponto isoelétrico para valores de pH maiores (KOLSMULSKI, 2002). Comparando-se o ponto isoelétrico encontrado para Si\_0,25 e Nb\_3, têm-se uma variação de pH de 0,5 , o que pode ser atribuído a mudanças na superfície das nanopartículas devido ao revestimento de óxido de nióbio. De fato, comparando-se as curvas obtidas para T900 e Nb\_3, têm-se que o sistema *core@shell* apresenta o comportamento similar à curva do padrão de óxido de nióbio. É importante ressaltar que as três curvas de potencial apresentaram valores abaixo de -30 mV em pH neutro, um fato que indica a alta estabilidade

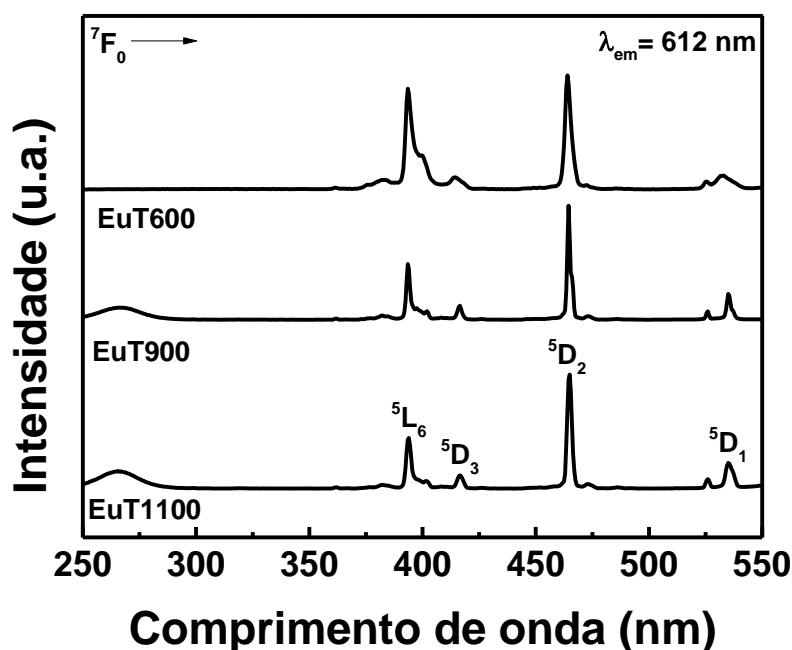
da dispersão coloidal neste pH. Portanto, considerando-se o pH fisiológico possuindo um valor igual a 7,4 , têm-se que os sistemas estudados no presente trabalho podem ser viáveis para aplicações em sistemas biológicos (GUPTA, 2006).

## 4.4 Propriedades Luminescentes

### 4.4.1 Luminescência de $\text{Eu}^{3+}$

A **Figura 29** ilustra os espectros de excitação dos diferentes sistemas nanoparticulados dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$  com emissão em 612 nm, relativo à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Em todos os espectros pôde se observar a emissão desejada mediante excitações em 394, 416, 464 e 535 nm, que se encontram relacionadas, respectivamente, às transições intraconfiguracionais do ion  $\text{Eu}^{3+}$   $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  e  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$  respectivamente. Além disso, as amostras EuT900 e EuT1100 também apresentaram uma banda larga em 266 nm, que pode ser atribuída a uma transferência de energia ou de carga da matriz de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 29.** Espectros de excitação para sistemas nanoparticulados dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  com emissão em 612 nm



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  é induzida por dipolo magnético, portanto sua intensidade independe do ambiente químico em que se encontram os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Em todas as amostras essa transição apresenta duas componentes Stark. A transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  costuma ser a banda mais intensa em espectros de excitação de  $\text{Eu}^{3+}$ , no entanto, para todos os sistemas estudados, a banda de maior intensidade é a relacionada à transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ . Esta banda é conhecida como hipersensível ou “transição de pseudo-quadrupolo”, pois, apesar de seguir a regra de seleção  $\Delta J = 2$  que rege as transições de quadrupolo elétrico, sua intensidade muda drasticamente de acordo com o ambiente químico onde o íon lantanídeo se encontra. Quanto à transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ , esta possui um  $\Delta J = 3$ , portanto, para que ela ocorra, é necessária a combinação entre termos J através da atuação de um forte campo cristalino. Portanto, uma vez que esta se encontra em todos os espectros, pode-se concluir que, independente da fase cristalina da matriz, sempre têm-se um significativo campo cristalino atuando sobre os íons  $\text{Eu}^{3+}$  (BINNEMANS, 2015).

Quando comparados os espectros de excitação entre si, constata-se que as bandas para a amostra EuT600 se apresentam mais alargadas ante às demais amostras. Isto pode ser explicado

retomando a estrutura revelada por seu difratograma de raios X, onde conclui-se que para esta temperatura de tratamento térmico, o óxido de nióbio se encontra na fase T, ou seja, uma fase cristalina ortorrômbica. Esta fase apresenta uma diversidade de geometrias na esfera de coordenação do íon nióbio, sendo maior o número de sítios de simetria quando comparadas àquelas apresentadas na fase M e H. A fase T foi descrita anteriormente e podemos resumir como composta por ambos octaedros e bipirâmides pentagonais, e, portanto, possibilitam a distribuição de íons  $\text{Eu}^{3+}$  em um grande número de diferentes sítios de simetria, explicando uma significativa presença de alargamento inomogêneo. Essas diferenças observadas na constituição da fase T e M explicam os diferentes perfis dos espectros obtidos.

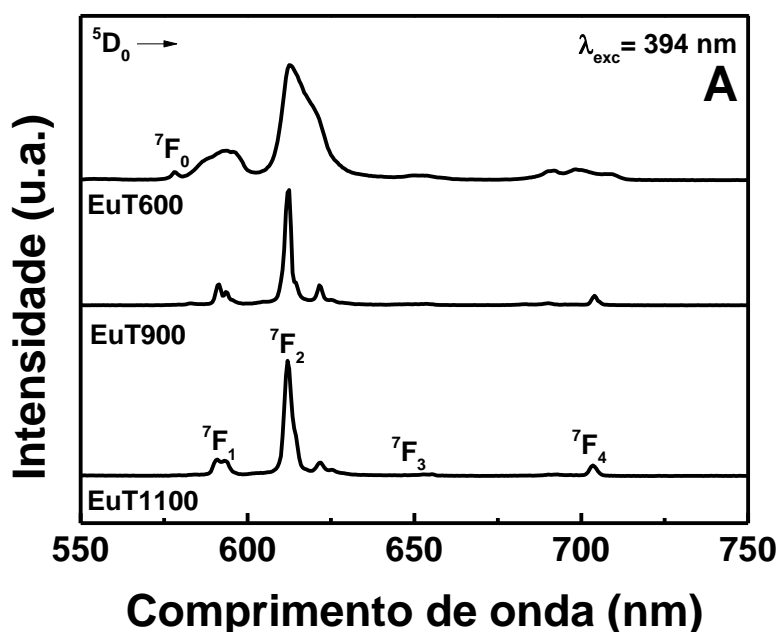
Quanto à amostra EuT900, apesar de seu difratograma de raios X apresentar picos característicos da fase T, o seu espectro de excitação se assemelha muito mais ao apresentado pela amostra EuT1100, conforme refletido por suas bandas mais estreitas, menor relação entre as bandas  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  e  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  e a presença da banda larga da matriz em 266 nm. Nota-se que embora seja observada a fase T, há uma diferença quanto a cristalinidade e especialmente ao tamanho de cristalito. A formação de uma fase T mais cristalina poderia levar à distribuição de íons  $\text{Eu}^{3+}$  preferencialmente em determinados sítios mais específicos da matriz. Aliado à presença de picos relacionados à fase M em seu difratograma de raios X e bandas características da fase M em seu espectro RAMAN, conclui-se que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  já ocupam preferencialmente sítios de simetria característicos da fase M. Essas observações ficarão mais claras nos espectros de emissão.

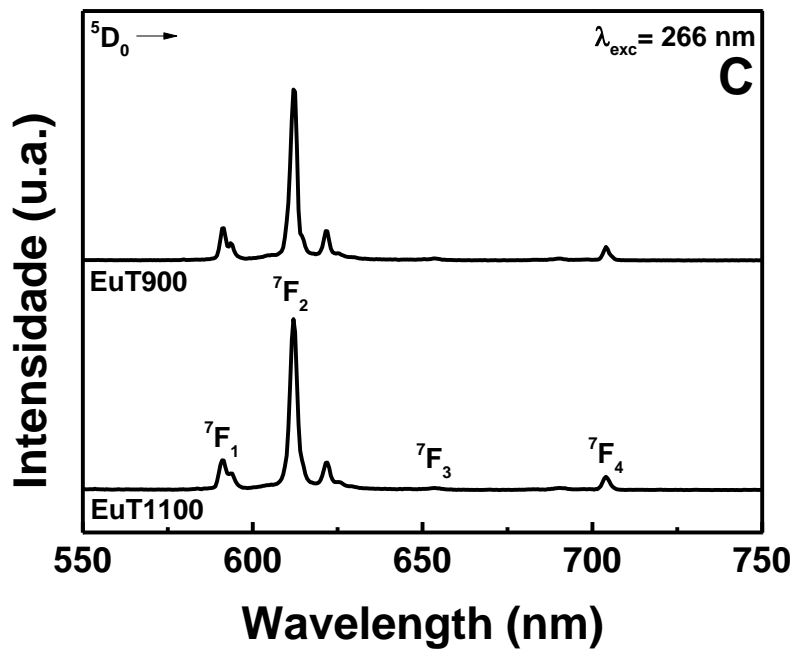
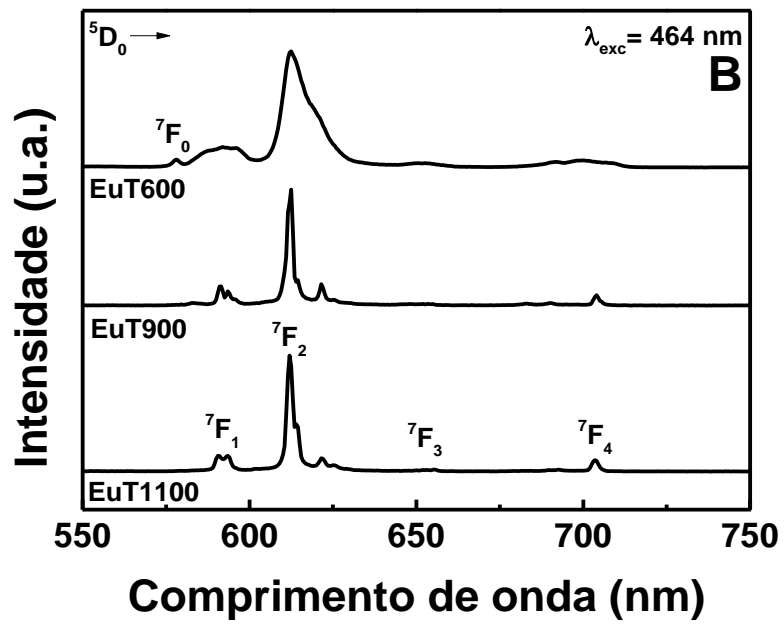
Um aspecto extremamente interessante nesses compostos é a intensidade da banda de excitação em 465 nm. Como citado anteriormente, na maioria dos compostos dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$  a excitação ocorre com maior intensidade na região do ultravioleta. Esta característica observada nos espectros de excitação do óxido de nióbio dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  abre a possibilidade de utilização destes compostos como luminóforos com excitação na região do azul. O fato de ser excitado eficientemente na região azul do espectro eletromagnético leva a vantagens em aplicações, podendo ser usados *lasers* e *leds* para sua excitação. Podemos, portanto pensar em utilização destes sistemas como marcadores biológicos, e portanto, usar este luminóforo para aquisição de imagens, usando um *led* no azul para excitação e uma resolução temporal para adquirir um sinal sem interferência da emissão do material biológico. Inúmeras são as vantagens em se utilizar a parte visível do espectro eletromagnético em substituição ao ultravioleta, especialmente para aplicação em sistemas biológicos. Outra vantagem seria na aplicação destes

materiais como luminóforos para emissão de luz branca. Em um sistema RGB (*red green and blue*), o próprio emissor azul e verde poderiam excitar o luminóforo para emissão no vermelho e compor a emissão de luz branca (ZHANG *et al.*, 2017).

A **Figura 30** ilustra os espectros de emissão dos sistemas nanoparticulados de  $\text{Eu}^{3+}$  sob excitação a 394, 464 e 266 nm. As bandas de maior intensidade se encontram em 591 e 612 nm, atribuídas, respectivamente, às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Também podem ser observadas as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  respectivamente em 653 e 704 nm, apesar de possuírem uma intensidade muito menor. Apenas a amostra EuT600 apresentou uma banda em 578 nm relacionada à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ .

**Figura 30.** Espectros de emissão de sistemas nanoparticulados dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  com diferentes comprimentos de onda de excitação: a) 394 nm; b) 464 nm; c) 266 nm





Fonte: Autor (M. G. Manfré)



A presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  indica a ocupação de íons  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios de simetria sem centro de inversão, como é o caso dos grupos de ponto  $C_{nv}$ ,  $C_n$  e  $C_s$  (BINNEMANS, 1996). O fato desta transição possuir um valor de  $\Delta J$  igual a 0 a torna uma transição estritamente proibida de acordo com a teoria Judd-Ofelt. No entanto, um relaxamento para esta regra pode ocorrer por meio de uma combinação de termos J devido a perturbações do campo cristalino ou à combinação entre estados de transferência de carga de baixa energia e funções de onda da configuração  $4f^6$  (MALTA *et al.*, 1982; CHEN e LIU, 2005). Tais mecanismos não são independentes, uma vez que fortes efeitos de campo cristalino possuem baixa energia de estados de transferência de carga e aumentam a combinação entre termos J. Sua presença é um indicativo de que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam sítios de baixa simetria sem centro de inversão, como é o caso dos grupos de ponto  $C_{nv}$ ,  $C_n$  e  $C_s$  que podem ser encontrados exatamente em simetrias octaédricas e bipiramidais distorcidas presentes na fase T em que se encontra a amostra EuT600.

A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é permitida apenas por dipolo magnético, portanto sua intensidade independe do ambiente químico em que se encontram os íons  $\text{Eu}^{3+}$  (GÖRLLER-WALRAND *et al.*, 1991). Podemos calcular a probabilidade desta transição conhecendo a sua posição energética e o índice de refração do meio. Desta forma, podemos usá-la como uma referência para o cálculo das demais probabilidades, do tempo de vida radiativo, eficiência quântica e parâmetros de Judd-Ofelt.

Já a transição intraconfiguracional  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é permitida apenas por dipolo elétrico. Esta banda é conhecida como hipersensível, pois, apesar de seguir a regra de seleção  $\Delta J=2$  que rege as transições de quadrupolo elétrico, sua intensidade muda drasticamente de acordo com o ambiente químico onde o íon lantanídeo se encontra (JØRGENSEN e JUDD, 1964). Desta forma, podemos calcular a razão da intensidade integrada entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $R=A01/A02$ ) para avaliarmos a simetria da esfera de coordenação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  distribuídos numa determinada matriz hospedeira. Esta razão é também denominada de razão assimétrica e nos indica a presença de  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios de alta ou baixa simetria. Neste trabalho podemos ver claramente que a razão entre as intensidades das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  varia completamente dependendo da temperatura de tratamento térmico. Uma avaliação mais detalhada será apresentada a seguir para verificar a variação do parâmetro R em função da temperatura de tratamento térmico e comprimento de onda de excitação. Pode-se determinar se

os sítios de simetria ocupados pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$  possuem alta ou baixa simetria por meio da razão da intensidade entre as bandas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_1$ , conforme ilustrado na **Tabela 3**.

