



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
BACHAREL EM FÍSICA MÉDICA

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE NANOCRISTAIS DE
TiO₂ DOPADOS COM ÍONS Nd³⁺

JHENIFER NAIARA DE LIMA LOPES

Uberlândia - MG

2022

JHENIFER NAIARA DE LIMA LOPES

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE NANOCRISTAIS DE TiO₂ DOPADOS
COM ÍONS Nd³⁺**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Física Médica.

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

Uberlândia - MG

2022

Agradecimentos

Eu agradeço à Deus por tudo.

A minha família e amigos por todo o apoio e pela ajuda, que muito contribuíram para a realização deste trabalho, em especial a Micheli, Paloma, Claudiane e Isidoro por todo o amor, incentivo e apoio incondicional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro

Andrade pela orientação, apoio e confiança.

Aos professores Dr. Noelio O. Dantas e Dra. Anielle C. A. Silva por ceder as amostras de nanocristais de TiO₂ e pelo apoio na elaboração deste trabalho.

Ao querido Dr. José C. S. Filho por toda parceria e empenho dedicado a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os professores da Universidade Federal de Uberlândia que me acompanharam ao longo do curso e que, com empenho, se dedicam à arte de ensinar.

Em especial aos professores Dr. Djalmir, Dra. Viviane, Dr. Gustavo, Dr. Acácio e aos alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado que fizeram e ainda fazem parte do Grupo de Propriedades Óticas e Térmicas de Materiais.

Ao laboratório multiusuário do Instituto de Física pelos experimentos de espectroscopia Raman, em especial ao Ms.

Guilherme o técnico do equipamento.

Agradeço ao Acácio, Djalmir, Viviane, Anielle, Noélio e José Carlos, por escrever o artigo com alguns dos resultados obtidos na minha iniciação científica, e que foi aceito e publicado na revista Journal of Luminescence.

Por fim, ao órgão de fomento CAPES pela bolsa de iniciação científica.

*”Me ensinaram que o caminho do progresso
não era rápido nem fácil.”*

Marie Curie

RESUMO

Este trabalho descreve uma análise das propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de dióxido de titânio (TiO_2) dopadas com diferentes concentrações de Neodímio (Nd) visando à obtenção de marcadores luminescentes eficientes para utilização em ensaios biológicos. Essas propriedades estruturais e ópticas foram estudadas usando a espectroscopia Raman, tempo de vida e espectros de fotoluminescência (PL). A princípio foi feita uma análise estrutural em função da concentração de Neodímio, a fim de verificar se houve uma mudança de fase com o acréscimo do dopante. Ao analisar as propriedades ópticas em função da temperatura, no intervalo da temperatura ambiente até 670K, verificou-se pelo espectro de luminescência que a área integrada do espectro de emissão do Neodímio é baixa nas primeiras temperaturas, e aumenta conforme o aumento da temperatura. O mesmo comportamento é observado no tempo de vida, nas mesmas condições. Assim, os resultados sugerem que a baixa emissão em menores temperaturas é devido aos defeitos intrínsecos do Dióxido de Titânio. Na segunda parte foi feita uma análise em função do tratamento térmico nas amostras, foram feitos 3 banhos térmicos: um em 500°C, outro em 750°C e por último em 1000°C durante 1h. Pela espectroscopia Raman verificou-se que houve influência do tratamento térmico na proporção das fases cristalinas da rutila, anatase e brokita dos nanocritais de TiO_2 e que esse comportamento é dependente da temperatura. A partir disso, observou-se que na região de temperatura entre o banhos térmicos de 500 e 750°C, a fase predominante é a anatase o que afeta no espectro de emissão, já que ele se apresenta com bandas de emissão estreita, com picos mais definidos, característicos de um meio mais cristalino. O mesmo ocorre no tempo de vida, em temperatura ambiente não é possível obtê-lo e conforme aumenta a temperatura o seu valor também aumenta. Portanto, os resultados sugerem que as amostras com banho térmico em 750 °C são de melhor resultado, pois é nesta faixa de temperatura que o meio é mais cristalino e estável.

Palavras-chave: Dióxido de Titânio, Neodímio, Nanocristais, Marcadores Luminescentes.

ABSTRACT

This work analyzes the structural and optical properties of titanium dioxide nanocrystals doped with different concentrations of Neodymium, as a function of temperature, to obtain efficient luminescent markers for use in biological assays. These structural and optical properties were studied using Raman spectroscopy, lifetime and photoluminescence (PL). At first, a structural analysis was carried out as a function of the Neodymium concentration, to verify if there was a phase change with the addition of the dopant. When analyzing the optical properties as a function of temperature, in the range from room temperature to 670K, it was verified by the luminescence spectrum that the integrated area of the Neodymium emission spectrum is low at the first temperatures, and increases with increasing temperature. The same behavior is observed in the lifetime, under the same conditions. Thus, the results suggest that the low emission at lower temperatures is due to the intrinsic defects of Titanium Dioxide. In the second part, an analysis was performed as a function of the heat treatment in the samples, three heat treatments were made: one at 500°C, another at 750°C, and finally at 1000°C for 1h. Through Raman spectroscopy, it was verified that there was an influence of heat treatment on the proportion of the crystalline phases of rutile, anatase, and brookite this behavior is temperature dependent. From this, it was observed that in the temperature region between the thermal baths of 500 and 750°C, the predominant phase is anatase, which affects the emission spectrum, since it presents with narrow emission bands, with more defined peaks, characteristic of a more crystalline medium. The same occurs in the lifetime, at room temperature, it is not possible to obtain it and as the temperature increases its value also increases. Therefore, the results suggest that samples with a heat treatment at 750 °C are the best results since it is in this temperature range that the medium is more crystalline and stable.

Keywords: Titanium Dioxide, Neodymium, Nanocrystals, Luminescent Markers.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Coeficiente de extinção de um tecido representativo. Figura retirada da referência [1]. | 12 |
| Figura 2 | Espectro de absorção e emissão do neodímio em uma cerâmica de YAG para exemplificar as bandas de absorção e emissão do íon de Nd. Figura editada da referência [2]. | 13 |
| Figura 3 | Diagrama dos níveis de energia do íon Nd^{3+} , representando as duas emissões radiativas (setas descendentes maiores) dos níveis ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{7/2}$ que aparecem com a temperatura. As setas pontilhadas são transições não radiativas por excitação térmica a partir do nível metaestável ${}^4F_{3/2}$ | 16 |
| Figura 4 | Representação das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes. Figura retirada da referência [3]. | 17 |
| Figura 5 | Estruturas cristalinas do dióxido de titânio. | 18 |
| Figura 6 | Banda de energia proposta para TiO_2 com vacâncias de oxigênio. <i>Conduction band</i> é banda de condução, <i>Valence band</i> é banda de valência, <i>Oxygen vacancy state</i> é estados de vacância de oxigênio. Figura retirada da referência [4]. | 19 |
| Figura 7 | Algumas aplicações do uso do TiO_2 na indústria e na medicina. Figura adaptada da referência [5]. | 20 |
| Figura 8 | Intensidade dos picos de difração em função do ângulo das amostras de NCs de TiO_2 puros e dopados com diferentes concentrações de Nd ($x = 0,5; 1,0; 5,0$ e $10,0\%$ em peso). Figura retirada da referência [6]. | 22 |
| Figura 9 | Amostras de TiO_2 em formato de pó para diferentes concentrações de íons de Nd. (b) Amostras no formato de pastilhas após utilizar o pastilhador. | 23 |
| Figura 10 | Aparato experimental da técnica de fotoluminescência e tempo de vida. E, L, Ch, UA e F representam os espelhos, lentes, chopper (modulador mecânico), unidade de aquecimento e filtro, respectivamente. | 24 |
| Figura 11 | (a) Espectros Raman da amostra pura e dopada com Nd. As barras verticais representam os picos dos modos Raman da fase anatase (laranja), rutila (preta) e brokita (violeta) [7]. Ampliação dos espectros em (a) nos intervalos de (b) 105 a 210 cm^{-1} , (c) 245 a 455 cm^{-1} , (d) 475 a 700 cm^{-1} | 26 |

- Figura 12 (a) Espectro de PL da amostra A em função da temperatura excitado em 532 nm na faixa de 700 a 1000 nm. (b) Área integrada das bandas de emissão do espectro de PL em (a) para as transições eletrônicas ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 27
- Figura 13 Área integrada da emissão em ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ para as amostras A, B, C e D em função da temperatura. A figura inserida representa o limiar de temperatura de cada amostra em que a começa a aumentar consideravelmente a emissão das amostras. Esse limiar é obtido a partir da tangente entre a região de baixa emissão e crescimento da emissão, como indicado pelas retas de cor magenta na figura. A figura inserida mostra o limiar de temperatura em função da concentração do íon de Nd^{3+} 28
- Figura 14 Espectro de emissão dos estados de defeitos na faixa de 575 a 750 nm em função da temperatura. As letras a, b, c, d e e representam o pico da posição das bandas do ajuste gaussiano dos espectros. 29
- Figura 15 Diagrama de energia dos NCs de TiO_2 NCs dopado com íons de Nd^{3+} . As setas descendentes representam as emissões dos estados de defeitos dos nanocristais de TiO_2 e do íon de Nd^{3+} . As setas onduladas indicam as transições não radiativas como transferência de energia. A seta ascendente indica a excitação dos elétrons no estado fundamental para um nível excitado com comprimento de onda em 532 nm. Os círculos representam os elétrons. BC – banda de condução e BV – banda de valência. 30
- Figura 16 Área integrada em função da temperatura da emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ para a amostra A (TiO_2 : 0,5 Nd) no primeiro aquecimento (quadrados pretos) e segundo aquecimento (quadrados vermelhos). As barras de erros são menores que o tamanhos dos dados. 31
- Figura 17 Tempo de vida da emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do íon de Nd^{3+} em função da temperatura para as amostras A, B, C e D. As linhas pontilhadas são para guiar os olhos. A (0.5 Nd), B (1.0 Nd), C (5.0 Nd) and D (10.0 Nd). 32

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 18 | Espectros Raman das amostras sem tratamento térmico (SBT) e com tratamentos térmicos BT1 (500°C), BT2 (750°C) e BT3 (1000°C), por 1 hora. As linhas na vertical representam os picos dos modos vibracionais associados as fases específicas da brokita, rutila e anatase em torno de 197, 443 e 516 cm^{-1} respectivamente, obtidos da referência [8]. (a) Amostra A, (b) Amostra B, (c) Amostra C e (d) Amostra D. | 35 |
| Figura 19 | Percentual das fases anatase, brokita e rutila em função do tratamento térmico para os NCs de TiO_2 dopados com diferentes concentrações de íons de Nd^{3+} : (a) amostra A (0,5 peso%), (b) amostra B (1,0 peso%), (c) amostra C (5,0 peso%) e (d) amostra D (10,0 peso%). | 36 |
| Figura 20 | Espectro de fotoluminescência normalizado da transição eletrônica ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ com banda centrada em torno de 890 nm em função do tratamento térmico para: (a) Amostra A (0,5 peso%) e (b) amostra D (10,0 peso%). | 38 |
| Figura 21 | Tempo de vida em função do tratamento térmico para os NCs de TiO_2 com diferentes concentrações de Nd. As linhas pontilhadas são um guia para os olhos e a linha magenta indica um comportamento linear. | 39 |
| Figura 22 | Tempo de vida em função do tratamento térmico para os NCs de TiO_2 com diferentes concentrações de Nd. | 39 |
| Figura 23 | Artigo Publicado em 2021. | 42 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|------------------|---|
| TiO ₂ | dióxido de titânio |
| NCs | nanocristais |
| DRX | difração de raios-X |
| Nd ³⁺ | íon trivalente neodímio |
| PL | fotoluminescência |
| UFU | Universidade Federal de Uberlândia |
| SBT | sem banho térmico |
| BT | banho térmico |
| A | amostra TiO ₂ dopada com 0,5wt% de Nd ³⁺ |
| B | amostra TiO ₂ dopada com 1,0wt% de Nd ³⁺ |
| C | amostra TiO ₂ dopada com 5wt% de Nd ³⁺ |
| D | amostra TiO ₂ dopada com 10,0wt% de Nd ³⁺ |
| T _T | limiar de temperatura |
| RMN | ressonância magnética nuclear |

SUMÁRIO

| | | |
|---|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 | ASPECTOS FUNDAMENTAIS | 15 |
| | 2.1 ÍON TERRA RARA NEODÍMIO | 15 |
| | 2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO | 17 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 21 |
| | 3.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA | 21 |
| | 3.2 ESPALHAMENTO RAMAN | 23 |
| | 3.3 FOTOLUMINESCÊNCIA E TEMPO DE VIDA | 23 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 25 |
| | 4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS NCs DE TiO ₂ DOPADOS COM ÍONS DE Nd ³⁺ | 25 |
| | 4.1.1 Espectros Raman | 25 |
| | 4.1.2 Espectros de fotoluminescência em função da temperatura | 26 |
| | 4.1.3 Tempo de vida em função da temperatura | 31 |
| | 4.2 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS NCs DE TiO ₂ DOPADOS COM ÍONS DE Nd ³⁺ | 34 |
| | 4.2.1 Espectros Raman | 34 |
| | 4.2.2 Espectros de fotoluminescência e tempo de vida | 37 |
| 5 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 41 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 42 |

1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais são materiais toleráveis pelo organismo e indutores de processos de reparação do tecido danificado, são divididos em materiais reabsorvíveis e não reabsorvíveis, essa classificação depende em geral da estrutura do material estudado. Para ser reabsorvível ele precisa ser degradado pelo meio biológico e se isso não ocorrer temos um material não reabsorvível. Um bom exemplo disso, é o dióxido de titânio (TiO_2) que é usado na indústria da engenharia biomédica como um composto facilitador para a entrada de materiais não reabsorvíveis no corpo humano [9]. Esse tipo de material ajuda no diagnóstico precoce a nível molecular, celular e tecidual o que pode ser a chave para tratamentos mais eficazes e menos invasivos, tornando a recuperação menos dolorosa e cara.

Devido sua biocompatibilidade, por possuir um alto índice de refração e estabilidade fotoquímica, uma boa constante dielétrica e ser um bom aceptor de elétrons as nanopartículas (nanocristais (NCs)) de TiO_2 vem sendo exploradas em muitas aplicações tecnológicas como catálise, cristal fotônico, células solares, sensores de gás, processos sensibilizados por corantes e no tratamento do câncer [10]. O uso dos nanocristais na medicina proporciona diversos tipos de aplicações, como por exemplo a junção deles em alguns medicamentos, sendo possível a ligação dessa estrutura em alguns órgãos de interesse, podendo aumentar seu acúmulo seletivo em tecidos doentes (como células cancerígenas). Com isso é possível diminuir a toxicidade do medicamento no organismo, já que a junção com o TiO_2 facilita a sua entrada nas células [5].

O semicondutor TiO_2 se apresenta em três estados cristalinos, conforme é submetido a altas temperatura: anatase, rutila e brokita. Sendo a primeira e a segunda com estrutura tetragonal e a terceira com estrutura ortorrômbica [11, 12]. Além disso, seu gap óptico (*band gap*) muda em cada uma delas, possibilitando que ele absorva em diferentes comprimentos de onda [12]. A incorporação de dopantes do tipo Terras Raras, por exemplo o Nd, neste tipo de material possibilita seu uso nas mais diversas aplicações biológicas e biomédicas.

Compostos contendo íons Nd^{3+} possuem potencial aplicação em análises bioquímicas [13]. Assim como a incorporação ou dopagem dos íons lantanídeos (Nd) em matrizes sólidas semicondutoras (TiO_2) proporcionam a emissão de luminescência devido as transições entre os níveis internos 4f. Os elétrons f^n , nestes íons, encontram-se protegidos de interações com o meio. Esta proteção é atribuída ao efeito de blindagem, conferido pelos orbitais 5s e 5p mais externos e já preenchidos, sendo o responsável por muitas propriedades químicas e físicas na

maioria dos lantanídeos [14].

A aplicação de materiais que emitem radiação em meio biológico depende de alguns fatores, sendo um deles o comprimento de onda necessário para atravessar o tecido da pele e sangue [6]. É conhecido que o meio biológico possui algumas regiões no espectro eletromagnético que há baixa absorção. Essas regiões são chamadas de janelas biológicas (JB) e estão localizadas na região do infravermelho, sendo elas: JBI (650 a 950 nm); JBII (1000 a 1380 nm); JBIII (1500 a 1800 nm) [6]. A Figura 1 mostra um espectro de absorção/espalhamento representativo de um tecido biológico. Como pode ser visto, a figura a seguir mostra os efeitos que levam a atenuação da luz como a presença da hemoglobina, melanina e água. Além disso, os comprimentos de ondas nas faixas denominadas primeira e segunda janela biológica são as regiões de maior transmissão de luz.

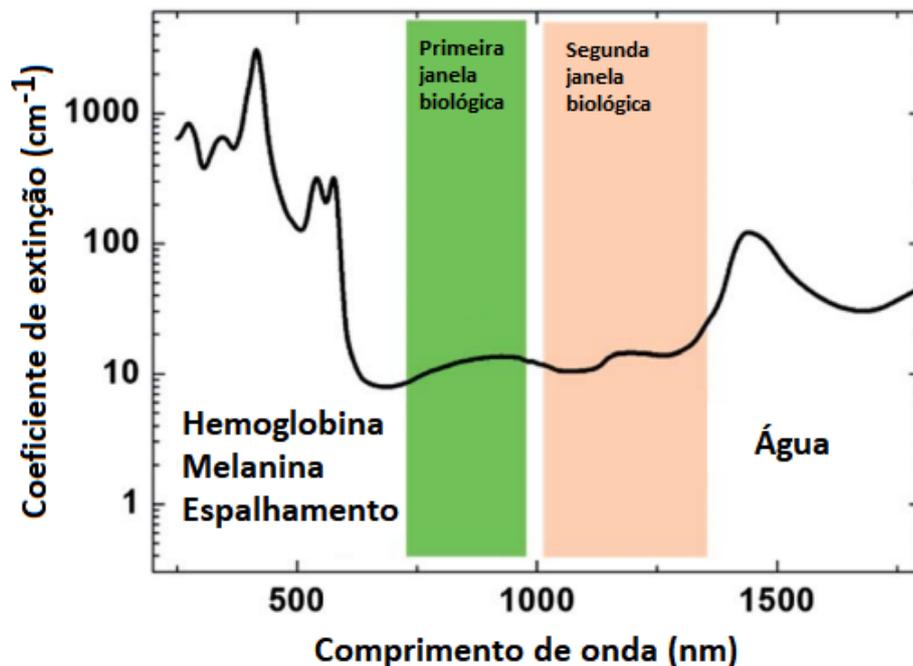


Figura 1: Coeficiente de extinção de um tecido representativo. Figura retirada da referência [1].

Sabendo disso, é importante estudar materiais que absorvem e emitem dentro da faixa de comprimento de onda dessas janelas óticas. Nesse contexto, alguns íons terras raras se destacam por ter suas linhas de absorção e emissão nessas faixas. Assim, as terras raras podem ser usadas principalmente como marcadores biológicos de maneira que é possível, por exemplo, acompanhar o caminho percorrido por um medicamento no interior do homem e em animais. Eles também são usados como marcadores em imunologia [15, 16]. O gadolínio por exemplo, é uma terra rara utilizada como agente de contraste em exames de imagem de diagnóstico na

técnica de ressonância magnética nuclear [17].

Dentre os diversos íons de terras raras, o íon de Nd^{3+} se destaca por possuir absorção e emissão na região do infravermelho próximo. A Figura 2 exemplifica isso e mostra a intensidade em função do comprimento de onda da absorção e emissão do neodímio numa cerâmica de YAG. O íon de Nd^{3+} apresenta uma banda de absorção relativamente intensa em torno de 800 nm que está localizado na JBI, região entre a absorção da hemoglobina e o pico característico da absorção da água em 1500 nm, como mostra a Figura 1. Além disso, esse íon apresenta sua maior emissão em torno de 1060 nm, localizado na JBII.

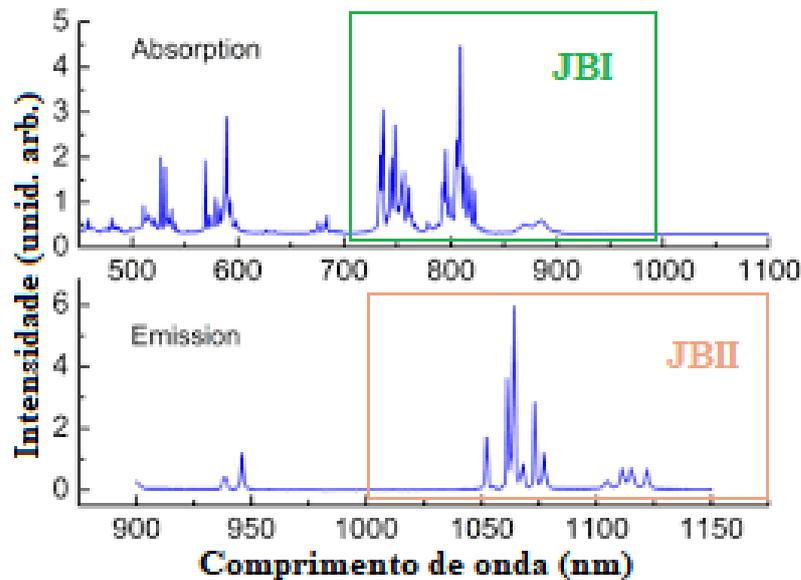


Figura 2: Espectro de absorção e emissão do neodímio em uma cerâmica de YAG para exemplificar as bandas de absorção e emissão do íon de Nd. Figura editada da referência [2].

Sendo assim, utilizando o fato do TiO_2 ser biocompatível e a emissão do íon Nd^{3+} ocorrer dentro da segunda janela biológica, o objetivo principal desse trabalho foi o de caracterizar a matriz de nanocristais de TiO_2 dopada com Nd visando a obtenção de marcadores biológicos. Para isso, esse trabalho tem como objetivos específicos:

- Caracterização da matriz de NCs de TiO_2 dopada com Nd utilizando as técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência;
- Estudo das propriedades estrutural e fotoluminescente dos NCs de TiO_2 em função da concentração do íon de Nd^{3+} e do tratamento térmico do material.

A apresentação deste trabalho ao longo do texto foi dividido em alguns capítulos como segue:

No Capítulo 2 foi discutido sobre os aspectos fundamentais necessários para entender os resultados deste trabalho, que são eles: o íon terra rara Nd^{3+} e sobre o dióxido de titânio.

No Capítulo 3 é apresentado o conjunto de amostras utilizadas nesse trabalho, assim como os aparatos experimentais utilizados.

No Capítulo 4, são discutidos os resultados obtidos da espectroscopia Raman a temperatura ambiente e função do tratamento térmico e também os resultados da fotoluminescência e tempo de vida em função da temperatura e do tratamento térmico.

No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas para a continuação deste trabalho.

2 ASPECTOS FUNDAMENTAIS

2.1 ÍON TERRA RARA NEODÍMIO

Os elementos terras-raras possuem número atômico que variam desde a posição 57 até 71 na tabela periódica, mais os elementos Escândio e Ítrio, são denominados de lantanídeos. A distribuição eletrônica dos átomos é de suma importância para entender as propriedades de cada elemento de forma a comparar suas propriedades. No caso do terras-raras, quando na forma de íons apresentam estados de oxidação 2+, 3+ ou 4+. No entanto, a valência +3 é a forma mais estável e abundante desses íons [18, 19].

Em sua forma estável o íon Nd^{3+} tem a seguinte configuração eletrônica:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^3 \quad (2.1)$$

como a camada f pode ser preenchida com até 14 elétrons, percebe-se que a camada 4f desse íon não é totalmente preenchida. É a partir dessa falta de elétrons nesta camada, que surgem as propriedades de absorção e emissão das transições eletrônicas nos íons terras-raras. Outro efeito é que a camada 4f é blindada pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Esta blindagem eletrostática permite que os íons terras-raras não tenham grande influência do meio externo. No entanto, conforme há o preenchimento da subcamada 4f com elétrons, essa blindagem é reduzida [20].