Os espectros de emissão a amostra EuT600 se apresentam mais alargadas ante às demais amostras, indicando fortemente a presença de alargamento inomogêneo devido a complexa estrutura cristalina da fase T. Para esta temperatura de tratamento térmico, o óxido de nióbio se encontra na fase T, ou seja, a fase cristalina ortorrômbica, com uma célula unitária bastante complexa. Na fase T, têm-se, em sua cela unitária, 8 átomos de nióbio coordenados a 7 oxigênio em simetrias distorcidas de bipirâmides pentagonais, 8 átomos de nióbio coordenados a 6 átomos de oxigênio em simetrias octaédricas distorcidas e 0,8 átomos coordenados a 9 átomos de oxigênio. Em estudos realizados por GHIGNA *et al.* (2010), comprovou-se por meio de *Edge X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) que a maior parte dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  tendem a ocupar exatamente os sítios coordenados por 9 átomos de oxigênio. Uma vez que tais sítios se encontram dispostos aleatoriamente na cela unitária da fase ortorrômbica, a substituição ocasionada pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$  leva a bandas de emissões com um perfil alargado. É importante salientar ainda que, segundo PEREIRA *et al.* (2016), a adição de íons lantanídeos  $\text{Ln}^{3+}$  à matriz de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ocasiona defeitos substitucionais que induzem vacâncias de oxigênio ( $\text{V}_\text{o}$ ). Tais vacâncias são consequências da compensação de carga causada pelos defeitos  $\text{Ln}_{\text{Nb}}$ . Levando-se em consideração o alto valor encontrado para a razão  $R_{\text{A02/A01}}$  (acima de 3,5), pode-se afirmar que tal efeito de compensação de carga acaba por induzir distorções no ambiente local, o que justifica a baixa simetria em que se encontram alocados os íons  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz. Esta fase apresenta ainda uma diversidade de geometrias na esfera de coordenação do íon nióbio, tanto simetria octaédrica como bipirâmide pentagonal, sendo maior o número de sítios de simetria quando comparadas àquelas apresentadas na fase M e H. Assumindo a possibilidade de substituição de íons  $\text{Eu}^{3+}$  em um grande número de diferentes sítios de simetria, explica-se a significativa presença de alargamento inomogêneo. Essas diferenças observadas na constituição da fase T e M explicam os diferentes perfis dos espectros de emissão quando comparamos para várias amostras com os mesmo comprimentos de onda de excitação. Para a amostra EuT600 os valores de  $R_{\text{A01/A02}}$  não variam significativamente com o comprimento de onda de excitação, indicando que não há excitação seletiva neste caso. As bandas alargadas refletem claramente a distribuição de íons em um grande número de sítios e os valores de R indicam a ocupação em sítios de baixa simetria. Estas observações corroboram com o trabalho

previamente publicado por nosso grupo de pesquisa de PEREIRA *et al.* (2016), embora a rota de preparação de óxido de nióbio difere desta apresentada nesta dissertação.

**Tabela 3.** Relação de área entre as transições intraconfiguracionais f-f  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  para os compostos de  $Nb_2O_5:Eu^{3+}$  variando o comprimento de onda de excitação

Amostra	$\lambda_{exc}$ (nm)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
EuT600	394	3,50
EuT900	394	4,43
EuT1100	394	4,03
EuT600	464	3,62
EuT900	464	4,85
EuT1100	464	4,32
EuT900	266	4,75
EuT1100	266	4,61

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Quanto à amostra EuT900, apesar de seu difratograma de raios X apresentar picos característicos da fase T, o seu espectro de emissão se assemelha muito mais ao apresentado pela amostra EuT1100, conforme refletido por suas bandas mais estreitas, menor relação entre as transições intraconfiguracionais  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Observa-se uma significativa mudança no perfil dos espectros de emissão quando comparado com aqueles da amostra tratada a 600 °C. Dois pontos importantes devem ser analisados: um primeiro está relacionado com o número de componentes Starks, com uma melhor definição destes componentes, uma vez que ocorre um drástico estreitamento das bandas f-f; e um segundo aspecto está relacionado diretamente com os valores das intensidades relativas das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  que variam.

Quanto ao primeiro ponto, há uma forte indicação de presença de  $Eu^{3+}$  ocupando um sítio de simetria preferencial, há uma redução no número de sítios com relação ao composto EuT600. Devido à similaridade dos espectros da amostra EuT900 e da amostra EuT1100, há evidência de ocupação de mesmo sítio de simetria em ambas matrizes.

Com relação ao segundo ponto relevante, os valores da razão da intensidade das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  variam quando comparadas com a amostra EuT600. Os valores indicam a presença de  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios de mais baixa simetria.

Todas as amostras apresentaram uma relação elevada para todos os comprimentos de excitação estudados, com valores entre 3 e 5, indicando, portanto, a ocupação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  de sítios de baixa simetria para todas as matrizes. Segundo relatos da literatura, quanto mais próximo do valor de 1 (ou menor) maior a simetria do sítio em que estes se encontram (REISFELD, 2004). Em sítios onde há centro de inversão, praticamente se observa apenas a transição permitida por dipolo magnético. Observa-se também que, para uma mesma amostra, a relação entre as bandas apresenta pouca variação em função do comprimento de onda de excitação, revelando a ausência de uma excitação preferencial. Além disso, têm-se que a relação entre as bandas para a amostra EuT900 possui um valor mais próximo da amostra EuT1100 do que para a amostra EuT600, se tratando de mais um indício de os íons  $\text{Eu}^{3+}$  já se encontrarem alocados em sítios de simetria da fase H comparados aos sítios característicos da fase T da matriz. Os valores calculados neste trabalho estão bem próximos àqueles encontrados por (PEREIRA *et al.*, 2016).

Similaridade no número de componentes Starks somado a idêntica razão de intensidade relativa nos espectros variando a excitação demonstra que não há ocorrência de excitação seletiva de íons lantanídeos, independentemente se a excitação ocorre via transições intraconfiguracionais f-f ou então excitando-se diretamente na banda larga da matriz. Levando-se em consideração o fato de as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  apresentarem a degenerescência J de seus níveis  ${}^7F_{1,2}$  desdobrada em 2 a 3 componentes Stark, a ausência da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  e a R relação de intensidade A02/A01 próximo a 5, conclui-se que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz de EuT900 ocupam sítios com baixa simetria, tais como  $S_4$  ou mesmo  $C_2$ , em contrapartida ao observado para os íons lantanídeos presentes na matriz ortorrômbica de EuT600 (TANNER, 2010). Este mesmo comportamento pode ser verificado para a amostra EuT1100. No caso da amostra EuT1100, a célula unitária é composta por nióbio em praticamente simetria octaédrica. Há uma maior regularidade nos sítios e nota-se claramente que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão em um sítio preferencial na matriz. A predominância da geometria octaédrica em 27 dos 28 átomos de nióbio da célula unitária da fase monoclinica, portanto mais bem definida, sugere a substituição dos íons  $\text{Nb}^{5+}$  por  $\text{Ln}^{3+}$  em sítios mais específicos, ao contrário da distribuição randômica sugerida para a fase ortorrômbica. Como consequência, as

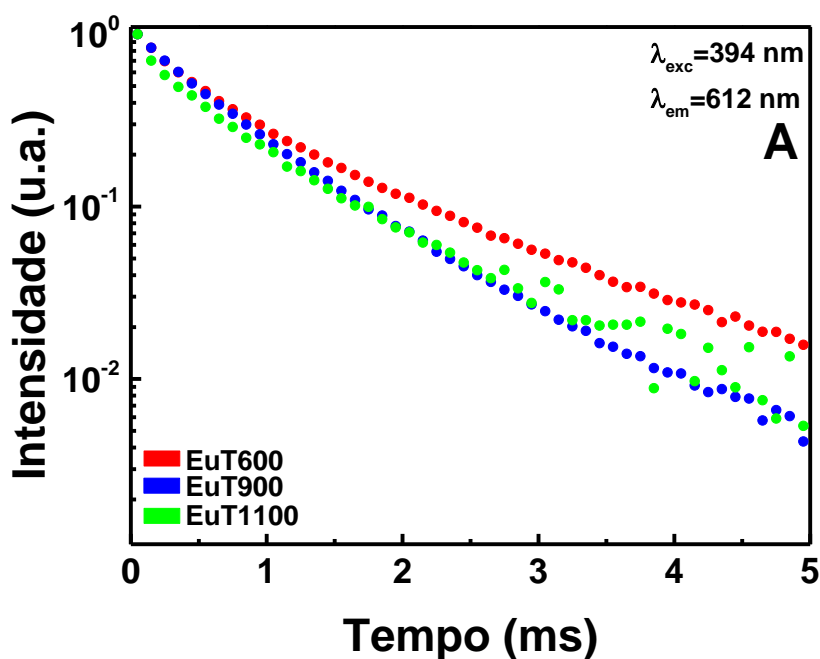
bandas observadas em seus espectros de emissão se mostram mais estreitas. A substituição ocasionada pela presença dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  também leva a distorções no ambiente local e a uma baixa simetria dos sítios em que se encontram os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , o que é evidenciado nos valores acima de 4 para a relação  $R_{A02/A01}$  encontrados em todas as fontes de excitação para as amostras EuT900 e EuT100. Em trabalho anterior, PEREIRA (2012) sugeriu a presença de  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios de simetria como  $D_{2d}$  e  $S_4$ , visto a presença de duas componentes Stark para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e a ausência da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ . As propriedades luminescentes encontradas para os padrões EuT900 e EuT1100 apresentam ainda semelhança com niobato de európio preparado por SOUZA *et al.* (2002) tais como o número de componentes Stark para as emissões, onde também relata-se a ocupação do európio em sítios de simetria  $S_4$ . Tais semelhanças no número de componentes Stark podem ser observadas ainda ante à luminescência obtida por MASSABINI (1998) em niobatos de ítrio dopados com európio, onde têm-se a estrutura da fergusonita, ou seja, similar ao niobato de európio, sugerindo ambientes similares ocupados para o európio neste trabalho. Finalmente, atentando-se à razão  $R_{A02/A01}$ , é importante salientar a proximidade dos valores encontrados no presente trabalho com o obtido por NAZAROV *et al.* (2010) também em niobatos de ítrio dopados com európio. NAZAROV *et al.* (2010) relatou um valor de 4,99 para a razão  $R$ , mesmo sob diferentes fontes de excitação como raios X, atribuindo um sítio de simetria  $C_2$  para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Portanto, conclui-se pela similaridade entre as propriedades luminescentes dos padrões EuT900 e EuT1100 e o observado na literatura para sistemas de nióbio dopados com európio, a ocupação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios de baixa simetria como  $S_4$  ou mesmo  $C_2$ .

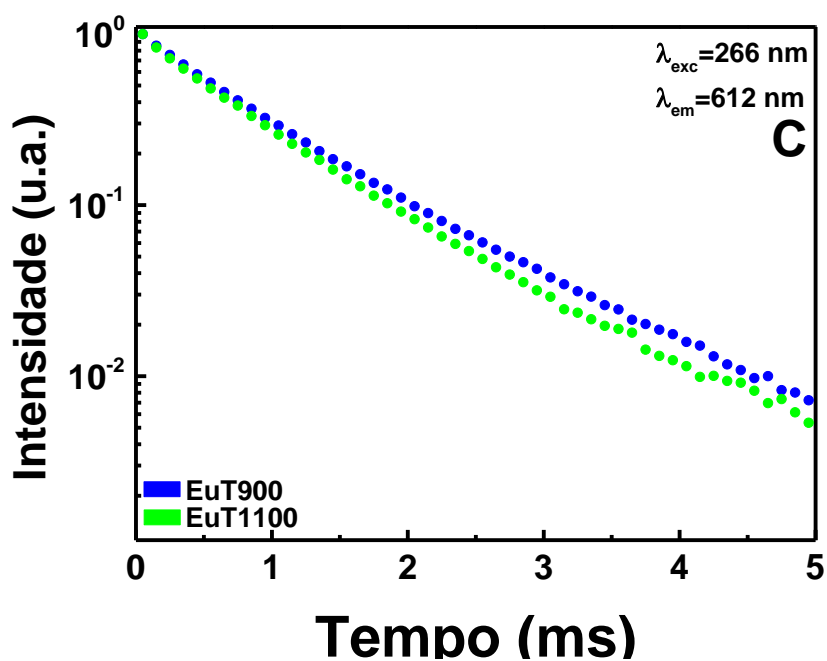
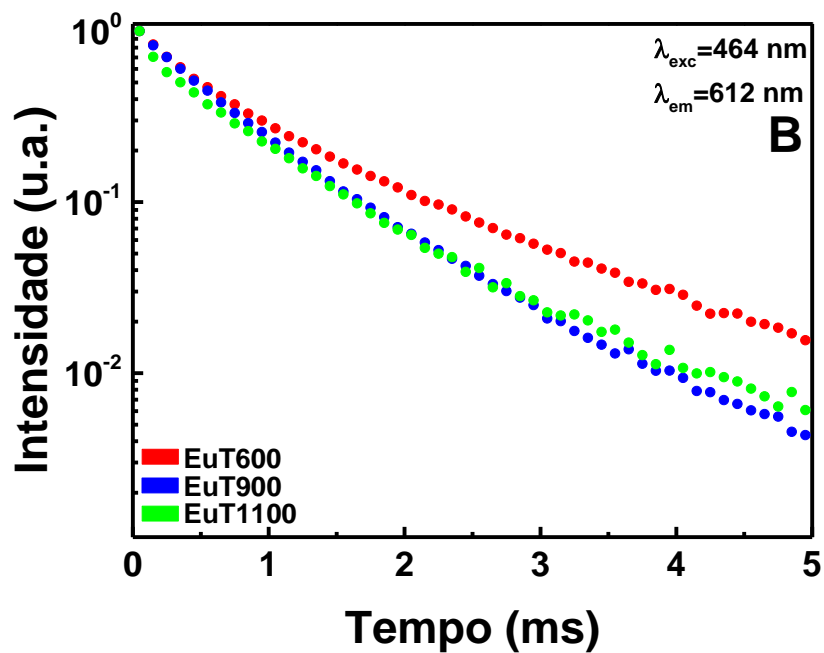
Embora na amostra EuT900 seja observada a fase T, há uma diferença significativa quanto a cristalinidade e especialmente ao tamanho de cristalito. Há indícios de que a formação de uma fase T mais cristalina levou a distribuição de íons  $\text{Eu}^{3+}$  preferencialmente em alguns sítios mais específicos da matriz, similar aquele ocupado pelos íons lantanídeos quando dispersos na fase M. Além disso, a espectroscopia Raman indica a presença de bandas características da fase M, indicando já início de transformação de fase para a fase monoclinica. Este efeito tem sido verificado em trabalhos análogos no nosso grupo de pesquisa para nanocompósitos de sílica contendo nanocristais de óxido de nióbio (AQUINO *et al.*, 2016; CAIXETA, F. J. *et al.*, 2016). No caso de nanocompósitos, foi verificado claramente que quando presente uma concentração elevada de óxido de nióbio, após o tratamento térmico a 900 C ocorre a formação de uma fase T bem cristalina, com uma excelente resolução nos picos e,

portanto uma largura de pico estrita. Embora ocorra a presença desta fase cristalina T, os espectros de  $\text{Eu}^{3+}$  são essencialmente característicos de  $\text{Eu}^{3+}$  na fase M.