As emissões dos íons terras-raras surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^N$, dentre eles temos o íon Nd^{3+} o qual é relativamente inexplorado devido a esse íon apresentar intensidade de luminescência fraca na região do infravermelho próximo (800 nm à 2500 nm), porém, novas tecnologias de detenção desenvolvidas na última década vêm possibilitando o estudo desses íons que possuem potencial aplicação em análises bioquímicas [13, 21].

O íon Nd^{3+} possui níveis de energias dentre os quais, a partir do nível ${}^4F_{3/2}$, um estado metaestável, ocorre às transições eletrônicas detectadas numa medida de emissão, que são elas: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ($J = 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$). Essas emissões são referente as bandas em torno dos comprimentos de ondas de 890, 1060, 1330 e 1550 nm, respectivamente, como mostra o diagrama de energia na Figura 3. No entanto, outras transições eletrônicas ocorrem a medida que a temperatura aumenta, dando origem as emissões centradas em torno de 755 e 810 nm,

referente as transições ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, respectivamente.

Uma das características de um estado metaestável é que ele possui um tempo de vida relativamente longo, ou seja, isso permite que os elétrons permaneçam nesse estado de energia por mais tempo que nos outros níveis antes de decaírem para estado fundamental. Portanto, a partir do espectro de PL podem-se identificar quais são as transições radiativas presentes no material luminescente. Existindo emissão radiativa, é possível mensurar o tempo que os elétrons permanecem no estado metaestável antes de decaírem. Esse tempo é conhecido como tempo de vida da luminescência.

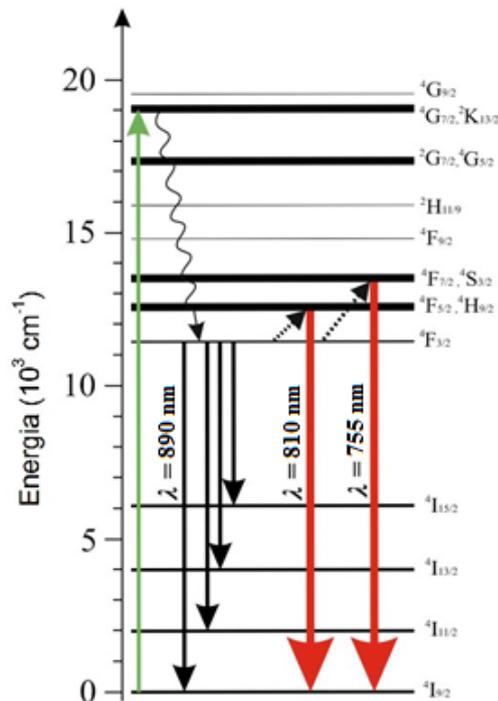


Figura 3: Diagrama dos níveis de energia do íon Nd^{3+} , representando as duas emissões radiativas (setas descendentes maiores) dos níveis ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{7/2}$ que aparecem com a temperatura. As setas pontilhadas são transições não radiativas por excitação térmica a partir do nível metaestável ${}^4F_{3/2}$.

Os processos de emissão de luz estão presentes em diversos fenômenos naturais e são importantes nas interações do homem com o meio ambiente. Esta luz emitida é característica da amostra e depende da existência de estados eletrônicos (excitados e fundamental) característicos da substância [22]. Atualmente tem-se o desenvolvimento de materiais luminescentes, não tóxicos e biocompatíveis, que estão sendo utilizados para marcação e visualização de células em biologia celular e imunoenaios ultrasensíveis. Esses materiais são sintetizados com íons lantanídeos e podem ser utilizados como marcador luminescente, visto que é um método seguro, de baixo custo, apresenta maior especificidade e a luminescência pode ser medida rapidamente,

com alto grau de sensibilidade e exatidão [23].

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio é um composto inorgânico e é conhecido por sua fórmula química TiO_2 . Esse material pertence a uma classe de outros compostos, os semicondutores. Sabe-se que em relação a condução de elétrons de um material ele pode ser classificado como metal, semicondutor e isolante. A diferença entre os tipos de materiais ocorre a partir da análise de suas bandas de energia, que são divididas em banda de valência e banda de condução [24]. A Figura 4 mostra as bandas de energia do metal, semicondutor e isolante. Como é mostrado em um metal não há separação de energia entre as bandas de valência e de condução, e para os semicondutores e isolantes há separação. No entanto, a separação para os semicondutores é menor que dos isolantes. Essa separação é chamada de banda proibida de energia (ou *gap* de energia) a qual os elétrons não podem ocupar.

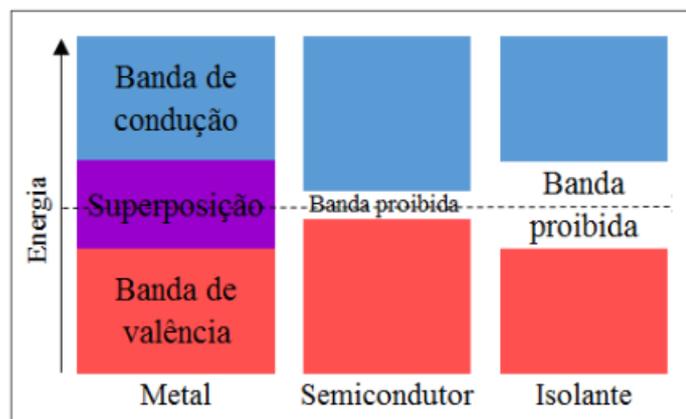


Figura 4: Representação das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes. Figura retirada da referência [3].

O TiO_2 é conhecido por ter três fases polimórficas, ou seja, pode existir sob mais de uma forma cristalina, as quais são: anatase, rutila e brokita. A estrutura cristalina dessas fases estão ilustradas na Figura 5. As fases rutila e anatase possuem o formato tetragonal, porém, a primeira possui dureza e densidade maiores que a segunda. Pela Figura 5 observa-se que a anatase forma pirâmides com o eixo vertical mais longo que a fase rutila, diferentemente do formato ortorrômbica da brokita [25]. As propriedades físicas e químicas TiO_2 são dependentes de sua fase cristalográfica, isso ocorre pois cada uma dessas fases apresenta *gap* de energia diferente. Na fase Rutila, que é a fase termodinamicamente estável, tem um *gap* de energia de

3.0 eV, enquanto nas fases anatase e broquita esses valores são 3.2 eV e 3,13 eV, respectivamente [26].

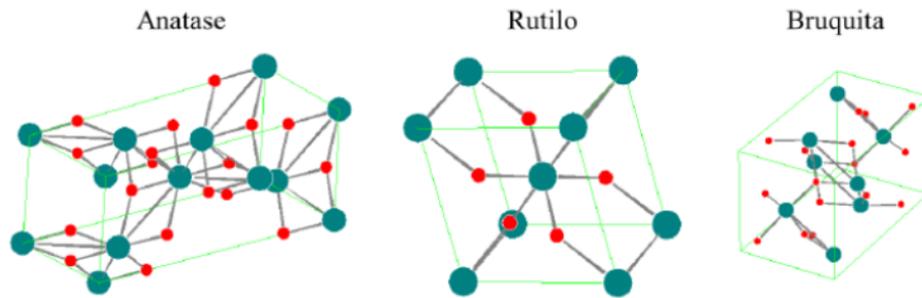


Figura 5: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio.

A forma mais comum do TiO_2 é a rutila, que é também a fase de equilíbrio em todas as temperaturas. As fases metaestáveis são anatase e broquita, que se convertem para a fase rutila, após um tratamento térmico. Muitos estudos teóricos e experimentais têm sido realizados para entender as variáveis no processo de transição da fase anatase para rutilo [7]. No entanto, o TiO_2 pode apresentar em um mesmo material mistura dessas fases, em que uma fase seja predominante a outra. Quando o TiO_2 está na fase anatase ele se encontra em uma fase intermediária, ou seja, ela é uma transição de uma fase anterior, que é a fase broquita e que também pode ser transformada em outra, no caso em rutila quando exposta a faixas de temperaturas maiores do que aquelas que o material já foi exposto. Esse processo de transformação de uma fase em outra é irreversível e ao se transformar totalmente na fase rutila não há outra fase para evoluir [27]. Em geral é utilizado medida de difração de raios-X para determinar a formação destas fases. As principais mudanças observadas são na largura dos picos e aparecimento de picos característicos da fase [28]. Além dessa, uma outra técnica bastante utilizada por sua facilidade de obter os modos de vibração característico do material é a espectroscopia Raman, como é relatado na literatura [8, 29, 30].

Assim, o processo de síntese do TiO_2 de modo a obter o material em alguma dessas fases é importante, principalmente quanto a temperatura de tratamento térmico do material. A síntese do TiO_2 , geralmente resulta na obtenção de uma fase amorfa do material. De acordo com a literatura a transformação da fase anatase em rutila ocorre geralmente a 600°C em ar, e as temperaturas de transição variam entre 400°C à 1200°C [31].

Normalmente, após um posterior tratamento térmico resulta na fase anatase, já que a fase broquita é menos estável. Com relação à forma estrutural, a obtenção da fase anatase, logo

de início ocorre por causa da maior facilidade de organização na forma estrutural octaedro do que a ortorrômbica no processo de cristalização do material. Em termos termodinâmicos, isso ocorre devido à baixa energia de superfície presente nessa fase. Já a fase rutila necessita de uma maior energia de superfície, o que demanda submeter à uma maior temperatura para a obtenção desta fase [32].

Em relação as propriedades óticas do TiO_2 , por ter um *gap* de energia em torno de 3 eV, isso indica que para excitar os elétrons da banda de valência para banda de condução é necessário que essa energia esteja associada a um comprimento de onda na região do ultravioleta. Isso faz com que ocorra uma emissão no ultravioleta ou na região inicial do espectro visível. Além disso, é conhecido que as propriedades óticas do TiO_2 como absorção e emissão da luz podem ser alteradas pelos defeitos intrínsecos deste semiconductor. Entre vários defeitos conhecidos para esse material, as vacâncias de oxigênio são um dos mais importantes. No TiO_2 o surgimento de vacâncias de oxigênios gera a criação dos íons de Ti^{3+} que altera a estrutura eletrônica do TiO_2 . A presença das vacâncias de oxigênio gera níveis de energia localizados no *gap* de energia do TiO_2 . O que permite emissões na região do visível que antes não seriam observadas por estarem na faixa proibida de energias, como mostra a Figura 6.

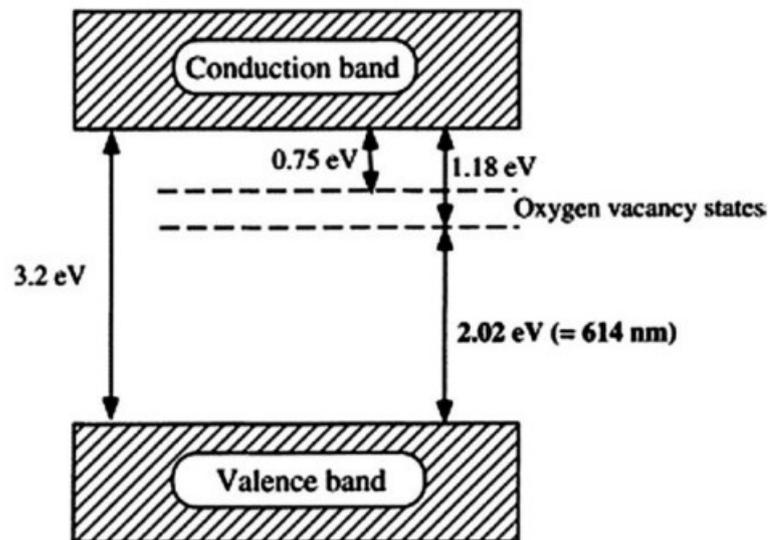


Figura 6: Banda de energia proposta para TiO_2 com vacâncias de oxigênio. *Conduction band* é banda de condução, *Valence band* é banda de valência, *Oxygen vacancy state* é estados de vacância de oxigênio. Figura retirada da referência [4].