Com o intuito de melhor caracterizar os sítios em que se encontram alocados os íons  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , foram obtidas curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado  $^5\text{D}_0$  fixando-se a excitação em 394, 464 e 266 nm, medindo-se, em seguida, a emissão em 612 nm correspondente à emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . As curvas de decaimento dessa maneira obtidas encontram-se ilustradas na **Figura 31**. É possível notar que, em todas as curvas de decaimento, não se têm um comportamento de uma exponencial de primeira ordem.

**Figura 31.** Curvas de decaimento do estado excitado  $^5\text{D}_0$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  sobre diferentes comprimentos de onda de excitação: a) 394 nm; b) 464 nm; c) 266 nm





Fonte: Autor (M. G. Manfré)

O fato das curvas apresentarem um comportamento não exponencial simples se deve à ocupação de diferentes sítios de simetria pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Para a estimativa do tempo de vida

experimental, assumimos duas diferentes abordagens: uma primeira, consideramos um tempo de vida médio efetivo ( $t_{1/e}$ ), obtido quando a intensidade da emissão decai para  $1/e$ , e a segunda foi utilizado uma exponencial de segunda ordem resultando em um tempo de vida mais curto e um tempo de vida mais longo. Dessa maneira, pode-se descrever por meio de um ajuste exponencial a função de decaimento como sendo composta por dois tempos de vida: um tempo de vida mais curto ( $t_1$ ), atribuído à presença de processos não radiativos tais como migrações de energia, um tempo de vida mais longo ( $t_2$ ), atribuído à emissão em si dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz. Os valores calculados encontram-se sumarizados ilustrados na **Tabela 4**.

**Tabela 4.** Tempo de vida do estado excitado  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para padrões  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}$  sobre diferentes comprimentos de onda de excitação

Amostra/ $\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	$t_1$ (ms)	$t_2$ (ms)	$t_{1/e}$ (ms)
EuT600/394	0,34	1,31	0,73
EuT900/394	0,30	0,86	0,69
EuT1100/394	0,09	0,81	0,57
EuT600/464	0,33	1,32	0,75
EuT900/464	0,32	0,85	0,68
EuT1100/464	0,08	0,80	0,57
EuT900/266	0,38	0,99	0,84
EuT1100/266	0,20	0,85	0,77

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Os valores obtidos para o tempo médio de vida médio efetivo para os padrões EuT600 e EuT900 se encontram em concordância com o relatado por PEREIRA *et al.* (2016) em pós nanocristalinos de óxido de nióbio dopado com európio em diferentes concentrações (0,1 a 1% em mol) preparados também por metodologia sol-gel, onde relatam-se valores para o tempo de vida entre 0,7 e 0,79 ms. Valores similares também foram encontrados por FALCOMER *et al.* (2007) em estudos com matrizes de óxido de nióbio dopadas com európio preparadas pelo procedimento Pechini (0,78 ms) e por DALDOSSO *et al.* (2008) em niobatos de estrôncio e bário dopados com európio (0,7 ms). Quanto ao padrão EuT1100, verificou-se uma diminuição deste valor para 0,57 ms sob excitação em 394 e 464 nm. Esta redução no tempo de vida médio



pode estar associada a processos de decaimento não-radiativo, e, conseqüentemente, à supressão da luminescência. Dentre as principais causas que levam a estes processos, destaca-se a formação de clusters de íons lantanídeos, o que leva a migrações de energia seguida de relaxação não radiativa devido a defeitos na rede (AUZEL e GOLDNER, 2001). De fato, têm-se que o padrão EuT1100 se encontra na fase H, caracterizada por uma menor distância entre seus átomos, o que aumenta a proximidade entre os íons lantanídeos em sua rede e, portanto, a ocorrência de migração de energia.

Uma vez determinados os tempos de vida e, sabendo-se que a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  independe do campo ligante em que se encontram os íons  $\text{Eu}^{3+}$  (dependente apenas de dipolo magnético), pode-se, enfim, calcular-se a probabilidade de cada transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $A_{0J}$ ), o tempo de vida radiativo ( $\tau_{\text{RAD}}$ ), a eficiência quântica e os parâmetros de intensidade ( $\Omega$ ).

Para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , a probabilidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ( $A_{01}$ ) numa dada matriz pode ser determinada conhecendo-se o índice de refração do meio ( $n$ ) e a probabilidade desta transição no vácuo ( $A_{01} = 14,65 \text{ s}^{-1}$ ) (CARLOS, 2009):  $A_{01} = A'_{01} n^3$ .

$$A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} \tilde{\nu}^3 n^3$$

$0,31 \cdot 10^{-11}$  = Constante característica para  $\text{Eu}^{3+}$

$\tilde{\nu}$  = Energia média da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (em  $\text{cm}^{-1}$ )

Uma vez que a intensidade das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $I_{0J}$ ) depende da probabilidade da transição ( $A_{0J}$ ) e da população do estado emissor  ${}^5D_0$  ( $N_{({}^5D_0)}$ ) e se é diretamente proporcional à área total das bandas ( $S_{0J}$ ):

$$I_{0J} = hc\bar{\nu} A_{0J} N_{({}^5D_0)} \equiv S_{0J}$$

Pode-se, portanto, descrever-se a probabilidade total das transições a partir do nível  ${}^5D_0$  ( $A_T$ ) como sendo:

$$A_T = \sum_{J=0}^6 A_{0J} = \frac{A_{01} hc\nu_{01}}{S_{01}} X \sum_{J=0}^6 \frac{S_{0J}}{hc\nu_{01}}$$

Logo, a probabilidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 (A_{02})$  se dá pela equação:

$$\frac{\tilde{\nu}_{02} X A_{02}}{\tilde{\nu}_{01} X A_{01}} = \frac{S_{02}}{S_{01}}$$

De maneira análoga, a probabilidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4 (A_{04})$  é definida pela equação:

$$\frac{\tilde{\nu}_{04} X A_{04}}{\tilde{\nu}_{01} X A_{01}} = \frac{S_{04}}{S_{01}}$$

Em seguida, pode-se substituir o valor de  $A_T$  pela soma das probabilidades das transições, encontrando-se o tempo de vida radiativo:

$$A_T = \sum_{J=0}^4 A_{0J}$$

$$A_T = A_{01} + A_{02} + A_{04} = \frac{1}{\tau_{RAD}}$$

A eficiência quântica ( $q$ ), por sua vez, se dá por meio da equação:

$$q = \frac{\tau_{EXP}}{\tau_{RAD}}$$

Onde  $\tau_{EXP}$  é o tempo de vida médio obtido experimentalmente. Utilizando-se o valor de 2,4 para o índice de refração do óxido de nióbio (BLANQUART *et al.*, 2012) os valores obtidos para as probabilidades de transições, tempo de vida radiativo e a eficiência quântica para os diferentes padrões de európio se encontram ilustrados nas **Tabelas 5 e 6**:

**Tabela 5.** Parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica do estado excitado  ${}^5D_0$  com excitação em 394 nm

<b>Amostra</b>	$A_{0-1}$	$A_{0-2}$	$A_{0-4}$	$A_T$	$\tau_{RAD}$	$\tau_{EXP}$	Efic.
	( $s^{-1}$ )	( $s^{-1}$ )	( $s^{-1}$ )	( $s^{-1}$ )	( $s^{-1}$ )	( $s^{-1}$ )	Quântica
							(%)

EuT600	205	706	89	1000	1,00	0,73	73
EuT900	207	1031	89	1328	0,75	0,69	92
EuT1100	208	918	95	1220	0,82	0,57	70

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

**Tabela 6.** Parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica do estado excitado  $^5D_0$  com excitação em 464 nm

<b>Amostra</b>	$A_{0-1}$ ( $s^{-1}$ )	$A_{0-2}$ ( $s^{-1}$ )	$A_{0-4}$ ( $s^{-1}$ )	$A_T$ ( $s^{-1}$ )	$\tau_{RAD}$ ( $s^{-1}$ )	$\tau_{EXP}$ ( $s^{-1}$ )	Efic. Quântica (%)
EuT600	207	854	82	1142	0,88	0,75	86
EuT900	207	1000	135	1342	0,75	0,68	91
EuT1100	208	982	112	1302	0,77	0,57	74

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Comparando-se valores como a eficiência quântica e probabilidade das transições, em especial da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  na região do vermelho, observa-se um máximo para estes valores para o padrão tratado a 900 °C, corroborando tal tratamento térmico ser o mais efetivo para o desenvolvimento de marcadores ópticos com emissões na região do visível. Além disso, o fato de tais valores se encontrarem muito próximos entre si em ambas as fontes de excitação confirma a ausência de excitação seletiva, conforme observado em seus perfis espectrais. É importante salientar ainda que a amostra tratada a 1100 °C de fato apresentou uma redução na eficiência quântica em ambas as fontes de excitação. A menor eficiência desta amostra se deve exatamente à redução em seu tempo de vida médio, visto a presença de processos de supressão da luminescência relacionados à formação de *clusters* dos íons  $Eu^{3+}$ .

Para o cálculo dos parâmetros de intensidade, utiliza-se a Teoria de Judd-Ofelt, onde pode-se descrever a probabilidade da transição como:

$$A_{0J} = \frac{4 e^2 \omega^3 n(n^2 + 2)^2}{3hc^3} \sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} \langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_J \rangle^2$$

onde  $\lambda$  é a energia das transições ( $\text{cm}^{-1}$ ), J o número quântico do nível emissor, h a constante de Planck,  $U^{(\lambda)}$  o operador tensional unitário e  $\Omega_{\lambda}$  o parâmetro de intensidade, que, por sua vez, pode ser descrito como:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3h}{2,33 \cdot 10^8 \tilde{\nu}^3} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} \frac{1}{\left| \langle {}^5D_0 | U^{(\lambda)} | {}^7F_J \rangle \right|^2} A_{0J}$$

Portanto, os parâmetros de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  podem ser calculados como:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2,33 \cdot 10^8 \tilde{\nu}^3} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} A_{02}$$

$$\Omega_4 = \frac{1}{2,33 \cdot 10^8 \tilde{\nu}^3} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} A_{04}$$

Os valores encontrados para os parâmetros de intensidade para os diferentes padrões de óxido de nióbio se encontram na **Tabela 7.**, em que observa-se pouca variação para a mesma amostra em função do comprimento de onda de excitação.

**Tabela 7.** Parâmetros de intensidade calculados para excitação em 394 e 464 nm

Amostra	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	$\Omega_2$ ( $20^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $20^{-20} \text{ cm}^2$ )
EuT600	394	4,33	1,14
EuT600	464	5,24	1,06
EuT900	394	6,33	1,17
EuT900	464	6,14	1,76
EuT1100	394	5,62	1,24
EuT1100	464	6,01	1,47

Fonte: Autor (M. G. Manfré)

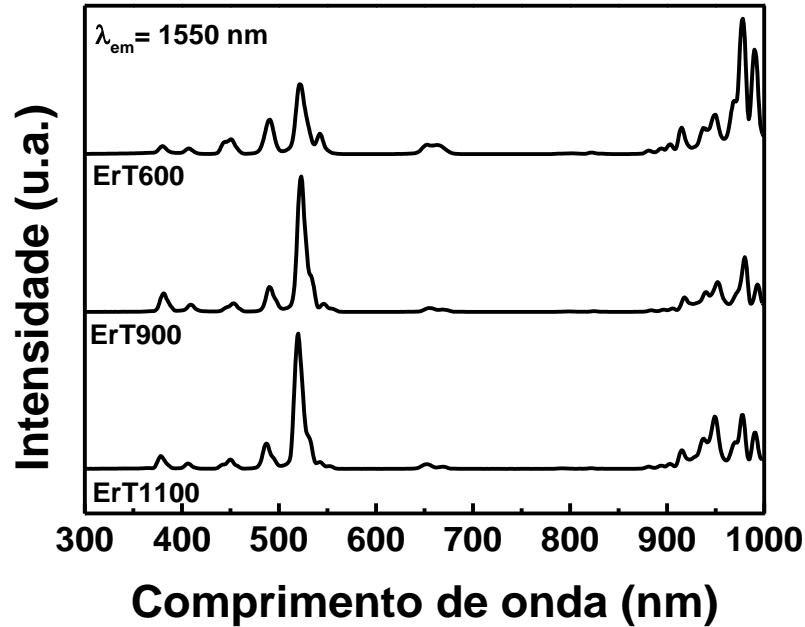
O parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  se encontra relacionado com a covalência da ligação entre os íons lantanídeos e a simetria local. Valores elevados para  $\Omega_2$  indicam uma maior

covalência e menor simetria. O parâmetro  $\Omega_4$ , por sua vez, se encontra relacionado com a rigidez do ambiente químico em que se encontram os íons lantanídeos. De fato, os maiores valores encontrados para  $\Omega_2$  nos sistemas estudados se deram nas amostras em que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam sítios de simetria característicos da fase M, onde também foram encontrados maiores valores para a relação R entre as bandas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ .

#### 4.4.2 Emissão no infravermelho próximo

A **Figura 32** apresenta o espectro de excitação com emissão fixada em 1550 nm para os diferentes padrões de óxido de nióbio. Podem-se observar dois picos intensos em 520 e 977 nm, além de outros picos em 408, 445, 488, 520, 540 e 650 nm. Analisando-se este espectro, o pico em 520 nm é atribuído à transição dos íons  $\text{Er}^{3+}$ , ao passo que o pico em 977 nm pode ser atribuído tanto à transição  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$  quanto à transição  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^5\text{F}_{7/2}$  dos íons  $\text{Yb}^{3+}$ . Os demais picos em 408, 445, 488, 540 e 650 nm são atribuídos, respectivamente, às transições  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$  e  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ .

**Figura 32.** Espectros de excitação com emissão em 1550 nm dos diferentes padrões de óxido de nióbio.

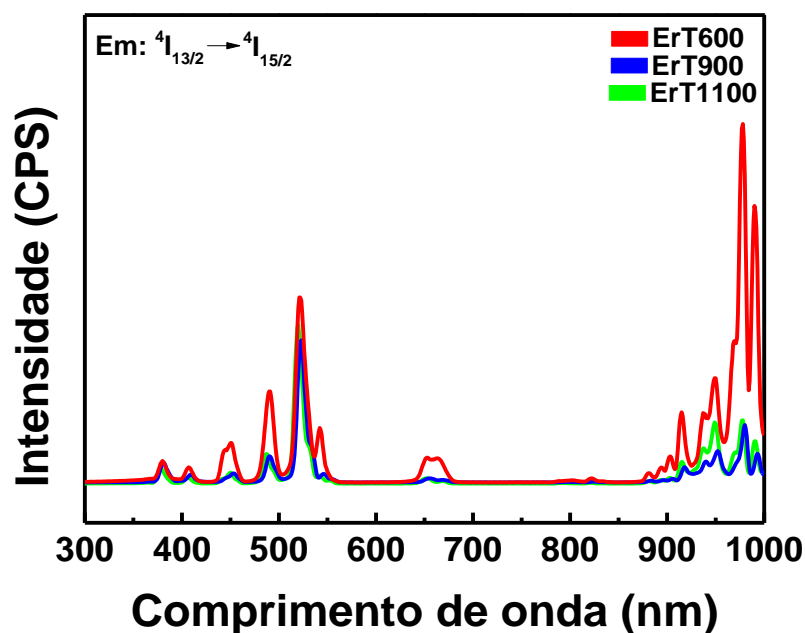


Fonte: Autor (M. G. Manfré)

O pico em 977 nm no espectro de emissão é de fundamental importância para avaliar a transferência de energia dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  para os íons  $\text{Er}^{3+}$ : uma vez que a seção de choque para a transição  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^5\text{F}_{7/2}$  para o íon  $\text{Yb}^{3+}$  é muito maior que para a transição  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  para o  $\text{Er}^{3+}$  e estas possuem uma diferença de energia praticamente igual, uma transferência de energia pode ocorrer com grande eficiência dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  para os íons  $\text{Er}^{3+}$ , levando a uma maior emissão em 1550 nm a partir da excitação em 977 nm em sistemas dopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  quando comparados a sistemas apenas com  $\text{Er}^{3+}$  (DE SOUZA, 1999). O íon  $\text{Er}^{3+}$  pode a partir do nível  ${}^4\text{I}_{11/2}$ , em seguida, sofrer decaimentos não-radiativos para níveis emissores de maiores comprimentos de onda ou mesmo absorver mais um fóton, atingindo a excitação de níveis de maior energia por um processo de conversão ascendente, sendo tais processos frequentemente competitivos entre si. Para os espectros dos padrões, têm-se que a emissão para a amostra ErT600, em que a banda em 977 nm apresenta maior intensidade ante à banda em 520 nm. Quanto aos padrões ErT900 e ErT1100, observa-se grande semelhança em seus espectros de excitação apresentando a transição  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$  como a mais intensa, indicando

que a transferência de energia é menos eficiente quando comparado ao érbio ocupando sítios de simetria da fase T.

**Figura 33.** Comparação de intensidade entre espectros de excitação acompanhando a emissão  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos diferentes padrões de óxido de nióbio.



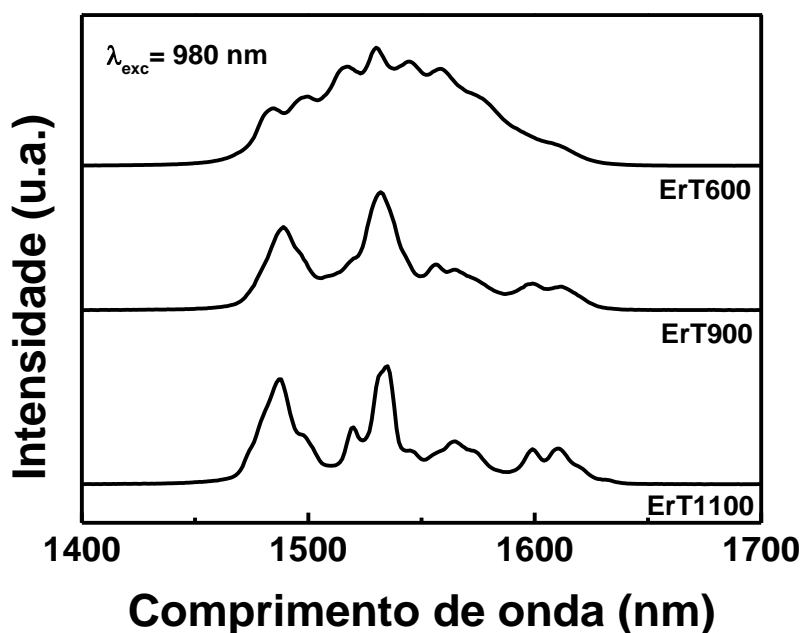
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Na **Figura 33**, observa-se que a intensidade obtida para a amostra ErT600 é muito maior que os demais padrões, o que mostra que a emissão no infravermelho próximo partindo do nível eletrônico  ${}^4I_{11/2}$  é mais eficiente quando os íons  $\text{Er}^{3+}$  ocupam sítios de simetria da fase T. Um dos fatores que podem explicar a diminuição da intensidade nesta emissão é a proximidade entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  quando em sítios de simetria da fase M, o que pode favorecer processos de transferência de energia entre os íons ante ao decaimento para o nível  ${}^4I_{13/2}$ .

A **Figura 34** apresenta os espectros de emissão na região do infravermelho próximo com excitação de 980 nm para os padrões de óxido de nióbio. A excitação se deu em 980 nm por corresponder à transição  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$  e  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  do íon  $\text{Yb}^{3+}$ . A emissão encontrada nos espectros de óxido de nióbio possui intensidade máxima em 1533 nm e

corresponde à transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ , e pode-se observar um comportamento diferente em suas componentes Stark para cada um dos padrões de óxido de nióbio.

**Figura 34.** Espectros de emissão na região do infravermelho com excitação em 980 nm dos diferentes padrões do óxido de nióbio.



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

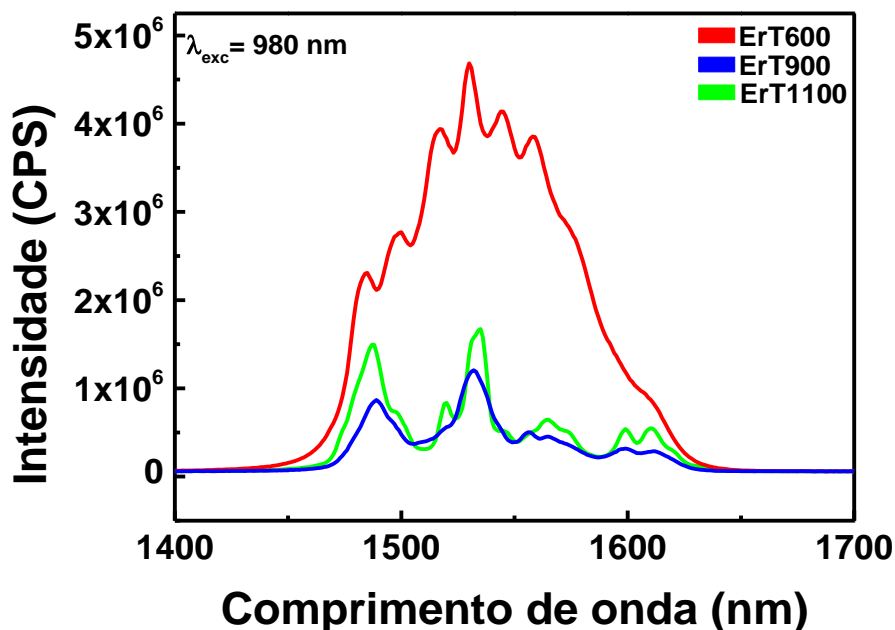
Para a amostra ErT600, têm-se uma banda alargada com o valor médio de largura a meio pico de 102 nm. Tal banda alargada se deve a uma presença de alargamento inhomogeneo devido aos diversos sítios de simetria que são observados na fase T do óxido de nióbio, dessa maneira levando aos íons lantanídeos a ocuparem estes sítios variados e, uma vez que cada um destes apresenta uma emissão diferente, têm-se o aparecimento da banda alargada. Em contrapartida, ao observar-se a amostra ErT1100, que se encontra na fase M do óxido de nióbio, têm-se o aparecimento de componentes Stark para a transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  mais bem definidas, uma vez que os sítios de simetria para a fase M são em sua maior parte octaedros. Dessa maneira, têm-se microambientes mais específicos ocupados pelos lantanídeos (PEREIRA, 2012). Deve-se destacar o perfil observado para a amostra ErT900, pois, apesar de se encontrar na fase T assim como a amostra ErT600, o perfil de seu espectro é muito similar ao de íons  $\text{Er}^{3+}$



em sítios de simetria da fase M. Portanto, apesar de evidenciado no difratograma de raios X de ErT900 a fase T, têm-se que os íons lantanídeos na matriz estão ocupando um menor número de sítios de simetria e provavelmente aqueles característicos da fase M (AQUINO, 2013).

Na **Figura 35** encontra-se ilustrada a intensidade relativa da emissão  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  entre os diferentes padrões de óxido de nióbio quando excitados sob uma fonte de 980 nm. Nesta comparação constata-se que, além de apresentar uma banda mais alargada, a amostra ErT600 apresenta uma emissão em 1550 nm mais intensa ante às outras amostras.

**Figura 35.** Comparação de intensidade entre espectros de emissão na região do infravermelho com excitação em 980 nm dos diferentes padrões de óxido de nióbio.



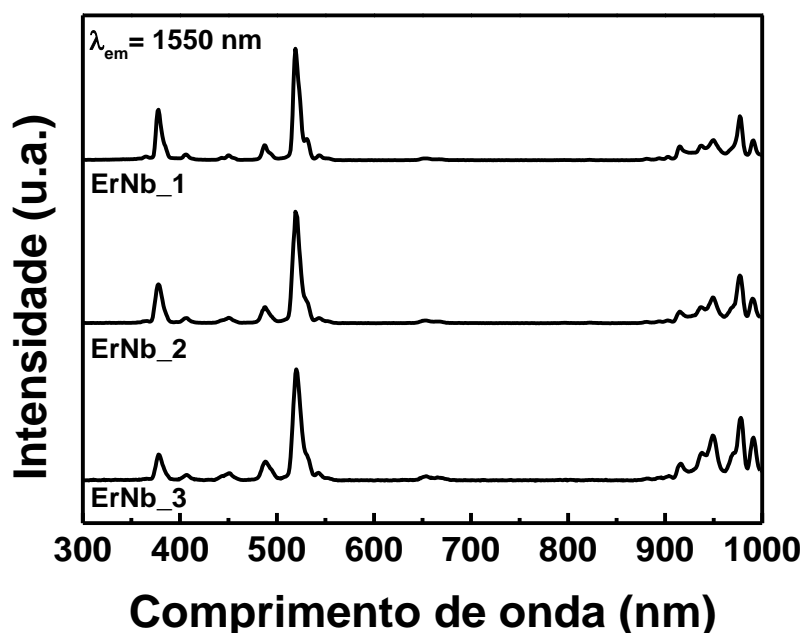
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Conforme constatado anteriormente analisando-se a **Figura 31**, os íons  $\text{Er}^{3+}$  ocupam sítios característicos da fase T para a amostra ErT600 e sítios característicos da fase M para as demais amostras. Em trabalhos anteriores realizados em nosso grupo, foi observado que na fase M, têm-se a aproximação dos íons lantanídeos, favorecendo o aparecimento de processos de transferência de energia entre os íons, como por exemplo, migração de energia. A presença de

migração de energia combinada a defeitos na estrutura da rede pode levar a uma consequente supressão da luminescência na região do infravermelho (CAIXETA, 2016). Aqui neste trabalho, novamente observou-se que o aumento da temperatura diminui significativamente a intensidade da emissão. Dessa forma, conclui-se que a amostra ErT600 possui sua luminescência na região do visível mais intensa ante aos padrões ErT900 e ErT1100.

A **Figura 36** apresenta os espectros de excitação para os diferentes revestimentos de óxido de nióbio. Dentre os picos observados, os de maior intensidades se encontram em 520 e 977 nm, que são atribuídos, respectivamente, às transições  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  e  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  dos íons  $Er^{3+}$ . Outros picos de menor intensidade são encontrados em 408, 445, 488, 520, 540 e 650 nm. Tais picos são atribuídos, respectivamente, às transições  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ ,  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ ,  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ ,  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  e  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  do íon  $Er^{3+}$ .

**Figura 36.** Espectros de excitação (normalizados) com emissão em 1550 nm para ErNb\_1, ErNb\_2 e ErNb\_3.



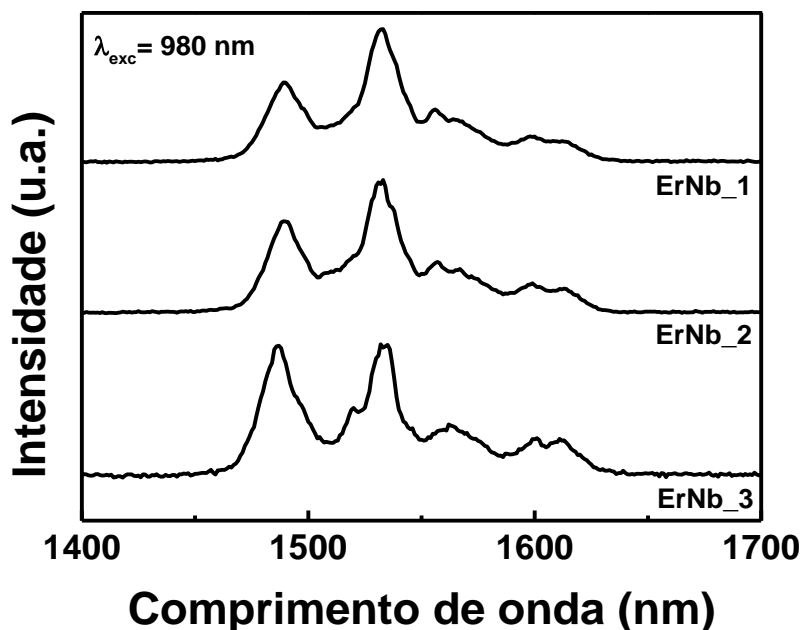
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Todos os espectros de excitação das amostras revestidas apresentam um perfil muito similar ao padrão de óxido de nióbio ErT900, indicando que os íons lantanídeos ocupam sítios

de simetria muito semelhantes aos ocupados no padrão ErT900. Além disso, o decaimento do nível  $^4I_{11/2}$  para o nível  $^4I_{13/2}$  e consequente emissão em 1550 apresenta uma menor intensidade quando comparado ao processo de decaimento a partir do nível  $^2H_{11/2}$  observado em 520 nm. Correlacionando à baixa intensidade da emissão em 1550 nm para a amostra ErT900, um provável fator é a transferência de energia entre íons  $Er^{3+}$  e de íons  $Yb^{3+}$  para íons  $Er^{3+}$  a partir do nível  $^4I_{13/2}$  para emissões de maior energia, sendo um exemplo a excitação  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ , que pode levar em seguida à emissão na região do visível.

Na **Figura 37** encontram-se os espectros de emissão na região do infravermelho próximo com excitação de 980 nm para os diferentes revestimentos de óxido de nióbio. Neles, pode-se observar a transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do íon  $Er^{3+}$  de maneira similar para todos os revestimentos.

**Figura 37.** Espectro de emissão na região do infravermelho (normalizados) com excitação em 980 nm para ErNb\_1, ErNb\_2 e ErNb\_3.