No contexto de aplicação em biomarcadores, essas emissões do TiO_2 não são adequadas, visto que nessa faixa de emissão ocorre uma grande absorção e espalhamento do sangue e tecido biológico, como mostra a Figura 1. Assim, para evitar isso, utiliza-se dopantes na estrutura do

TiO₂ que tenham níveis de energia que se situam no meio do *gap* de energia do semicondutor, além de emitirem nas janelas óticas biológicas [33]. Devido à emissão efetiva na região do visível e infravermelho próximo, normalmente é utilizado íons terras raras, como o íon Nd³⁺, possibilitando usar sua emissão em processo de bioimagens, por exemplo.

São várias aplicações deste material e isso foi intensificado a partir da produção em massa do TiO₂ no século XX no uso de corantes em tintas brancas [34]. Outra aplicação deste semicondutor ocorre na área dos cosméticos com a produção de protetores solar [35], e na indústria alimentícia como um pigmento alimentar [34]. Na medicina ele é usado como agente fotossensibilizante no tratamento do câncer e na inativação fotodinâmica de bactérias resistentes a antibióticos [5]. A Figura 7 mostra esses e outros exemplos de aplicação do TiO₂ em diversas áreas.

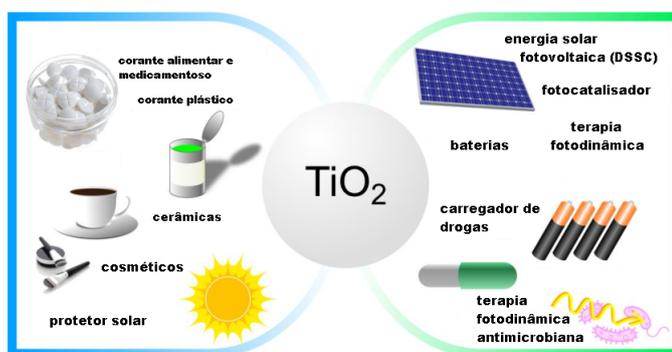


Figura 7: Algumas aplicações do uso do TiO₂ na indústria e na medicina. Figura adaptada da referência [5].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo é descrita a matriz de nano cristais de TiO_2 dopada com diferentes concentrações do íon Nd^{3+} , apresentando o método de síntese e os procedimentos realizados para executar as medidas de emissão e Raman. Além disso, serão apresentados os aparatos experimentais utilizados nas medidas de fotoluminescência e fotoluminescência com resolução temporal (tempo de vida).

3.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Em geral, os métodos mais empregados na obtenção de nanocristais são: coprecipitação, sol-gel, microemulsão, micro-ondas, precursor polimérico, rotas hidrotérmicas, entre outras [36]. A preparação das amostras foi feita pela Prof^a. Dr^a. Anielle Christine Almeida Silva pertencente ao departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas. O processo de síntese utilizado foi o de coprecipitação.

O processo de precipitação simultânea pode ser empregado de duas formas, sendo a primeira por coprecipitação em pH constante e a outra por coprecipitação em pH variável [37]. A matriz de nanocristais (NCs) de dióxido de titânio (TiO_2) pura foi sintetizada em uma solução aquosa à temperatura ambiente como se segue: Uma solução contendo 300 mL de água ultra-pura e 90 mL de ácido nítrico (HNO_3 , 70%) sob agitação magnética por 20 min foi adicionada a 60 mL de isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 97%). O pH desta solução foi ajustado para 5,6 usando hidróxido de sódio 4 M (NaOH , 98%). A solução resultante foi deixada em repouso para precipitar os NCs de TiO_2 . Para preparar os NCs dopados com íons de Nd^{3+} , o mesmo procedimento foi realizado e NdCl_3 (99,99%) foi adicionado usando as seguintes concentrações de Nd^{3+} : 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0% em peso.

Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os precipitados de NCs de TiO_2 puro e dopados foram monodispersos em água ultrapura sob agitação magnética e centrifugados a 6000 rpm por 10 min. Por fim, os precipitados resultantes purificados dessas soluções foram submetidos a tratamento térmico em atmosfera ambiente a 100°C por 24 h.

Para verificar o tamanho dos nano cristais resultantes, foi feita medidas de difração de raios-X (DRX) como mostra a Figura 8. A partir dos padrões de DRX [6], o tamanho dos nanocristais na fase anatase foi determinado usando a equação de Scherrer [38]. Os valores

obtidos dos tamanhos dos NCS de TiO_2 para as amostras pura e dopada com Nd (0,5, 1,0, 5,0 e 10,0) foram 6,4, 6,2, 6,0, 5,8 e 5,4 nm, respectivamente. O mesmo procedimento foi feito para a fase Brookite e os valores de tamanho são 6,9, 15,6, 26,4, 36,3 e 44,4 nm, respectivamente. Pelo resultado, observa-se que o aumento da quantidade do íon de Nd^{3+} no meio favorece o aumento da fase brookita, indicado pelo aumento do tamanho dos nanocristais.

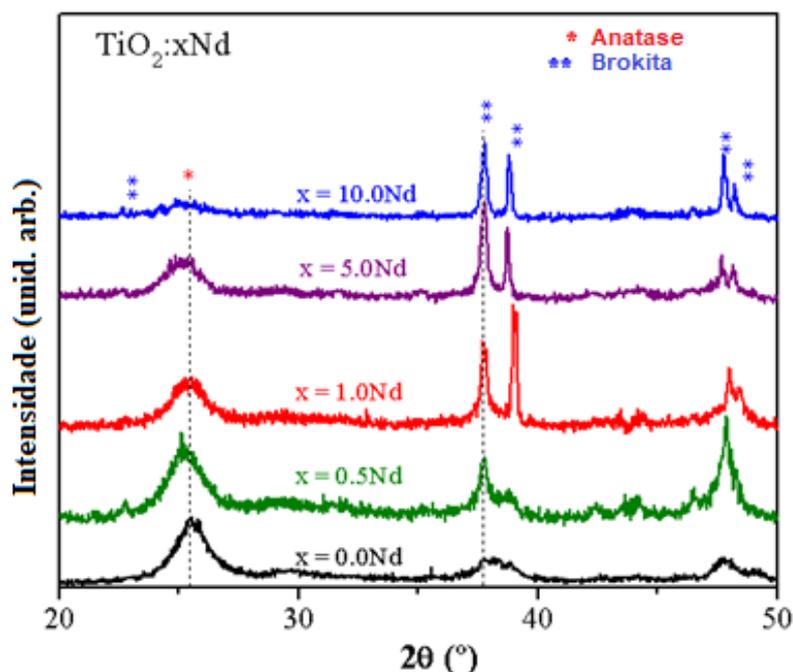


Figura 8: Intensidade dos picos de difração em função do ângulo das amostras de NCs de TiO_2 puros e dopados com diferentes concentrações de Nd ($x = 0,5; 1,0; 5,0$ e $10,0\%$ em peso). Figura retirada da referência [6].

Após o processo de síntese a Prof^a. Dr^a. Anielle Christine Almeida Silva entregou as amostras na forma de pó como mostra a Figura 9(a). Devido ao aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência foi necessário utilizar as amostras na forma de pastilhas para fixar na unidade de aquecimento (forno). Para obtê-las foi utilizado um pastilhador juntamente com uma prensa hidráulica, mantendo sempre a mesma massa de material e pressão. Algumas dessas pastilhas podem ser vistas na Figura 9(b).

De posse das amostras na forma de pastilhas, foram feitos tratamentos térmicos de 1h em todas as concentrações nas seguintes temperaturas: $500\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$, nomeados de BT1, BT2 e BT3, respectivamente, durante a seção de resultados e discussão. Para facilitar a leitura durante a apresentação dos resultados, as amostras de $\text{TiO}_2:\text{xNd}$, com x igual a 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 serão nomeadas como A, B, C e D, respectivamente.

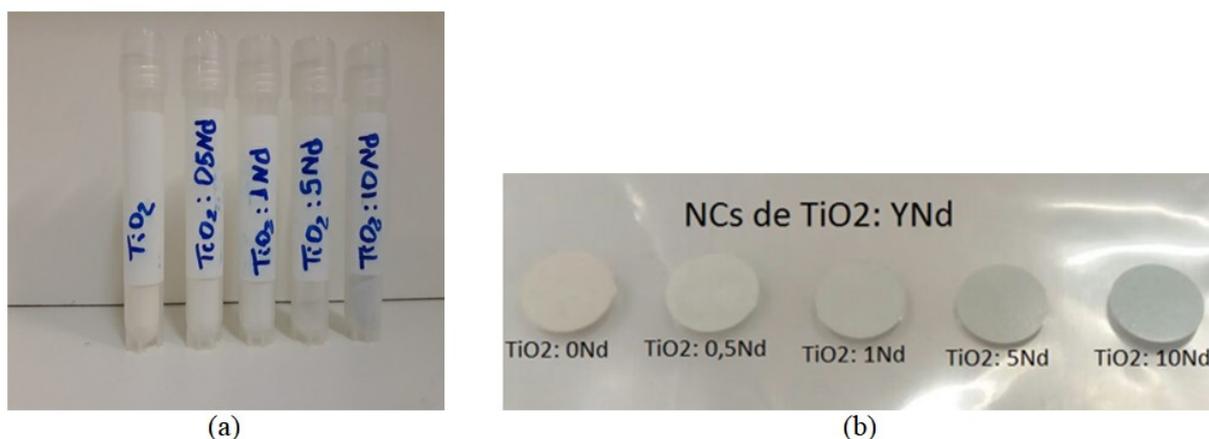


Figura 9: Amostras de TiO_2 em formato de pó para diferentes concentrações de íons de Nd. (b) Amostras no formato de pastilhas após utilizar o pastilhador.

3.2 ESPALHAMENTO RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos no laboratório multiusuário do Instituto de Física. Os espectros foram obtidos na faixa de 50 a 800 cm^{-1} utilizando um espectrômetro confocal Raman LabRAM HR Evolution da Horiba usando um laser a 532 nm . A resolução espectral foi de cerca de 1 cm^{-1} e a potência do laser foi ajustada para 50 mW para todas as amostras. Cada amostra teve o seu espectro Raman analisado a temperatura ambiente para diferentes tratamentos térmicos.

3.3 FOTOLUMINESCÊNCIA E TEMPO DE VIDA

O espectro de fotoluminescência (PL) das amostras dopadas com neodímio foi obtido usando um espectrômetro compacto Thorlabs modelo CCS200 na faixa de 550 a 1000 nm usando como fonte de excitação um laser emitindo em 532 nm . As curvas de tempo de vida do íon foram obtidas a partir da emissão em torno de 890 nm referente à emissão ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. A luz emitida pela amostra, localizada no interior de uma unidade de aquecimento (forno), foi colimada por uma lente e focalizada em um fotodetector de Si, cujo sinal de dados foi registrado e analisado. Um filtro passa-alto em 700 nm foi utilizado para eliminar o laser de excitação (532 nm) em ambas as medidas: espectro PL e curvas de tempo de vida. As medidas de PL e tempo de vida foram realizadas em função da temperatura desde 303 K a 673 K por meio da unidade de aquecimento. Além disso, de forma a esperar o equilíbrio térmico, cada espectro de PL e curvas de tempo de vida foram obtidos após 3 minutos que a temperatura escolhida foi atingida. Usando um programa de aquisição na plataforma Labview, após obter 5 curvas de

tempo de vida, o valor do tempo de vida é obtido a partir da média dos valores obtidos dessas curvas utilizando como ajuste um decaimento exponencial de 1º ordem. O erro experimental do valor do tempo de vida é então o desvio padrão da média.

O aparato experimental utilizado para a medida de emissão está descrito na Figura 10. A diferença entre a medida de PL e tempo de vida é a utilização do modulador mecânico Ch (ou chopper), que controla o tempo de exposição da fonte de excitação incidindo no material. Nas medidas de PL esse chopper não é utilizado, somente nas medidas de tempo de vida.