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

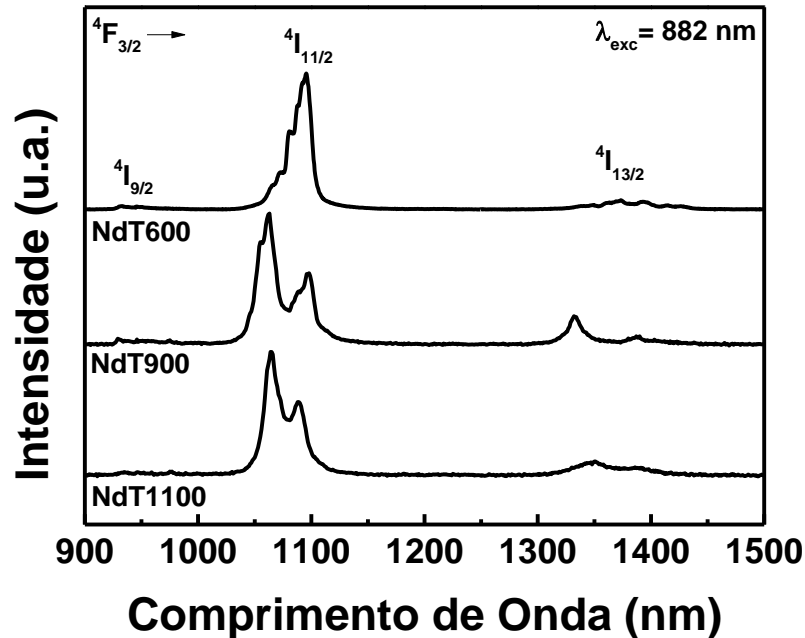
O perfil dos espectros de emissão são semelhantes ao observado para o espectro de emissão do padrão ErT900, revelando que os íons lantanídeos se encontram em sítios de

simetria similares aqueles apresentados para  $\text{Er}^{3+}$  distribuídos em óxido de nióbio. Além disso, apesar de as amostras se apresentarem na fase cristalina T, têm-se que tais sítios de simetria são característicos da fase M, da mesma forma que o padrão ErT900. Observa-se que as componentes Stark apresentam de forma bem definida, sendo que mais componentes Stark são evidenciadas na amostra ErNb\_3.

A emissão no infravermelho próximo com excitação em 980 nm é extremamente interessante para bioimageamento, onde a excitação e a emissão (formação da imagem) ocorrem em regiões espectrais onde temos as janelas de transparência biológica como evidenciando anteriormente na Figura 8. Como vimos anteriormente, a penetrabilidade da radiação na pele e pode ser observado que o infravermelho próximo pode atingir tecidos mais profundos, possibilitando aliar técnicas de diagnóstico, imagem e tratamento quando associados a outras moléculas e fármacos.

A **Figura 38** ilustra os diferentes espectros de emissão na região do infravermelho próximo com excitação em 882 nm dos diferentes padrões dopados com neodímio. O comprimento de onda da fonte de excitação se deu em 882 nm por corresponder à transição  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$  do íon  $\text{Nd}^{3+}$ , além de se encontrar a primeira janela de transparência biológica, visando, portanto, futuras aplicações em sistemas biológicos. A principal banda encontrada se deu em torno de 1080 nm, sendo encontradas bandas de intensidade relativa muito menor em 940 e 1350 nm.

**Figura 38.** Espectros de emissão na região do infravermelho próximo (normalizados) com excitação em 882 nm para diferentes padrões Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Nd<sup>3+</sup>



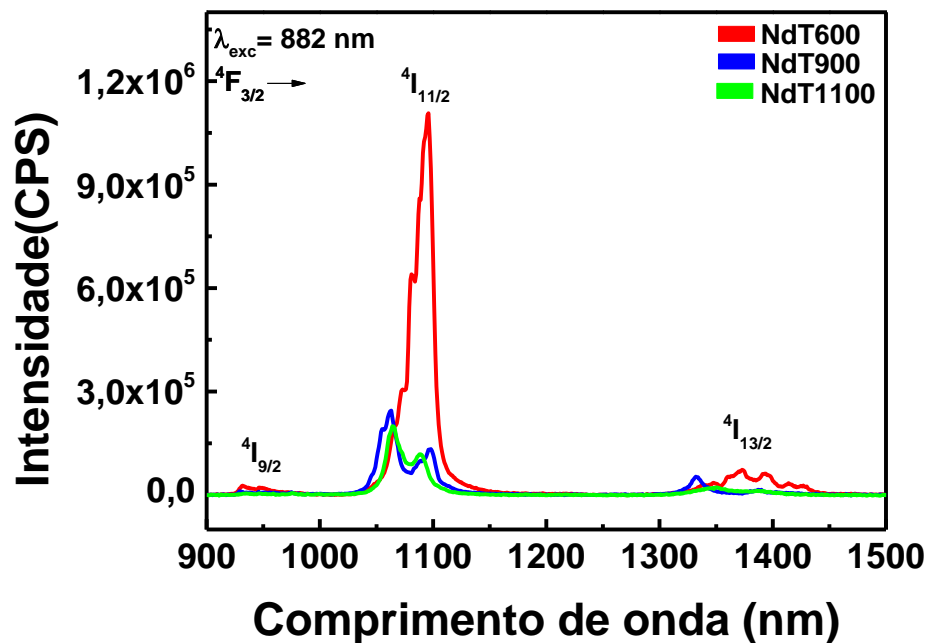
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

A banda em 1080 nm é atribuída à emissão  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  do íon  $\text{Nd}^{3+}$ , ao passo que as bandas em 940 e 1350 se devem às emissões  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  e  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , respectivamente. A banda em 1080 nm apresenta importância fundamental para o presente trabalho, visto que este comprimento de onda se encontra exatamente na segunda janela de transparência biológica. A baixa intensidade de processos de emissão no infravermelho competindo com esta emissão pode ser observada pelas demais bandas estarem quase ausentes em relação à transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , abrindo um leque de aplicações não apenas em bioimageamento, mas em lasers do estado sólido com emissão em 1080 nm.

Observa-se que a banda em 1080 nm possui uma largura de 90 nm para a amostra NdT600, e com o aumento da temperatura de tratamento para 1100 °C, observa-se o seu desdobramento em duas componentes Stark. Isso se deve aos íons neodímio na amostra NdT600 se encontrarem alocados em uma matriz cristalina de óxido de nióbio na fase T, com uma grande variedade de sítios de simetria, e, conseqüentemente, diferentes perfis de emissão. A matriz da amostra NdT1100, por outro lado, se caracteriza como a fase M do óxido de nióbio, possui

sítios de simetria mais específicos e levando a um perfil espectral mais bem definido. A amostra NdT900, apresentou comportamento similar ao observado para a emissão no infravermelho próximo da amostra ErT900 no âmbito de possuir um perfil de emissão próximo às amostras tratadas a 1100 °C, mesmo encontrando-se na fase T. Dessa maneira, torna-se evidente uma ocupação preferencial dos íons lantanídeos por sítios de simetria característicos da fase monoclinica do óxido de nióbio com o aumento da temperatura de tratamento.

**Figura 39.** Espectros de emissão na região do infravermelho próximo com excitação em 882 nm para diferentes padrões  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Nd}^{3+}$



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

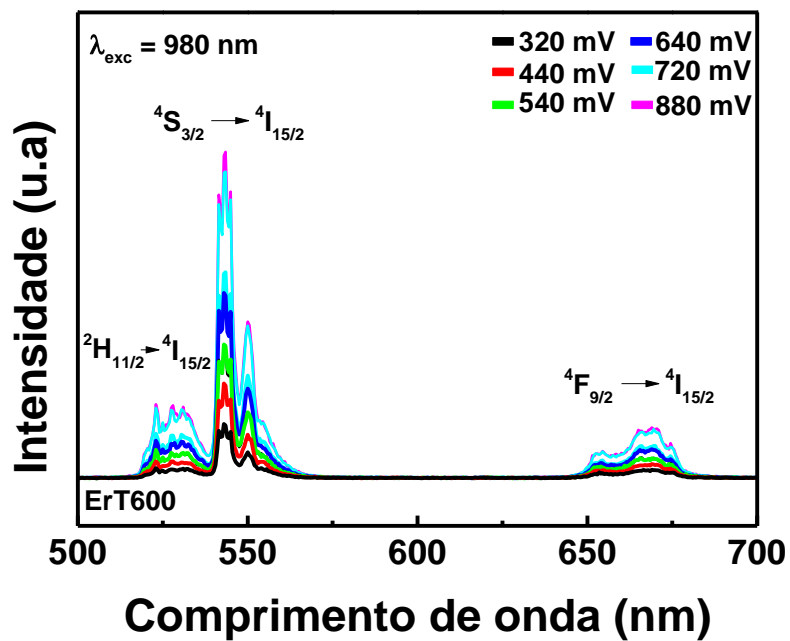
Observa-se nos espectros de emissão apresentados na **Figura 39** que a intensidade da banda referente à transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  para a amostra NdT600 possui uma intensidade maior do que as demais amostras, com aproximadamente a mesma intensidade entre si. Tal comportamento é similar ao observado nos espectros de emissão para as amostras dopadas  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , em que obteve-se uma maior intensidade de emissão no infravermelho para a amostra ErT600, também caracterizada por apresentar os íons lantanídeos em sítios de simetria característicos da fase T. Considerando-se ainda o espectro de emissão da amostra NdT900 ser

praticamente idêntico ao da amostra NdT1100 tanto no perfil de suas bandas quanto na intensidade das mesmas, pode-se afirmar que, para os padrões dopados com neodímio, um processo de supressão de luminescência semelhante ao observado para os padrões dopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ocorre, onde a maior proximidade entre os íons lantanídeos em sítios de simetria característicos da fase M favorece processos de transferência de energia não-radiativos. Portanto, conclui-se que o tratamento térmico ideal para o óxido de nióbio visando explorar a emissão no infravermelho próximo se dá em 600 °C, onde tem-se uma boa eliminação de grupos OH enquanto ainda mantém-se a alocação dos íons lantanídeos em sítios de simetria da fase T.

#### 4.4.3 Conversão ascendente de energia do infravermelho próximo para visível

As **Figuras 40 a 45** mostram espectros de emissão na região do visível com excitação em 980 nm e variando a potência entre 88 a 857 mW para os padrões de óxido de nióbio, bem como seus respectivos diagramas de cromaticidade. Intensa emissão visível a olho nu durante a caracterização foi observada para todas as amostras. Foram observadas bandas de emissão com máximos em 532, 545 nm e 672 nm, correspondentes a região do verde e vermelho respectivamente. Os picos observados na região de 532 e 545 nm correspondem, respectivamente, às transições  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ , contribuindo para a cor verde no espectro visível, ao passo que o pico em 672 nm corresponde à transição  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ , contribuindo para a cor vermelha no espectro visível. Observa-se, em todos os diagramas de cromaticidade, um deslocamento da cor observada para a região do verde com o aumento da potência de excitação.

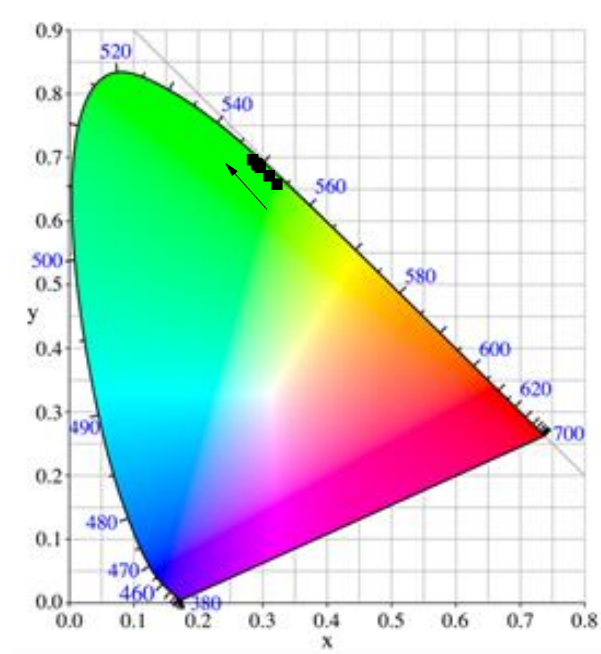
**Figura 40.** Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErT600 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando entre 320 e 880 mV.



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

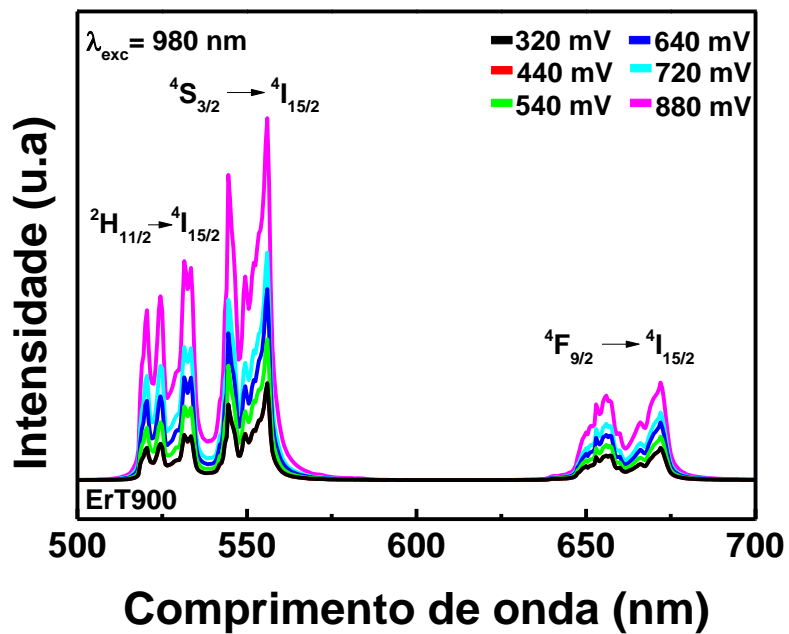


**Figura 41.** Diagrama de cromaticidade para amostra ErT600



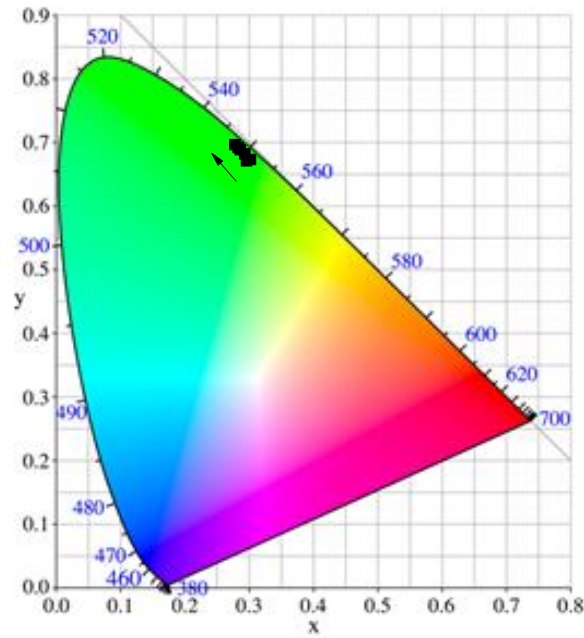
Fonte: Autor (M.G. Manfré)

**Figura 42.** Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErT900 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando entre 320 e 880 mV.