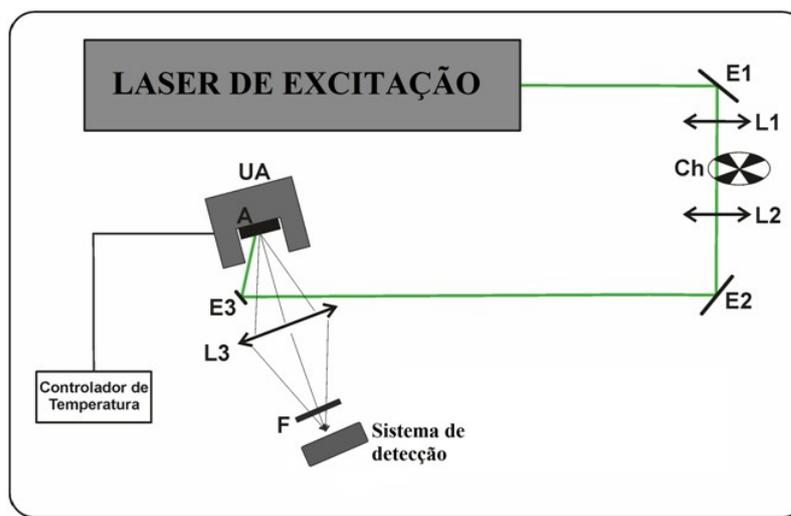


Figura 10: Aparato experimental da técnica de fotoluminescência e tempo de vida. E, L, Ch, UA e F representam os espelhos, lentes, chopper (modulador mecânico), unidade de aquecimento e filtro, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS NCs DE TiO₂ DOPADOS COM ÍONS DE Nd³⁺

Neste capítulo serão apresentadas as propriedades estruturais e óticas dos nanocristais de TiO₂ dopados com diferentes concentrações do íon Nd³⁺. Para isso serão apresentados os resultados experimentais de espectros Raman, e medidas de fotoluminescência (PL) e tempo de vida da fotoluminescência.

4.1.1 Espectros Raman

Os espectros Raman dos NCs de TiO₂ em função da concentração de Nd foram obtidas, à temperatura ambiente, no intervalo de 110-700 cm⁻¹, e como mostrado na Figura 11(a), são exibidas 5 bandas de espalhamentos centradas em 150, 285, 400, 510 e 640 cm⁻¹. Para o melhor entedimento dos modos Raman, um processo de deconvolução foi feito em cada espectro. A Figura 11(b-d) mostra a ampliação do espectro Raman dos NCs de TiO₂ na Figura 11(a) e também as deconvoluções do espectro utilizando curvas Gaussianas ou Lorentzianas. Além disso, na parte superior da Figura 11 é mostrado barras verticais que representam a posição dos picos dos modos vibracionais das fases anatase, brokita e rutila conforme é apresentado na referência [7].

Na Figura 11(b) a banda em 150 cm⁻¹ é a maior e pode ser separada em duas bandas: 148 e 158 cm⁻¹, as quais são atribuídos aos modos ativos da fase da brokita [7]. Com a adição da concentração do Nd, a banda de 148 cm⁻¹ é deslocada para menores energias (*redshift*) atingindo o modo em 144 cm⁻¹ referente a fase anatase, enquanto a banda em 158 cm⁻¹ não altera a posição de seu pico, mas tem um decréscimo no valor de suas áreas. Este *redshift* confirma que há incorporação de Nd na rede cristalina do TiO₂. Na Figura 11(c) temos a banda ao redor de 285 cm⁻¹ na qual a intensidade diminui com a adição do dopante (Nd) e assim ocorre um rearranjo da forma cristalina para a fase da brokita [39].

A banda próxima de 400 cm⁻¹ foi dividida em três bandas, uma 367 e 410 cm⁻¹ referentes a brokita e outra em 403 cm⁻¹ atribuída a fase anatase [7]. O modo Raman em 517 cm⁻¹, Figura 11(d), é referente a anatase enquanto a banda próxima de 640 cm⁻¹ é dividida em três modos sendo 622 e 679 cm⁻¹ referentes a fase brokita [39] e o modo em 644 cm⁻¹ a fase

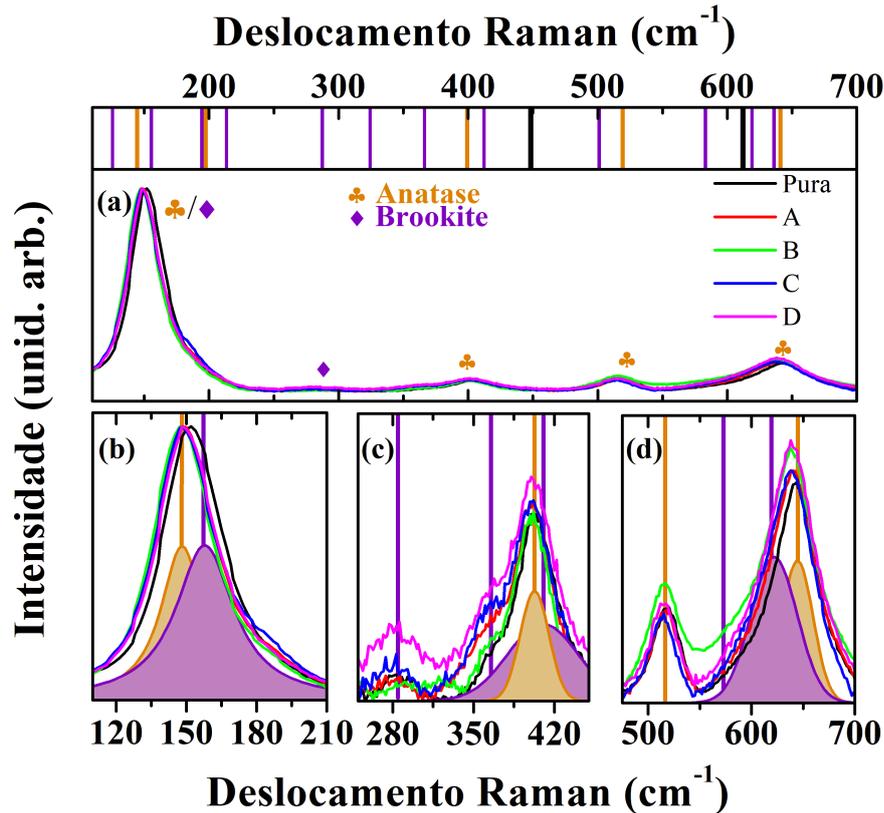


Figura 11: (a) Espectros Raman da amostra pura e dopada com Nd. As barras verticais representam os picos dos modos Raman da fase anatase (laranja), rutila (preta) e brokita (violeta) [7]. Ampliação dos espectros em (a) nos intervalos de (b) 105 a 210 cm^{-1} , (c) 245 a 455 cm^{-1} , (d) 475 a 700 cm^{-1}

anatase [40]. Da mesma forma, o espectro Raman da amostra B (TiO_2 : 1.0 Nd) tem dois modos vibracionais adicionais em 321 e 574 cm^{-1} associados com a vibração da estrutura cristalina da brokita [8].

4.1.2 Espectros de fotoluminescência em função da temperatura

A Figura 12(a) mostra o efeito da temperatura no espectro de emissão PL de NCs de TiO_2 dopado com 0.5 peso% de íons Nd^{3+} no intervalo de 700-1000 nm. As emissões observadas em 750, 810 e 890 nm são atribuídas as transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ do íon Nd^{3+} , onde os níveis ${}^4\text{F}_{5/2}$ e ${}^4\text{F}_{7/2}$ do íon Nd^{3+} são excitações térmicas do nível metaestável (${}^4\text{F}_{3/2}$). A área integrada dessas emissões para a amostra A está descrita na Figura 12(b). Como pode ser visto, a emissão referente a transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ é praticamente nula abaixo de 400 K. No entanto se comparar esse resultado com outros materiais dopados com íons de Nd^{3+} essa emissão é visível, nessa faixa de temperatura, e com intensidade relativamente alta. No caso do material desse trabalho existe algo que suprime essa emissão a

temperatura ambiente. Analisando a área integrada das outras amostras (B, C e D) foi possível observar resultados similares para a mesma transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

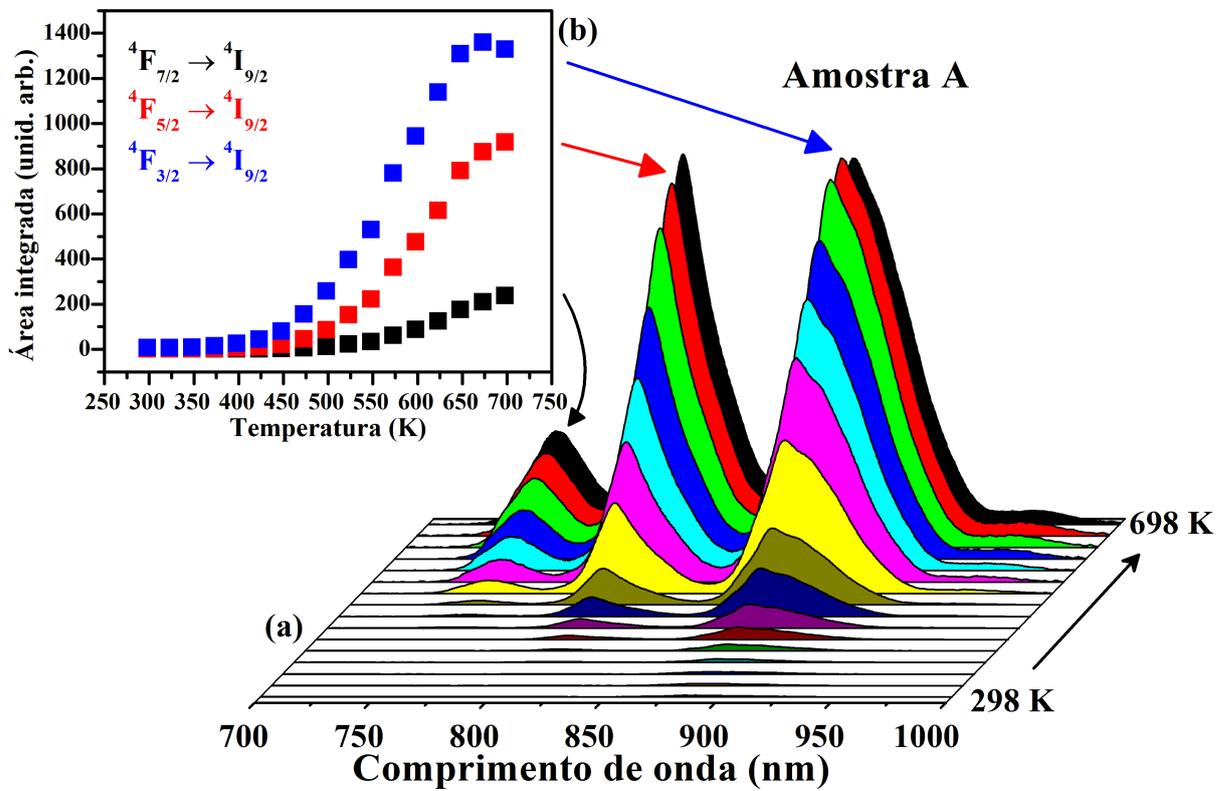


Figura 12: (a) Espectro de PL da amostra A em função da temperatura excitado em 532 nm na faixa de 700 a 1000 nm. (b) Área integrada das bandas de emissão do espectro de PL em (a) para as transições eletrônicas ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

A Figura 13 mostra a comparação da área integrada da emissão em função da temperatura da transição eletrônica ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ para todas as concentrações de Nd. Como pode ser visto, existe um limiar de temperatura (T_T) para cada amostra. Esse T_T é a temperatura em que a emissão começa a aumentar consideravelmente e é obtido a partir das retas tangentes entre a região de baixa e alta intensidade da área integrada como mostrado na Figura 13 pelas retas em cor magenta. Fazendo esse procedimento para todas as amostras obtêm-se, aproximadamente, os valores do limiar de temperatura em 425 K, 400 K, 350 K e 325 K para as amostras A, B, C e D, respectivamente. O comportamento do parâmetro T_T em função da concentração do íon de Nd^{3+} é mostrado no interior da Figura 13. A mudança no valor de T_T está provavelmente relacionado a mudança na estrutura dos NCs de TiO_2 da fase anatase para a fase brokita com a incorporação dos íons de Nd como mostrado na análise dos espectros Raman mostrados na Figura 11. Esse resultado está em acordo com os dados de difração de raios-X publicado por Silva *et. al.* [6] e apresentado na Figura 8 que mostra um aumento da fase brokita em relação a

fase anatase.

O nanocrystal de TiO_2 é conhecido por ter defeitos intrínsecos como a vacâncias de oxigênio e íon Ti^{4+} [41], e esses defeitos atuam como estados de armadilha de elétrons, o que pode afetar a emissão do íon dopante inserido na matriz. Assim, os elétrons do sistema ao serem armadilhados nesses estados, ficam neles até que a excitação térmica se torna suficiente para excitá-los. A diminuição no valor do limiar de temperatura T_T com o acréscimo de íon Nd^{3+} indica que os sítios de armadilhas de elétron mudaram de defeitos profundos (*deep defects*) para defeitos superficiais (*shallow defects*). Essa distinção está relacionada a energia necessária para excitar termicamente os elétrons armadilhados, sendo o primeiro uma energia maior e o segundo uma energia menor. Uma possível explicação para que isso ocorra é a redução do íon Ti^{4+} para o Ti^{3+} que gera vacâncias de oxigênio [41]. Uma vez que o Nd possui valência 3+, é razoável pensar que ocorre a substituição do Ti^{3+} por Nd^{3+} [42]. Logo, a adição do íon Nd^{3+} causa uma diminuição dos defeitos de vacância de oxigênio, ou seja, as armadilhas de elétrons tendem a diminuir.

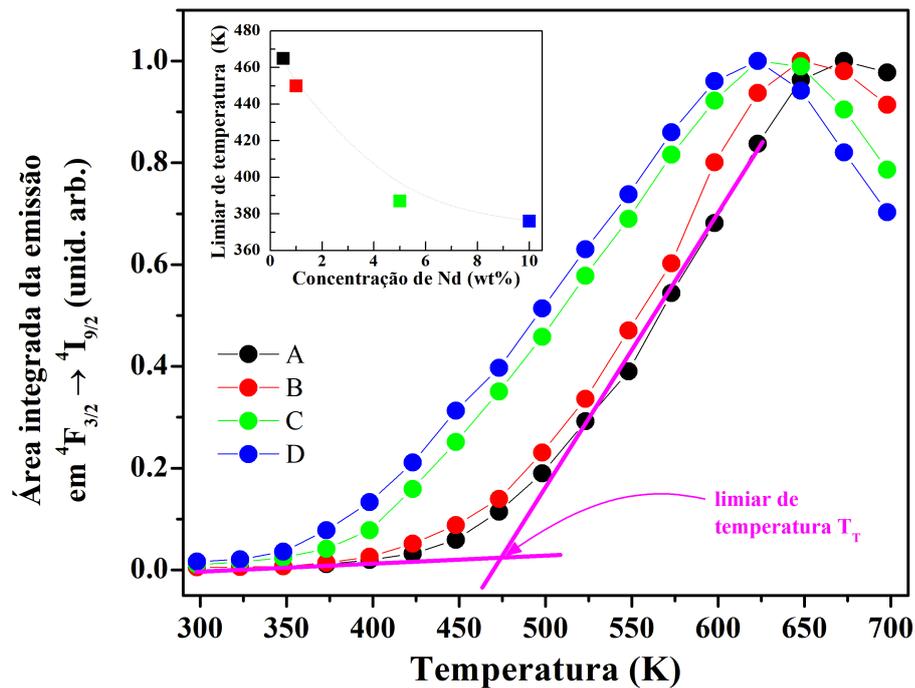


Figura 13: Área integrada da emissão em ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ para as amostras A, B, C e D em função da temperatura. A figura inserida representa o limiar de temperatura de cada amostra em que a começa a aumentar consideravelmente a emissão das amostras. Esse limiar é obtido a partir da tangente entre a região de baixa emissão e crescimento da emissão, como indicado pelas retas de cor magenta na figura. A figura inserida mostra o limiar de temperatura em função da concentração do íon de Nd^{3+} .

Afim de confirmar essa suposição, foi obtido em função da temperatura um espectro de

emissão (com uma excitação em 532 nm) da amostra A (TiO_2 : 0.5 Nd) no intervalo de 550 a 750 nm com 5s de tempo de integração, como mostra a Figura 14. A diferença da escala de comprimento de onda entre a Figura 12 e Figura 14 foi devido ao aumento do tempo de integração necessário para observar as emissões dos defeitos. Esse aumento foi necessário porque o sinal de emissão Nd saturou o detector do espectrômetro. Portanto, a Figura 14 mostra uma emissão larga entre 585 e 740 nm que diminuiu com a temperatura que está associado aos estados de armadilha do elétron. Usando cinco Gaussianas foi possível deconvoluir o espectro em 298 K com a posição de pico em *a* (610 nm), *b* (635 nm), *c* (655 nm), *d* (695 nm) e *e* (725 nm) da Figura 14. Nenhum pico é observado em 573 K, mas em 673 K uma baixa intensidade da banda de emissão com picos em torno de 602, 663, e 692 nm surgem. Esses picos são relacionados as transições eletrônicas do íon Nd^{3+} que tem baixa probabilidade de ocorrer comparado a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. O mesmo procedimento foi feito para as outras amostras dopadas com Nd (B, C e D) e as emissões dos estados de defeitos também decrescem com a temperatura.

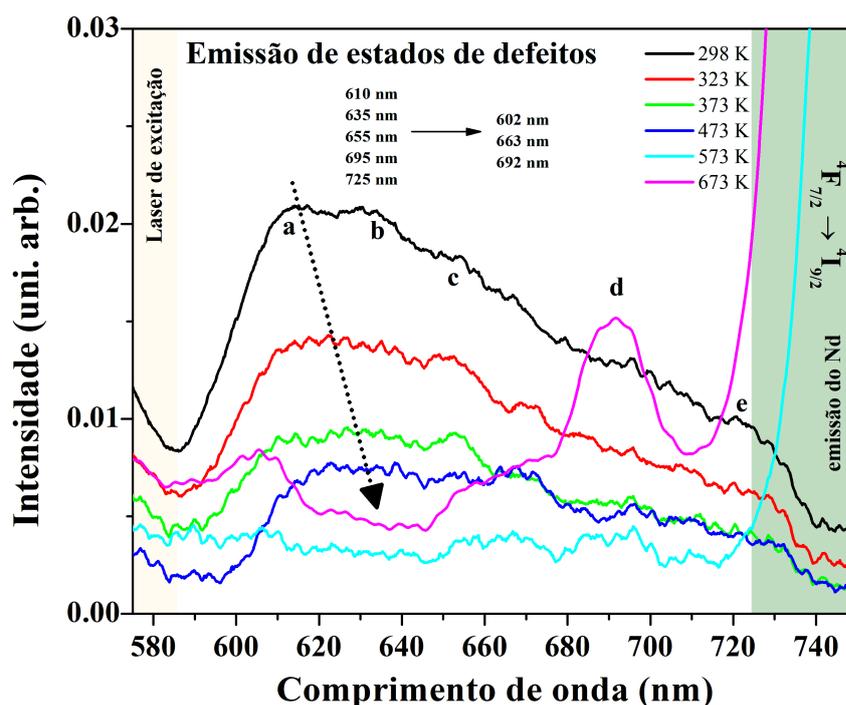


Figura 14: Espectro de emissão dos estados de defeitos na faixa de 575 a 750 nm em função da temperatura. As letras a, b, c, d e e representam o pico da posição das bandas do ajuste gaussiano dos espectros.

A emissão e o processo de transferência de energia do sistema de NCs de TiO_2 com Nd estão representados na Figura 15. Os estados de defeitos do TiO_2 estão próximos da banda de condução e eles não são excitados diretamente. Como pode ser visto, os elétrons do Nd são excitados do estado fundamental ${}^4I_{9/2}$ para o estado excitado ${}^4G_{3/2}$ (532 nm ou 2,33 eV) de

onde decai não radiativamente (setas onduladas pretas) para os estados de defeitos e o estado metaestável ${}^4F_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} . A partir desses níveis, os elétrons decaem radiativamente (setas vermelhas) e tais emissões podem ser visualizadas na Figura 15. As setas laranjas que saem do estado metaestável ${}^4F_{3/2}$ para os níveis ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{7/2}$ representam as excitações térmicas que aumentam conforme a temperatura da amostra é elevada.

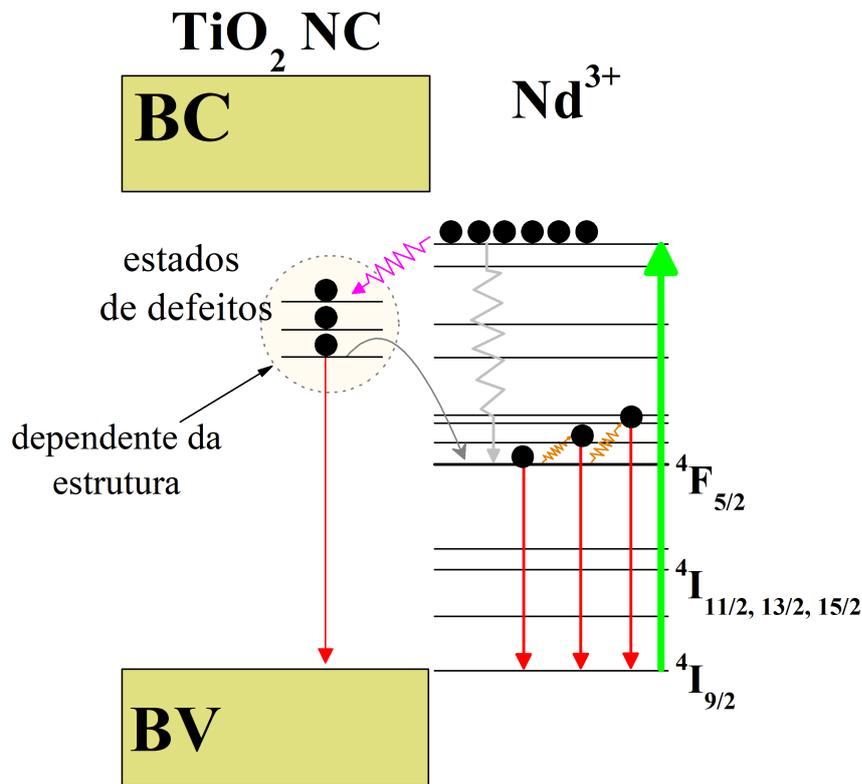


Figura 15: Diagrama de energia dos NCs de TiO_2 NCs dopado com íons de Nd^{3+} . As setas descendentes representam as emissões dos estados de defeitos dos nanocristais de TiO_2 e do íon de Nd^{3+} . As setas onduladas indicam as transições não radiativas como transferência de energia. A seta ascendente indica a excitação dos elétrons no estado fundamental para um nível excitado com comprimento de onda em 532 nm. Os círculos representam os elétrons. BC – banda de condução e BV – banda de valência.

A Figura 16 mostra a área integrada da emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ da amostra A (TiO_2 : 0.5 Nd) de 298 a 698 K (quadrados pretos). Essa medida foi repetida e durante o processo experimental, foi observado uma diferença na intensidade da PL entre o primeiro e o segundo aquecimento. A principal diferença na área integrada da emissão (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) foi na temperatura ambiente, em que o sinal aumenta nove vezes no segundo aquecimento, em comparação com o primeiro. Esse mesmo procedimento foi feito para as outras concentrações. Ao estudar a amostra com maior concentração de Nd (amostra D), a intensidade de PL aumenta 6 vezes. Em ambos os casos, com o aumento da temperatura para 698 K também ocorre um aumento

no grau de cristalinização da matriz. A amostra D (TiO_2 : 10.0 Nd) tem mais íons Nd^{3+} que a amostra A e também apresenta uma diminuição no limiar de temperatura T_T . Isso explica o aumento na intensidade da fotoluminescência em D ser menor do que a amostra A no segundo aquecimento.

Como explicado anteriormente, o número de elétrons aprisionados nos estados de defeito dos NCs de TiO_2 na amostra D é menor que na amostra A. Então, conforme as medidas de PL são feitas, a mudança de temperatura causa difusão dos íons lantanídeos da estrutura, bem como uma mudança estrutural da fase anatase para a brokita na amostra A. Isso acarreta em uma diminuição na probabilidade dos estados de defeito aprisionarem os elétrons, explicando o aumento na intensidade da fotoluminescência no segundo aquecimento.