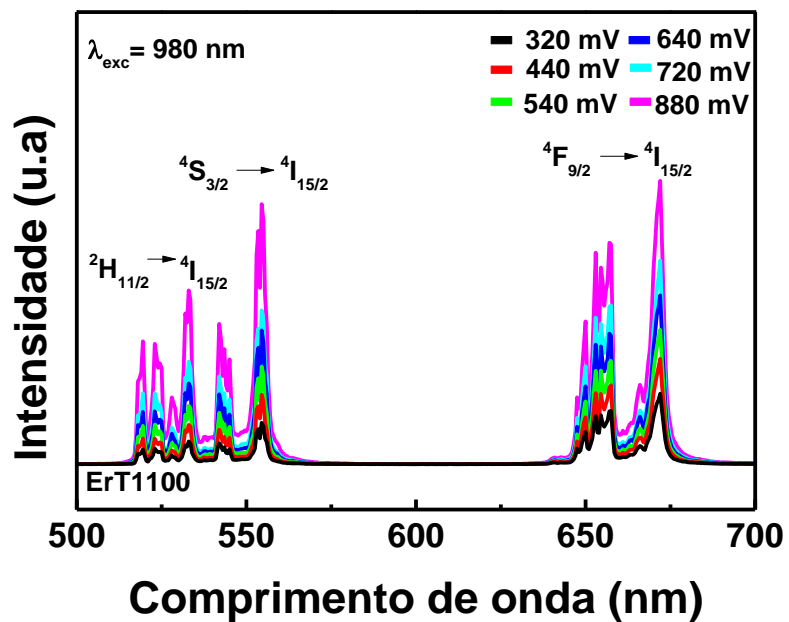
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

**Figura 43.** Diagrama de cromaticidade para amostra ErT900



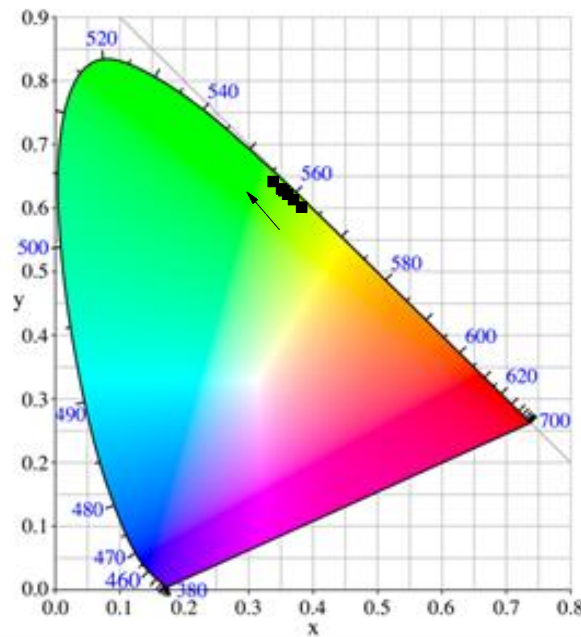
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

**Figura 44.** Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErT1100 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando entre 320 e 880 mV.



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

**Figura 45.** Diagrama de cromaticidade para amostra ErT1100



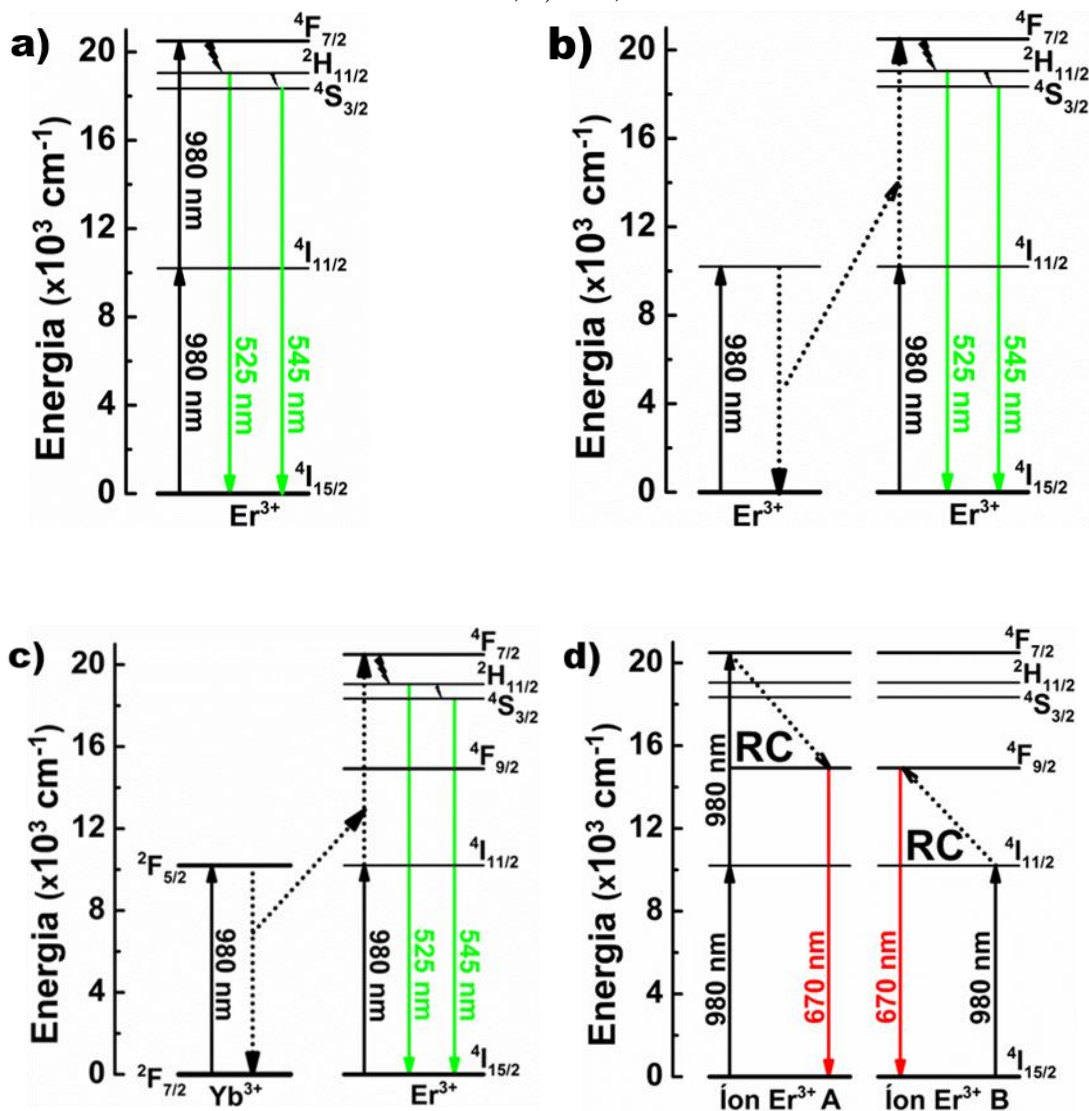
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Observa-se claramente uma variação na intensidade relativa entre as transições  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  e  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do íon  $Er^{3+}$  (verde) e transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do íon  $Er^{3+}$  (vermelho) a medida que temos a fase T ou M. Com o aumento da temperatura, a intensidade da transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do íon  $Er^{3+}$  (vermelho) aumenta significativamente. De fato, constata-se por meio de seu diagrama de cromaticidade que a cor observada para a amostra ErT1100 possui maior contribuição na região do vermelho. Para se compreender os mecanismos envolvidos, foram analisados os gráficos log-log da intensidade de emissão em função da potência da fonte de excitação, visando calcular, por meio da lei de potência  $I \propto P^n$ , o número de fótons  $n$  envolvidos nos processos de conversão ascendente (POLLNAU, 2000). Foram obtidos valores de  $n$  de aproximadamente 1,76 para a emissão no verde e 1,51 para a emissão no vermelho.

O coeficiente angular igual a 1,5 para emissão na região do vermelho pode estar relacionado a um mecanismo de conversão ascendente por transferência de energia e relaxação cruzada (GONÇALVES, 2003). Para o coeficiente de aproximadamente 2 os prováveis mecanismos envolvem a absorção no estado excitado (ESA) ou o mecanismo de transferência de energia (ETU), que se encontram esquematizados na **Figura 46** (CAIXETA, 2016).

Levando-se em consideração ainda a seção de choque muito maior dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  em relação aos íons  $\text{Er}^{3+}$  para absorção na região de 980 nm, pode-se afirmar que o mecanismo envolvendo a transferência de energia (ETU) é favorecido ante à absorção no estado excitado (ESA) para a emissão na região do verde. Por outro lado, a emissão na região do vermelho por meio do mecanismo de relaxação cruzada é favorecido quando se têm maior proximidade entre os íons lantanídeos, o que favorece a migração de energia entre estes.

**Figura 46.** Mecanismos de conversão ascendente entre  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ : a) ESA; b) e c) ETU; d)  $n=1,5$  fótons.

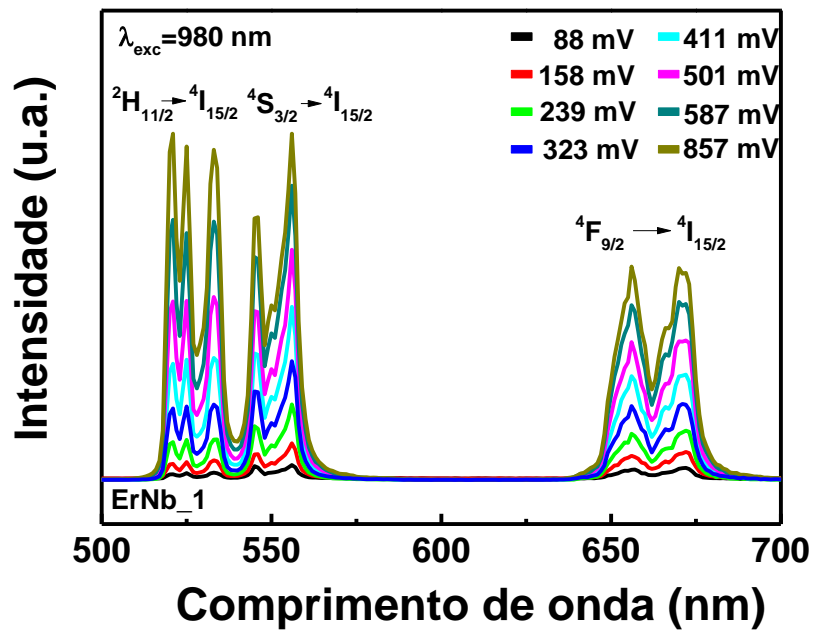


Fonte: Adaptado de CAIXETA (2016)

Portanto, observando-se o perfil espectral observado à medida em que se aumenta a temperatura de tratamento dos padrões dopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , têm-se um aumento de intensidade da emissão na região do vermelho. Uma vez que esta emissão se caracteriza exatamente pelo processo de relaxação cruzada entre os íons  $\text{Er}^{3+}$ , pode-se concluir uma menor distância entre os íons lantanídeos distribuídos entre a matriz, em especial por estes ocuparem sítios de simetria octaédricos, característicos da fase M. Conforme demonstrado nos espectros de emissão no infravermelho, tal proximidade pode levar à formação de *clusters* dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e conseqüente supressão de sua luminescência por meio de tal migração de energia.

As **Figura 47** a **Figura 52** mostram espectros de emissão na região do visível com excitação em 980 nm variando-se a potência entre 88 a 857 mW e os respectivos diagramas de cromaticidade das nanopartículas de ErNb\_1, ErNb\_2 e ErNb\_3 respectivamente. Podem ser observadas bandas de emissão com máximos em 532, 545 nm e 672 nm similar aos espectros apresentados para o padrão tratado a 900°C. Além disso, vale ressaltar que as partículas apresentaram intensa emissão visível a olho nu durante a caracterização, com a cor observada deslocando-se para a região do verde com o aumento da potência de excitação, conforme constatado também por meio de seus diagramas de cromaticidade.

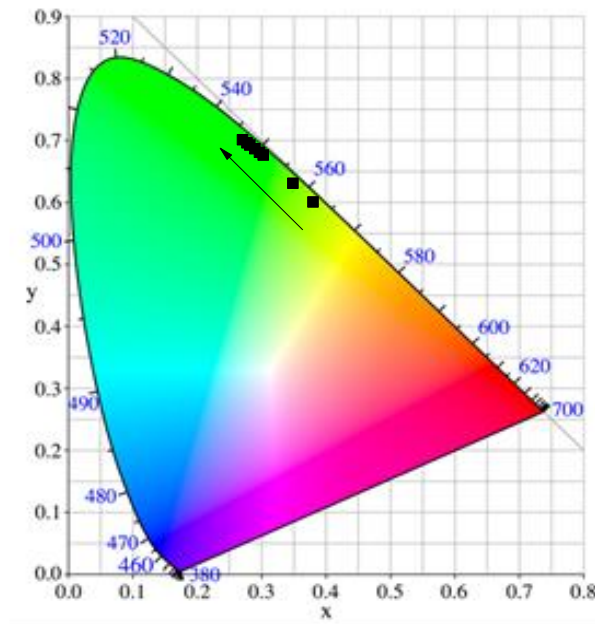
**Figura 47.** Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErNb\_1 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando entre 88 e 587 mW



Fonte: Autor (M. G. Manfré)



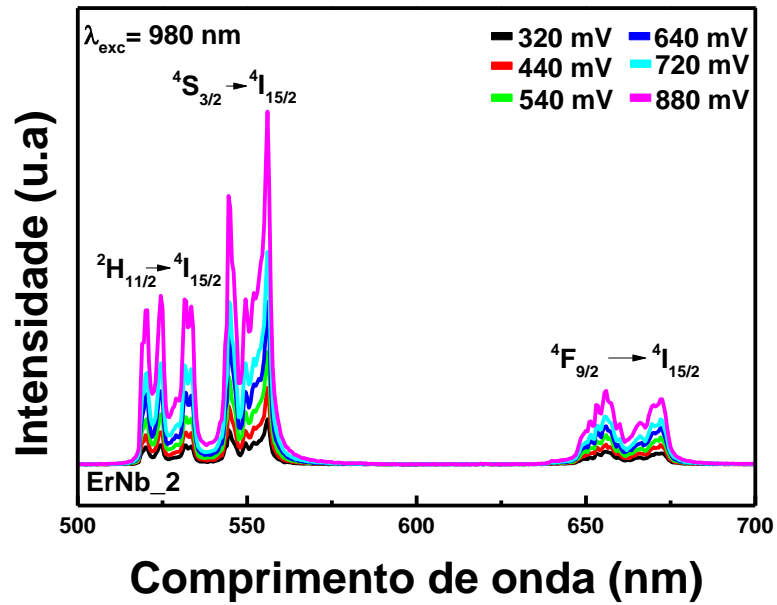
**Figura 48.** Diagrama de cromaticidade para a amostra ErNb\_1.



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

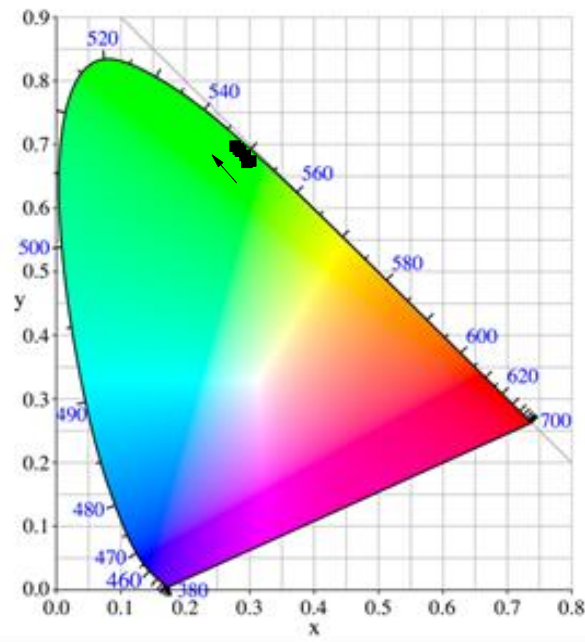
Como descrito, as bandas observadas na região de 532 e 545 nm correspondem, respectivamente, às transições  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  e  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do íon  $Er^{3+}$  (verde), e a banda em 672 nm corresponde à transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do íon  $Er^{3+}$  (vermelho).