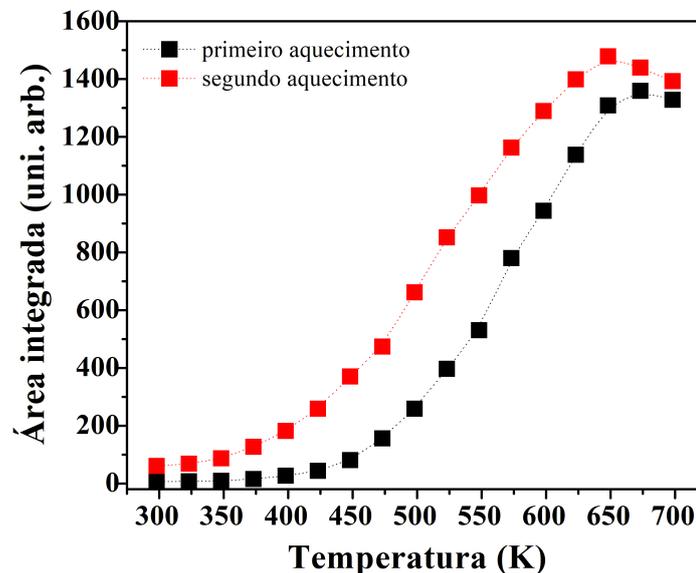


Figura 16: Área integrada em função da temperatura da emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ para a amostra A (TiO_2 : 0,5 Nd) no primeiro aquecimento (quadrados pretos) e segundo aquecimento (quadrados vermelhos). As barras de erros são menores que o tamanhos dos dados.

4.1.3 Tempo de vida em função da temperatura

Afim de obter mais informações sobre a emissão da PL, os tempos de vida da fotoluminescência do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} foram obtidos a partir da emissão centrada em torno de 890 nm usando como fonte de excitação um laser que emite em 532 nm. A Figura 17 apresenta o tempo de vida em função da temperatura desde a temperatura ambiente até 673 K. Como pode ser visto, o tempo de vida apresenta um comportamento semelhante com ao resultado da área integrada da emissão da amostra A mostrado na Figura 12(a). Como a intensidade de

uma transição de emissão é proporcional à taxa de decaimento radiativo, uma intensidade de PL baixa dificulta a obtenção do tempo de vida. Por isso, o sinal abaixo de 473K não foi observado com o sistema de aquisição utilizado no aparato experimental. Após esta temperatura, os valores de tempo de vida aumentam com a temperatura atingindo 77, 60, 32 e 25 s para as amostras A, B, C e D, respectivamente, em 673K.

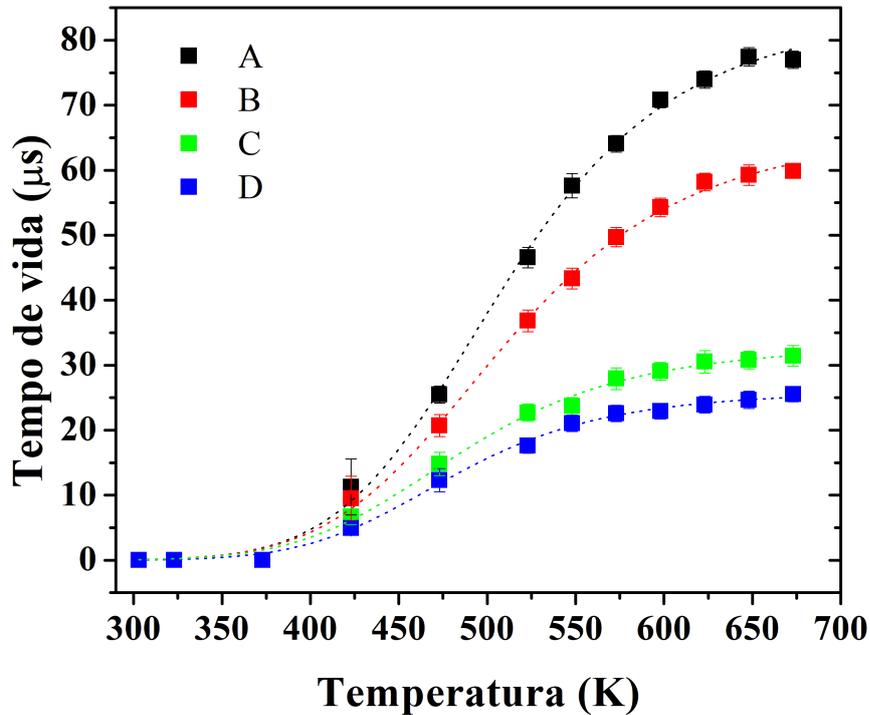


Figura 17: Tempo de vida da emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do íon de Nd^{3+} em função da temperatura para as amostras A, B, C e D. As linhas pontilhadas são para guiar os olhos. A (0.5 Nd), B (1.0 Nd), C (5.0 Nd) and D (10.0 Nd).

Como esperado, o tempo de vida diminui com o aumento da concentração de Nd^{3+} [43] e este comportamento permanece o mesmo na faixa de temperatura estudada. Como já discutido, a energia térmica transferida dos defeitos intrínsecos dos NCs de TiO_2 no estado ${}^4F_{3/2}$, seguida de uma emissão radiativa para o estado 4I_J , leva um aumento na intensidade da recombinação envolvendo os níveis ${}^4F_{3/2}$ e 4I_J , um aumento no tempo de decaimento, e no decréscimo da emissão radiativa envolvendo o íon Nd^{3+} e os sítios de defeitos do NCs. Por isso, a baixa emissão inicialmente no espectro de emissão referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, seguido por um aumento com a temperatura (Figura 12(a)) e o comportamento semelhante do tempo de vida (Figura 17) ocorre devido a competição entre a emissão dos níveis de defeitos com a emissão radiativa dos íons Nd^{3+} , como é relatado para a emissão em filmes finos de TiO_2 dopados com Nd [44]. Para temperaturas maiores, a energia térmica é suficiente para liberar

os elétrons presos nos defeitos dos NCs de TiO_2 fazendo com que a emissão dos íons de Nd^{3+} prevaleça. Como resultado a intensidade da PL aumenta assim como o valor do tempo de vida.

4.2 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS NCs DE TiO₂ DOPADOS COM ÍONS DE Nd³⁺

Neste capítulo será apresentado o estudo do efeito do tratamento térmico na estrutura e emissão de nanocristais de TiO₂ dopados com o íon Nd³⁺. Para isso, serão apresentados os resultados experimentais de espectros Raman, medidas de fotoluminescência (PL) e tempo de vida da fotoluminescência.

4.2.1 Espectros Raman

A Figura 18 apresenta os espectros Raman da amostra A sem banho térmico (SBT) e para os tratamentos térmicos BT1(500 °C), BT2 (750 °C), BT3 (1000 °C). Como pode ser visto na Figura 18, houve uma grande diferença no perfil dos modos vibracionais de todas as amostras conforme o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorreu. No espectro com BT1, a região com maior diferença foi entre 100 e 200 cm⁻¹, em que ocorre o estreitamento da banda, indicando um maior grau de cristalinidade no material. Além disso, como foi explicado para a Figura 11(b), na região entre 100 e 200 cm⁻¹ o modo em 144 cm⁻¹ é referente a fase anatase, e o que pode ser observado é que durante o BT1 este modo é o predominante e mais intenso. Esse mesmo comportamento foi observado para todas as concentrações de Nd.

A Figura 18 também mostra os espectros após os banhos térmicos BT2 e BT3 e como pode ser visto, houve uma grande mudança com o surgimento de novos modos entre 50 e 800 cm⁻¹ quando comparado ao espectro SBT. Esses novos modos são devidos a mistura das fases anatase, brokita e rutila. Os NCs de TiO₂ na fase anatase apresenta modos Raman com picos em torno de 144, 197, 399, 513, 519 e 639 cm⁻¹, enquanto na fase rutila apresenta modos em torno de 144, 239, 448 e 612 cm⁻¹. Já na fase brokita são diversos modos presentes dentre eles os que aparecem no espectro Raman são 125, 133, 155, 172, 194, 213, 247, 254, 287, 329, 366, 395, 412, 425, 460, 492, 501, 545, 583, 618, 636 cm⁻¹. Esses valores foram obtidos da referência [8].

Como é observada, a fase brokita é mais desorganizada que as fases anatase e rutila, devido ao grande número de modos vibracionais, o que torna difícil analisar o seu espectro Raman em função dos tratamentos térmicos. De forma simplificada, costuma-se observar o comportamento de alguns picos característicos de cada fase, que são 197, 443 e 516 cm⁻¹ que aparecem somente para a fase brokita, rutila e anatase, respectivamente [8]. No entanto, esses

valores podem ter uma pequena variação a depender da matriz.

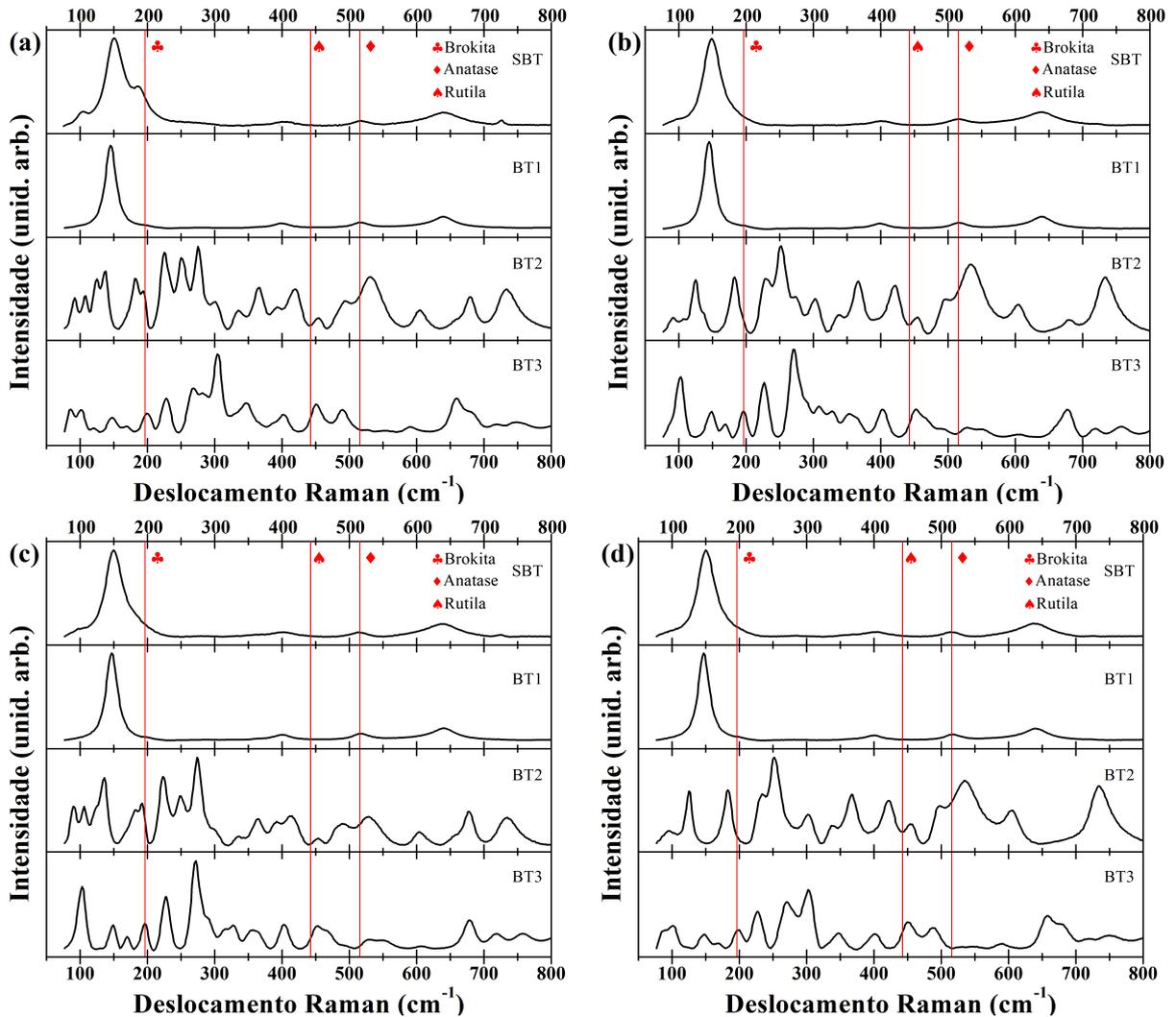


Figura 18: Espectros Raman das amostras sem tratamento térmico (SBT) e com tratamentos térmicos BT1 (500°C), BT2 (750°C) e BT3 (1000°C), por 1 hora. As linhas na vertical representam os picos dos modos vibracionais associados as fases específicas da brokita, rutila e anatase em torno de 197, 443 e 516 cm^{-1} respectivamente, obtidos da referência [8]. (a) Amostra A, (b) Amostra B, (c) Amostra C e (d) Amostra D.