**Figura 49.** Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErNb\_2 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando entre 88 e 587 mW



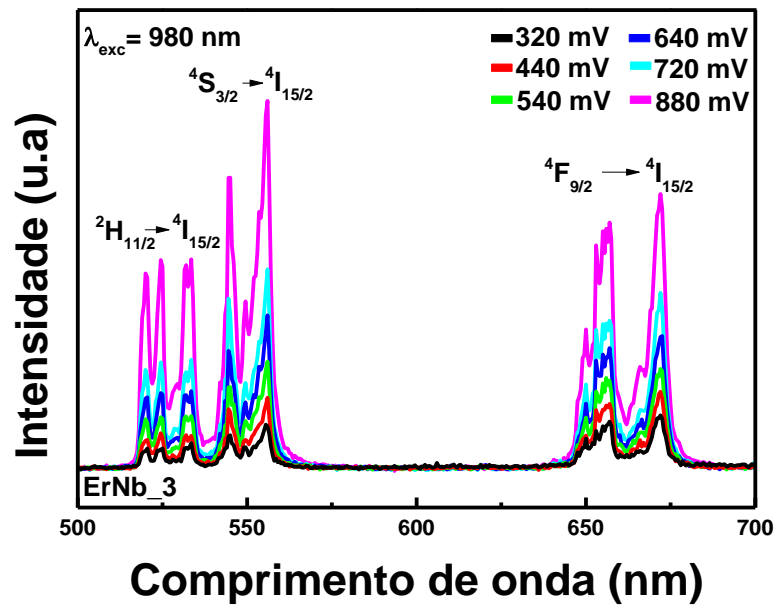
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

**Figura 50.** Diagrama de cromaticidade para a amostra ErNb\_2.



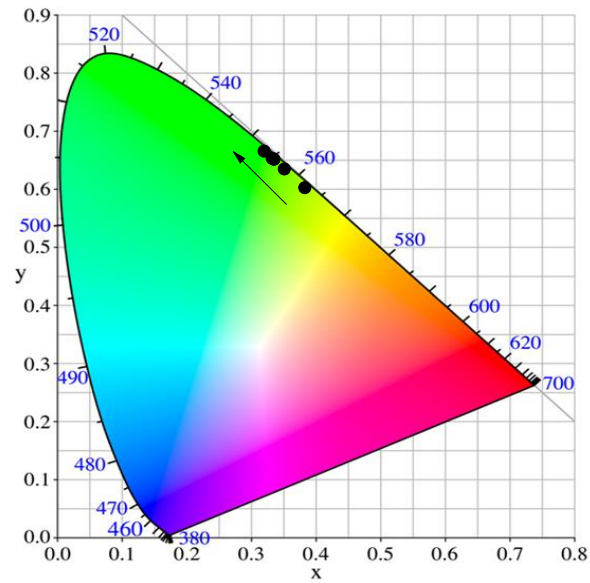
Fonte: Autor (M. G. Manfré)

**Figura 51.** Luminescência na região do visível (conversão ascendente de energia) da amostra ErNb\_3 com excitação fixada em 980 nm e com potências variando entre 88 e 587 mW



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

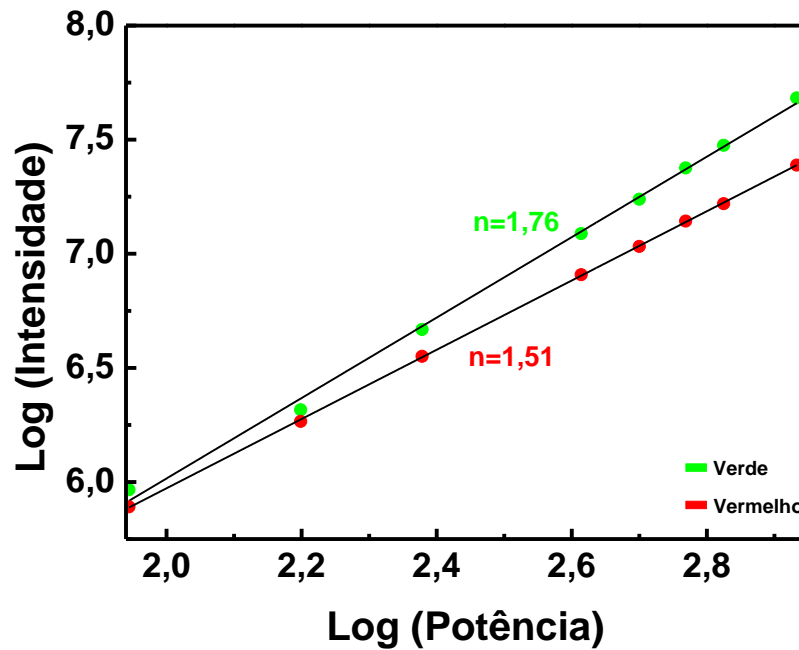
**Figura 52.** Diagrama de cromaticidade para a amostra ErNb\_3.



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Na **Figura 53** têm- os gráficos log-log da intensidade de emissão em função da potência da fonte de excitação, visando calcular, por meio da lei de potência  $I \propto P^n$ , o número de fótons  $n$  envolvidos nos processos de conversão ascendente (CAIXETA, 2016). Foram obtidos valores de  $n$  de aproximadamente 1,76 para a emissão no verde e 1,51 para a emissão no vermelho.

**Figura 53.** Gráfico log das áreas da emissão no verde e no vermelho em função do log da potência para ErNb\_1.



Fonte: Autor (M. G. Manfré)

Com estas análises pode ser concluído que as partículas de sílica contendo os revestimentos de óxido de nióbio apresentam conversão ascendente de energia similar ao observado pelos padrões de óxido de nióbio tratados a 900°C. A elevada intensidade na emissão demonstra que este material tem potencialidade para aplicação visando explorar a conversão de energia do infravermelho para o visível.

## 5. Conclusão

No presente trabalho, foram sintetizados padrões de óxido de nióbio dopados com íons lantanídeos e nanopartículas de sílica revestidas com óxido de nióbio dopado com íons lantanídeos utilizando-se como precursor o etóxido de nióbio. A análise estrutural por meio de difração de raios X revelou que todos os padrões de óxido de nióbio tratados a 600 e 900 °C se apresentaram na fase cristalina T, ortorrômbica, independente dos íons lantanídeos presentes na matriz. A fase cristalina monoclinica foi obtida em tratamento térmico a 1100 °C, sendo encontrada a fase M para os padrões dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  e codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , e a fase H para o padrão dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ . A formação da fase monoclinica para os padrões tratados a 1100 °C também pôde ser confirmada pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho e pela espectroscopia RAMAN, onde observaram-se bandas características das fases M e H. Além disso, para os padrões dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , constatou-se no espectro de espalhamento RAMAN do padrão tratado a 900 °C bandas referentes à fase monoclinica, mesmo em menor intensidade. O aparecimento de tais bandas indica o início da formação da fase monoclinica.

Para os padrões de óxido de nióbio dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , foram realizados espectros de excitação com emissão em 612 nm, onde obtiveram-se bandas de maior intensidade em 394 e 464 nm. A excitação em 464 nm possibilita novas aplicações como bioimageamento utilizando-se *leds e lasers* operando na região do azul como fonte de excitação e mesmo o desenvolvimento de luminóforos para emissão de luz branca por meio de um sistema RGB (*red green blue*). Para o padrão tratado a 600 °C, constatou-se maior alargamento inhomogêneo em seus espectros de excitação e emissão. Tal alargamento se deve pela ocupação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em um grande número de diferentes sítios de simetria na fase T do óxido de nióbio. Os espectros obtidos para o padrão tratado a 900 °C um perfil espectral mais similar ao padrão tratado a 1100 °C, cuja estrutura se apresenta na fase H. Conclui-se, portanto, que a esta temperatura já se tem a ocupação preferencial de sítios de simetria da fase monoclinica pelos íons lantanídeos. Neste caso não houve alargamento inhomogêneo e um perfil mais resolvido evidenciando dos componentes Starks, indicando a provável presença de  $\text{Eu}^{3+}$  em sítio de simetria similar aquele observado para niobato de európio, possivelmente com simetria  $S_4$  ou  $C_2$ . Pouca variação significativa no perfil espectral para o mesmo padrão de  $\text{Eu}^{3+}$  foi observada sob diferentes fontes de excitação. Dessa maneira, constata-se a ausência de excitação seletiva. Apenas o

padrão tratado a 600 °C apresentou a banda relacionada à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  em seus espectros de emissão, evidenciando a ocupação de  $Eu^{3+}$  em sítios de simetria não centrossimétrica. A razão R entre as áreas das bandas de emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2/ ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  apresentaram valores entre 3 e 5, indicando a ocupação de sítios de baixa simetria pelos íons  $Eu^{3+}$  em todas as matrizes. Para os padrões tratados a 900 e 1100 °C, foram encontrados valores de R próximo de 5, o que indica a ocupação dos íons  $Eu^{3+}$  em sítios de baixa simetria, como  $S_4$  ou  $C_2$ . Todas as curvas de decaimento do estado excitado  $^5D_0$  dos padrões dopados com  $Eu^{3+}$  apresentaram o comportamento de uma exponencial de segunda ordem. Tal comportamento revela a ocupação dos íons  $Eu^{3+}$  em sítios de diferentes simetrias. Os valores obtidos para o tempo de vida médio efetivo se encontram na faixa de 0,70 a 0,79 ms. Tais valores se apresentam em concordância com o observado em trabalhos anteriores na literatura em óxido de nióbio e niobatos dopados com  $Eu^{3+}$ . O padrão tratado a 900 °C apresentou valores de eficiência quântica superiores a 90%, revelando-se o sistema preferencial para aplicações envolvendo marcadores ópticos. Para o padrão tratado a 1100 °C, valores menores como 0,57 ms foram encontrados. O menor tempo de vida indica processos de decaimento não-radiativo e consequente supressão da luminescência, provavelmente devido à formação de *clusters* dos íons  $Eu^{3+}$ . A supressão da luminescência pôde ser comprovado pela redução na eficiência quântica calculada para o padrão tratado a 1100 °C.

Todos os padrões dopados com  $Nd^{3+}$  tiveram a emissão mais intensa em 1080 nm quando excitados por uma fonte de 882 nm. Tais comprimentos de onda se encontram exatamente em janelas de transparência biológica, o que possibilita o desenvolvimento de eficientes sistemas para aplicação em bioimageamento. Dentre os diferentes padrões estudados, obteve-se maior intensidade para a emissão no infravermelho para o padrão tratado a 600 °C, caracterizado por se apresentar na fase cristalina T. O padrão tratado a 900 °C apresentou características em seu perfil espectral como o número de componentes Stark de suas bandas mais similares ao observado para o padrão tratado a 1100 °C, assim como menor intensidade de sua emissão. Dessa maneira, conclui-se a ocupação dos íons  $Nd^{3+}$  já em sítios de simetria característicos da fase M.

Os padrões codopados com  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  apresentaram emissão em 1550 nm sob excitação em 980 nm. Tal emissão possibilita futuras aplicações em bioimageamento explorando-se a segunda e a terceira janela de transparência biológica. A emissão no infravermelho se mostrou mais intensa no padrão tratado a 600 °C. Portanto, têm-se que a fase T é a ideal para aplicações



com emissão no infravermelho. Observou-se também maior alargamento inhomogêneo para o padrão tratado a 600 °C, atribuindo-se ao grande número de sítios de simetria ocupado pelos lantanídeos na fase T. A transferência de energia dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  para  $\text{Er}^{3+}$  pôde ser evidenciada nos espectros de excitação com emissão em 1550 nm pela banda em 980 nm característica do íon  $\text{Yb}^{3+}$ . O fato de tal banda se apresentar mais intensa no padrão tratado a 600 °C revela uma transferência de energia mais efetiva entre os íons lantanídeos para este padrão. Para os espectros de excitação e emissão do padrão tratado a 900 °C, observaram-se características como intensidade e perfil espectral similares ao padrão tratado a 1100 °C. Conforme constatado nos padrões dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ , têm-se a ocupação dos íons lantanídeos em sítios de simetria característicos da fase M já a esta temperatura de tratamento.

O processo de conversão ascendente de energia foi avaliado nos padrões codopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  observando-se sua emissão na região do visível mediante excitação em 980 nm. As principais emissões obtidas para todos os padrões se deram na região do verde e do vermelho. Por meio da lei de potência, foram encontrados valores de 2 fótons envolvidos para a emissão na região do verde e 1,5 fótons envolvidos para a emissão na região do vermelho. O mecanismo associado à emissão no verde se deve pela conversão ascendente por transferência de energia (ETU) dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  para  $\text{Er}^{3+}$ . Constatou-se um aumento da intensidade da emissão no vermelho em relação à emissão no verde à medida em que aumentou-se a temperatura de tratamento. O aumento do processo de relaxação cruzada indica uma menor distância entre os íons lantanídeos e conseqüentemente um aumento no processo de migração de energia. Uma vez que os espectros de emissão no infravermelho para os padrões tratados a maiores temperaturas apresentam baixa intensidade, têm-se um indício de que isto se deve à formação de *clusters* dos íons  $\text{Er}^{3+}$ .

As nanopartículas de sílica sintetizadas pela metodologia Stöber apresentaram-se de forma monodispersa e esféricas, sendo seu diâmetro dependente da concentração de amônia no meio reacional. O diâmetro máximo encontrado se deu empregando-se a concentração de 0,5 M de amônia. A presença do óxido de nióbio nas nanopartículas submetidas a diferentes metodologias de revestimento foi confirmada por meio da difração de raios X, onde constatou-se a formação da fase T para todas as amostras. A presença da fase T para as nanopartículas  $\text{SiO}_2@ \text{Nb}_2\text{O}_5$  dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  também foi confirmada em seu espectro de espalhamento RAMAN por bandas similares ao encontrado para o padrão de óxido de nióbio tratado a 600 °C.

Os espectros de excitação e emissão na região do infravermelho para as diferentes metodologias de revestimento apresentaram perfil espectral similar ao obtido para o padrão de óxido de nióbio tratado a 900 °C. Dessa maneira, conclui-se que os íons se encontram alocados na matriz de óxido de nióbio bem como se apresentam em sítios de simetria característicos da fase M. Apesar de a deposição do óxido de nióbio sobre as nanopartículas de sílica não se realizar de maneira homogênea, todas as nanopartículas revestidas codopadas com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  apresentaram emissão visível a olho nu mediante excitação em 980 nm. Constatou-se por meio da lei de potência mecanismos análogos ao observado para os padrões de óxido de nióbio.

Mudanças no potencial zeta foram encontradas para as nanopartículas antes e depois de seu revestimento. A maior proximidade nos valores obtidos nas nanopartículas revestidas para com o encontrado no padrão de óxido de nióbio confirmam que o óxido de nióbio de fato se encontra presente na superfície das nanopartículas. Além disso, os valores de potencial zeta encontrados tanto para o padrão de óxido de nióbio quanto para as nanopartículas  $\text{SiO}_2@\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram valores menores que -30 mV em pH neutro. Considerando-se o valor de 7,4 para o pH fisiológico, conclui-se que os sistemas estudados constituiriam dispersões coloidais estáveis em meio fisiológico.

Os sistemas estudados no presente trabalho, tanto na forma de sistemas nanoparticulados de óxido de nióbio como em nanopartículas  $\text{SiO}_2@\text{Nb}_2\text{O}_5$ , apresentaram propriedades luminescentes promissoras como intensa emissão na região do infravermelho, bem como uma emissão visível a olho nu mediante excitação no infravermelho próximo. Levando-se em consideração ainda a alta estabilidade encontrada em pH fisiológico para suas dispersões coloidais bem como a monodispersividade das nanopartículas obtidas, pode-se afirmar que tais sistemas possuem grande potencial a ser desenvolvido em aplicações para a biofotônica, tais como bioimageamento, nanotermometria e terapia fotodinâmica.

## 6. Referências

ALKAHTANI, M., H.; ALGHANNAM, F., S.; SANCHEZ, C.; GOMES, C., L.; LIANG, H.; HEMMER, P., R.; High efficiency upconversion nanophosphors for high-contrast bioimaging. **Nanotechnology**, v. 27, n. 2, p. 485501, 2016.

ANTIPOV, S. H., D. D.; FUERBACH, A.; JACKSON, S. D.; . High-power mid-infrared femtosecond fiber laser in the water vapor transmission window. **Optical Society of America**, v. 3, n. 12, p. 1373-1376, 2016.

ANTOLINI, E. P., J.; The use of rare earth-based materials in low-temperature fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 15752-15765, 2011.

AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

AQUINO, F. T. et al. Near infrared emission and multicolor tunability of enhanced upconversion emission from Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocrystals embedded in silica-based nanocomposite and planar waveguides for photonics. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 431-443, Feb 2016.

ARONNE, A. et al. Sol-gel synthesis and structural characterization of niobium-silicon mixed-oxide nanocomposites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 43, n. 2, p. 193-204, 2007.

AUZEL, F.; GOLDNER, P. Towards rare-earth clustering control in doped glasses. **Optical Materials**, v. 16, n. 1-2, p. 93-103, Feb-Mar 2001.

BHIDE, V.; HUSSON, E.; GASPERIN, M. Etude de niobates de structure GTB par absorption infra-rouge et diffusion raman. **Materials Research Bulletin**, v. 15, n. 9, p. 1339-1344, 1980/09/01 1980.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.

BINNEMANS, K. G.-W., C. Application of the Eu<sup>3+</sup> Ion for Site Symmetry Determination. **Journal of Rare Earths**, v. 14, n. 3, p. 173-180, 1996.

BLANQUART, T. et al. Evaluation and Comparison of Novel Precursors for Atomic Layer Deposition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 6, p. 975-980, 2012.

BRITES, C. D. S. et al. A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale. **Advanced Materials**, v. 22, n. 40, p. 4499-4504, Oct 2010.

CAIXETA, F. J. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparados por uma nova rota sol-gel com aplicações em fotônica**. 2016. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

CAIXETA, F. J. et al. Niobium oxide influence on the structural properties and NIR luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped and single-doped 1-xSiO<sub>2</sub>-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites prepared by an alternative sol-gel route. **Journal of Luminescence**, v. 180, p. 355-363, Dec 2016.

CAIXETA, F. J. et al. Broad and intense NIR luminescence from rare earth doped SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass and glass ceramic prepared by a new sol gel route. **Journal of Luminescence**, v. 171, p. 63-71, 3// 2016.

CARLOS, L. D. F., R. A.; BERMUDEZ, V. DE V.; RIBEIRO, S. J. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. **Adv. Mater.**, v. 21, n. 5, p. 509-534, 2009.

CARRASCO, E. et al. Intratumoral Thermal Reading During Photo-Thermal Therapy by Multifunctional Fluorescent Nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 4, p. 615-626, 2015.

CHEN, X. Y.; LIU, G. K. The standard and anomalous crystal-field spectra of Eu<sup>3+</sup>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 2, p. 419-428, 2005/02/01/ 2005.

DALDOSSO, M. et al. Lanthanide doped strontium barium niobate: Optical spectroscopy and local structure at the impurity sites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 451, n. 1-2, p. 12-17, Feb 2008.

DASARI, S. et al. Dual-Sensitized Luminescent Europium() and Terbium() Complexes as Bioimaging and Light-Responsive Therapeutic Agents. **Chemistry-a European Journal**, v. 22, n. 48, p. 17387-17396, Nov 2016.

DE OLIVEIRA, M. P. et al. Effect of Niobium on Phase Transformations, Mechanical Properties and Corrosion of Supermartensitic Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 4, p. 1664-1672, Apr 2017.

DE SOUZA, D. F. **Applied Physics Letters**, v. 7, p. 908-910, 1999.

DE SOUZA, P. C. S., O. A.; Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

DEVI, C. B. A. et al. Dy<sup>3+</sup> ions doped single and mixed alkali fluoro tungsten tellurite glasses for LASER and white LED applications. **Optical Materials**, v. 62, p. 569-577, Dec 2016.

DIEKE, G. H. **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals**. New York: John Wiley & Sons, 1968. 401

DIGONNET, M. J. F. **Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers**. 2. New York: Marcel Dekker, 2001.

FALCOMER, D. et al. Morphology and luminescence of nanocrystalline Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped with Eu<sup>3+</sup>. **Journal of Nanomaterials**, p. 5, 2007.

FERRARI, J. L. L., K. O.; MAIA, L. J.; GONÇALVES, R. R.; . Sol-gel preparation of near-infrared broadband emitting Er<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 4, p. 1319-1324, 2010.

GHIGNA, P. et al. Unusual Ln<sup>3+</sup> substitutional defects: The local chemical environment of Eu<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> in nanocrystalline Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by Ln–K edge EXAFS. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 3, p. 400-403, 2010/03/01/ 2010.

GONÇALVES, R. R. **Preparação e Caracterização de Filmes Óxidos contendo componentes opticamente ativos**. 2001. Instituto de Química de Araraquara, UNESP, Araraquara, SP.

\_\_\_\_\_. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 322, p. 306-310, 2003.

GONZALEZ, G. S., S. M.; ALIAGA, W.; . Isoelectric Points for Niobium and Vanadium Pentoxides. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 15, n. 2, p. 123-132, 1994.

GÖRLLER-WALRAND, C. et al. Magnetic dipole transitions as standards for Judd–Ofelt parametrization in lanthanide spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 5, p. 3099-3106, 1991.

GSCHNEIDER JR., K. A. I., C.H. **Two Hundred Years of Rare Earths**. Amsterdam: North Holland, 1987.

GUILLOU, O. D., C. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths** Amsterdam: North-Holland, 2005.

GUNASEKARAN, S. A., G.; PANDI, S.;. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. **J Raman Spectrosc.**, v. 37, n. 9, p. 892-899, 2006.

GUPTA, R. B. K., U. B. . **Nanoparticle Technology for Drug Delivery**. 2006. 416

GUTFLEISCH, O. W., M. A.; BRÜCK, E.; CHEN, C. H.; SANKAR, S. G.; LIU, J. P.;. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century:

Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. **Advanced Materials**, v. 23, p. 821-842, 2011.

HARTLEN, K. D.; ATHANASOPOULOS, A. P. T.; KITAEV, V. Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to > 200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays. **Langmuir**, v. 24, n. 5, p. 1714-1720, Mar 2008.

HEHLEN, M. P. C., N. J., GOSNELL, T. R.; . Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>-doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses. **Physical Review B**, v. 56, n. 15, p. 9302-9318, 1997.

HEMMER, E. et al. In vitro and in vivo investigations of upconversion and NIR emitting Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> nanostructures for biomedical applications. **Journal of Materials Science-Materials in Medicine**, v. 23, n. 10, p. 2399-2412, Oct 2012.

HEMMER, E. B., A.; LÉGARE, F.; VETTRONE, F. Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. **Nanoscale Horizons**, v. 1, n. 3, p. 168-184, 2016.

HENDERSON-SAPIR, O. J., S. D.; OTTAWAY, D. J.; . Versatile and widely tunable mid-infrared erbium doped ZBLAN fiber laser. **Optics Letters**, v. 41, n. 7, p. 1676-1679, 2016.

IKEYA, T.; SENNA, M. Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 105, n. 3, p. 243-250, 1988/11/01 1988.

INNOCENZI, P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 316, n. 2-3, p. 309-319, 2003.

JEHNG, J. M. W., I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides **Chemical Materials**, v. 3, p. 100-107, 1991.

JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 8, n. 3, p. 281-290, 1964/01/01 1964.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27-36, 1990/10/25/ 1990.

KOLSMULSKI, M. **Chemical Properties of Material Surfaces**. New York: Marcel Dekker, 2001.

KOLSMULSKI, M. M., E.; ROSENHOLM, J. B.; . Isoelectric Points of Metal Oxides at High Ionic Strengths. **J. Phys. Chem. B.**, v. 106, n. 11, p. 2918-2921, 2002.

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. In: (Ed.). São Paulo: Edgard Blüthcher Ltda., 1999. cap. 29,

LEIGH, G. J. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 1990**. Oxford: 1990.

LI, N. T., E.; POULTON, C. V.; BYRD, M.; MAGDEN, E. S.; SU, Z.; LEAKE, G.; COOLBAUGH, D. D.; VERMEULEN, D.; WATTS, M. R.; C-band swept wavelength erbium-doped fiber laser with a high-Q tunable interior-ridge silicon microring cavity. **Optics Express**, v. 24, n. 20, p. 22741-22748, 2016.

LIU, G. Electronic State and Coupling. In: (Ed.). **Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. cap. 1, p.1-30.

MALTA, O. L. et al. On the  $5D_0 \rightarrow 7F_0$  transition of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion in the  $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_3\text{Y}(\text{NCS})_6$  host. **Journal of Luminescence**, v. 26, n. 3, p. 337-343, 1982/01/01/ 1982.

MALTA, O. L. C., L. D.; Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.

MASSABINI, A. M. G. M., G. J. M.; SANTOS, M. A. C. Synthesis and Luminescence Spectroscopy of  $\text{YNbO}_4$  Doped with  $\text{Eu}(\text{III})$ . **Materials Research**, v. 1, n. 1, p. 1-4, 1998.

MCCONNELL, A. A.; ADERSON, J. S.; RAO, C. N. R. Raman spectra of niobium oxides. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 32, n. 5, p. 1067-1076, 1976/01/01 1976.

MOELLER, T. **The Chemistry of the Lanthanides**. New York: Pergamon Press, 1975.

NAZAROV, M. et al. Luminescence and Raman studies of  $\text{YNbO}_4$  phosphors doped by  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ , and  $\text{Al}^{3+}$ . **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 10, p. 6, May 2010.

OLIVEIRA, J. P. et al. Laser joining of NiTi to Ti6Al4V using a Niobium interlayer. **Acta Materialia**, v. 105, p. 9-15, Feb 2016.

ORTIZ, A. E. A., R.R.; AVRAM, M. M. 1064nm Long-Pulsed Nd:YAG Laser Treatment of Basal Cell Carcinoma. **Lasers in Surgery and Medicine**, v. 47, p. 106-110, 2015.

PAWLIK, N. S.-S., B.; SWINAREW, A.S.; LENIAK, M.; . Structural and optical properties of  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  ions in silica xerogels and powders obtained by sol-gel method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1126, p. 29-36, 2016.

PECORARO, E. **Estudo Espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$** . 1999. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

PEREIRA, R. R. **Estudos estruturais e espectroscópicos de filmes e pós nanoestruturados a base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$** . 2012. Departamento de Química-FFCLRP, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

\_\_\_\_\_. **Estudo morfológico, estrutural e espectroscópico de nanopartículas luminescentes a base de YO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> dopadas com Terras Raras com e sem recobrimento de SiO<sub>2</sub>.** 2016. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, São Paulo, Ribeirão Preto.

PEREIRA, R. R. et al. Nanostructured rare earth doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Structural, optical properties and their correlation with photonic applications. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 707-717, 2016/02/01/2016.

POLLNAU, M. G., D. R.; LÜTHI, S. R.; GÜDEL, M. P.; . **Physical Review B**, v. 61, p. 3337-3346, 2000.

REISFELD, R. Z., E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, v. 102, n. 11-12, p. 1319-1330, 2004.

RONDA, C. R. J., T.; NIKOL, H.;. Rare earth phosphors: fundamentals and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275-277, p. 669-676, 1998.

SAMIEY, B.; CHENG, C. H.; WU, J. N. Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review. **Materials**, v. 7, n. 2, p. 673-726, Feb 2014.

SCHELMETIC, T. Are Hybrid Vehicle Manufacturers Shifting Gears Away from Rare Earth Elements? , 2012. Disponível em: < <http://news.thomasnet.com/imt/2012/12/11/are-hybrid-vehicle-manufacturers-shifting-gears-away-from-rare-earth-elements> >. Acesso em: 04/05/2017.

SINHA, S. P. Structure and bonding in highly coordinated Lanthanide complexes. **Structure and Bonding**, v. 25, p. 69-149, 1976.

SON, S. H., S. H.; KIM, C.; YUN, J. Y.; YANG, J.;. Designed synthesis of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-sensitized solar cells. **ACS Applied Materials Interface**, v. 5, n. 11, p. 4815-4820, 2013.

SORENSEN, G. Catching Comet Dust. 31/03/2005 2005. Disponível em: < <https://stardust.jpl.nasa.gov/tech/aerogel.html> >. Acesso em: 09/06/2017.

SOUZA, L. A. et al. Preparation of LiNbO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup> by the polymeric precursors method. **Quimica Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1067-1073, Nov-Dec 2002.

TANNER, P. A. **Lanthanide Luminescence in Solids**. Berlin: Springer, 2010.

TONG, F. R., W. P.; MACFARLEN, R. M.; LENTH, W.;. 551 nm Diode-laser-pumped Upconversion Laser. **Electron. Lett.**, v. 25, n. 20, p. 1389-1391, 1989.



VIANA, R. D. C., J.; FALCAO, E.H.L.; ALVES, S.;. New coordination polymers based on a V-shaped ligand and lanthanides: Structural description and symmetry-luminescence correlation using europium as a probe. **Journal of Luminescence**, v. 182, p. 29-38, 2017.

WANG, X.-D. S., Z.-X.; SANG, T.; CHENG, X.-B.; LI, M.-F.; CHEN, L.-Y.; WANG, Z.-S. ;. Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 1, p. 23-29, 2010.

WESTPHAL, A. J. et al. Stardust Interstellar Preliminary Examination I: Identification of tracks in aerogel. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 49, n. 9, p. 1509-1521, Sep 2014.

YANO, J.; MUROI, T.; SAKAI, S. Rare earth element recovery potentials from end-of-life hybrid electric vehicle components in 2010-2030. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 18, n. 4, p. 655-664, Sep 2016.

ZHANG, T. C., C. F.; HAO, J.; LAW, G. L.; WONG, W. K.; . Fast uptake, water-soluble, mitochondria-specific erbium complex for a dual function molecular probe – imaging and photodynamic therapy. **RSC Advances**, v. 3, p. 382-385, 2013.

ZHANG, W. T. et al. Sol-gel synthesis and luminescence property of Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Re<sup>3(+)</sup>,R<sup>+</sup> (Re = Eu and Dy; R = Li, Na and K) phosphors for white LEDs. **Luminescence**, v. 32, n. 6, p. 913-917, Sep 2017.

ZHU, Z. S., B.; YUAN, J.; YANG, C. Enabling the Triplet of Tetraphenylethene to Sensitize the Excited State of Europium(III) for Protein Detection and Time-Resolved Luminescence Imaging. **Advanced Science**, v. 3, n. 12, p. 1600146, 2016.