Em todas as amostras da Figura 18, há uma coexistência de dois ou mais fases cristalinas de TiO_2 principalmente após os banhos térmicos BT2 e BT3. Utilizando os modos específicos das fases polimórficas do TiO_2 , é possível estimar a quantidade de cada fase cristalina presente nas amostras, de acordo com as seguintes equações [45]:

$$A\% = \frac{I_A}{I_A + I_B + I_C} \quad (4.1)$$

$$B\% = \frac{I_B}{I_A + I_B + I_C} \quad (4.2)$$

$$C\% = \frac{I_C}{I_A + I_B + I_C} \quad (4.3)$$

onde A%, B% e R% são as porcentagens das fases da anatase, brokita e rutila, respectivamente, e I_A , I_B e I_R são as intensidades dos modos específicos de cada fase obtidos nos espectros Raman da Figura 18 para cada concentração de Nd e diferentes banhos térmicos. As quantidade percentual de cada uma das fases dos NCs de TiO_2 com diferentes concentrações de Nd^{3+} estão apresentadas na Figura 19.

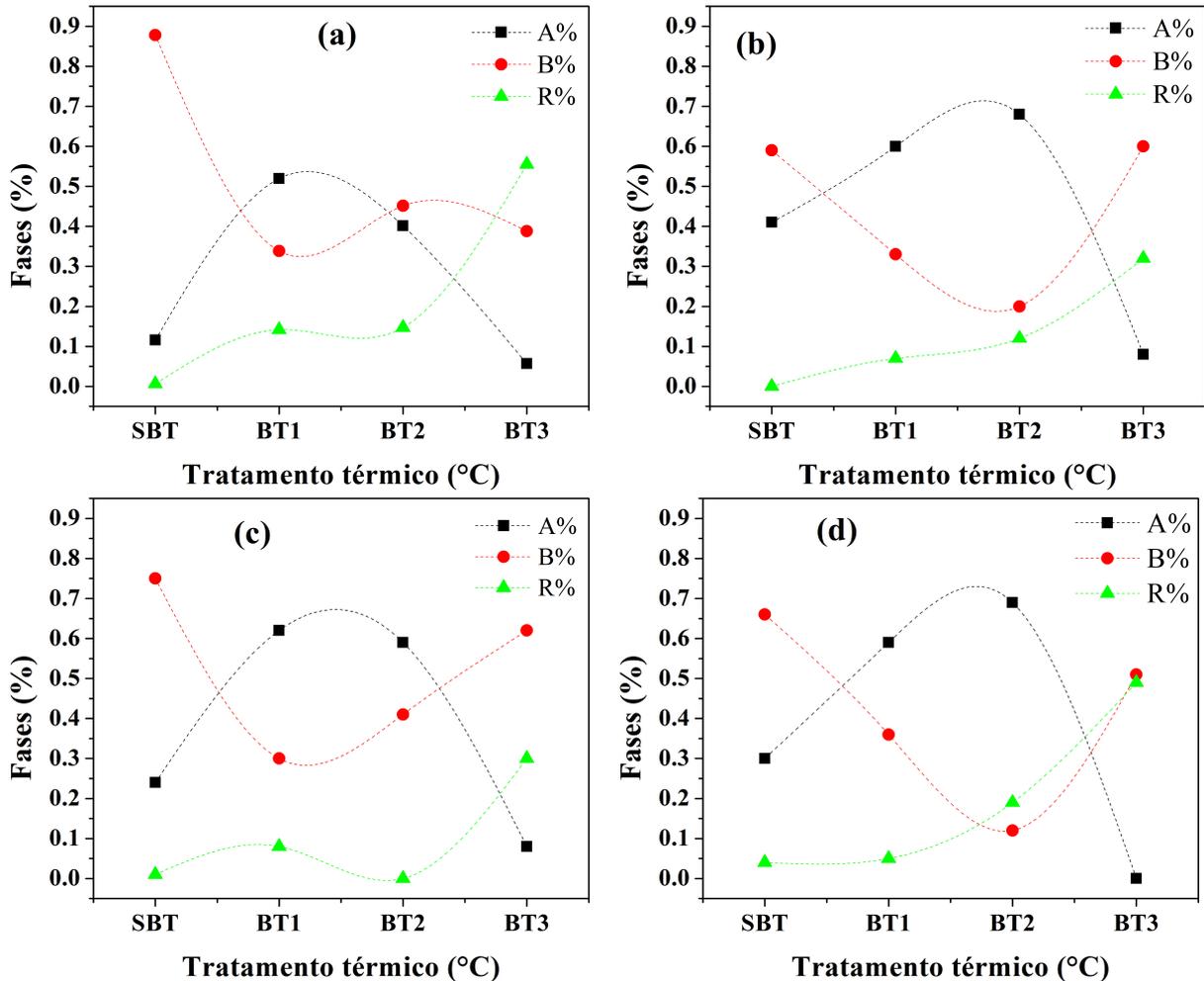


Figura 19: Percentual das fases anatase, brokita e rutila em função do tratamento térmico para os NCs de TiO_2 dopados com diferentes concentrações de íons de Nd^{3+} : (a) amostra A (0,5 peso%), (b) amostra B (1,0 peso%), (c) amostra C (5,0 peso%) e (d) amostra D (10,0 peso%).

Como pode ser visto na Figura 19(a), a amostra A apresenta aproximadamente 90% de fase brokita, com 10% de fase anatase e praticamente 0% da fase rutila, para o caso SBT. Com os tratamentos térmicos BT1, BT2 e BT3 nessa amostra, obtêm que a fase brokita decresce e fica constante em torno de 40%, enquanto a fase rutila (a fase termodinamicamente estável) aumenta saindo de 0% para quase 60% para o BT3. A fase anatase apresenta um comporta-

mento diferente, sendo máxima no BT1 e depois decresce, sendo a fase menos presente para o tratamento térmico BT3.

O acréscimo da concentração de íons de neodímio na matriz de NCs de TiO_2 induz um aumento percentual na fase rutila em todas as amostras, sendo a fase predominante na amostra A no tratamento térmico BT3. Já a fase anatase neste material, é predominante na região de temperatura entre os banhos térmicos BT1 e BT2, como é mostrada na Figura 19. Também, o aumento de íons Nd^{3+} na matriz, faz com que a fase brokita varia bastante no regime de tratamento térmico estudado, apresentando um comportamento aparentemente inverso ao da fase anatase. Além disso, para o caso BT3, a fase brokita é a maior (exceção da amostra A) indicando que nesta temperatura de tratamento térmico a estrutura do material se torna mais desorganizada, o que é característica da fase brokita.

De maneira geral, as três fases estão presentes em todas as amostras, sendo as fases anatase e brokita predominantes até a temperatura do BT2. No entanto, novos estudos devem ser feitos utilizando difração de raios-X nestas amostras para diferentes tratamentos térmicos a fim de verificar essa variação nas fases cristalinas do TiO_2 .

4.2.2 Espectros de fotoluminescência e tempo de vida

A Figura 20(a) mostra o espectro de emissão normalizado do íon Nd na amostra A entre 850 e 1000 nm para diferentes tratamentos térmicos BT1(500 °C), BT2(750 °C) e BT3(1000 °C). Nessa faixa é possível observar a transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ uma das principais emissões desse íon. Como é mostrado na Figura 12, o sistema de detecção utilizado permite obter emissões abaixo de 850 nm, no entanto, como a transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ é a mais intensa dentre elas, foi escolhido analisar somente o comportamento com os tratamentos térmicos dessa emissão. A medida que a temperatura do tratamento térmico é aumentada, é observado mudanças no perfil de emissão da amostra A. Nessa amostra, a concentração de íon é relativamente baixa (0,5peso%), o que indica baixa interação entre os íons, sendo então, o principal fator a temperatura do tratamento térmico que muda a estrutura e conseqüentemente o meio em torno dos íons de Nd^{3+} . Essa mudança de estrutura foi mostrada nos resultados dos espectros Raman da Figura 18 e como pode ser visto na análise da Figura 19, essas mudanças alteram a porcentagem das fases polimórficas (anatase, brokita e rutila) do TiO_2 . O que se observa na Figura 18(b) é que no caso SBT, BT1 e BT3 o perfil das emissões é largo e sem picos bem definidos como ocorrem no caso dos cristais. Esse comportamento da emissão é característico de íons dopantes imersos

em uma região que os átomos não estão bem ordenados, ou seja, estrutura desorganizada. No entanto, no caso BT2 o perfil da emissão muda totalmente e cinco picos bem definidos surgem em torno de 863, 876, 884, 898 e 931 nm. Esse resultado mostra que o meio em torno dos íons de Nd^{3+} se tornou mais ordenado durante o tratamento térmico BT2, fazendo com que as componentes starks da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ apareçam. Como a fase cristalina que predomina nesta amostra no caso BT2 é a anatase, por ela ser uma estrutura mais organizada, explica o efeito gerado no espectro de emissão observado para amostra A na Figura 20(a). De maneira geral, o mesmo comportamento foi notado para as outras concentrações de Nd e como critério de comparação a Figura 20(b) mostra o resultado para a amostra D que possui 10 peso% de Nd^{3+} .

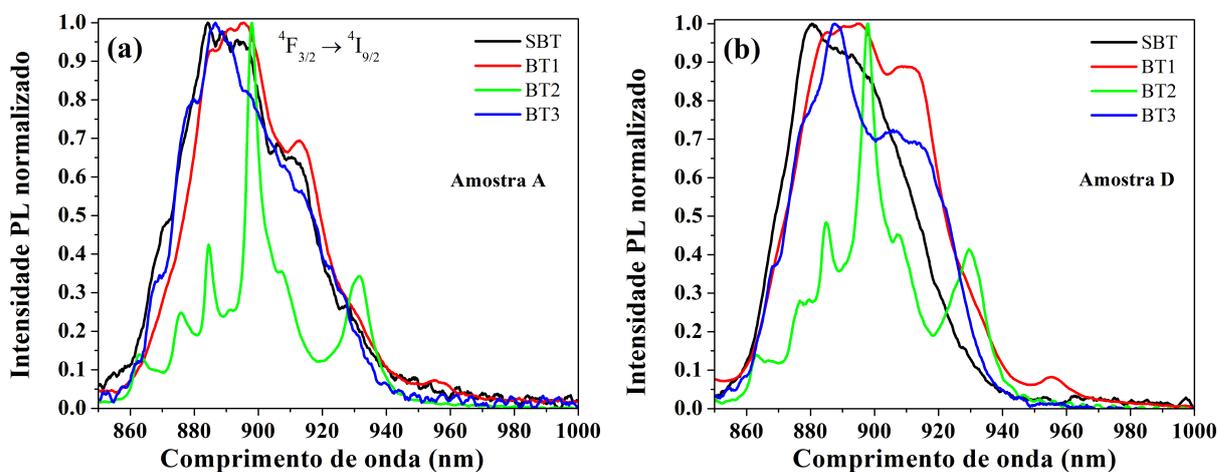


Figura 20: Espectro de fotoluminescência normalizado da transição eletrônica ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ com banda centrada em torno de 890 nm em função do tratamento térmico para: (a) Amostra A (0,5 peso%) e (b) amostra D (10,0 peso%).

Outra informação que podemos obter a respeito da luminescência do material é por meio do comportamento do tempo de vida do estado metaestável do íon de Nd^{3+} dentro da matriz de NCs de TiO_2 . A Figura 21 relaciona o tempo de vida das amostras obtido a temperatura ambiente para as amostras com diferentes tratamentos térmicos BT1, BT2 e BT3. De maneira geral é observado que o aumento da temperatura de tratamento térmico faz com que o tempo de vida em todas as amostras aumente, apresentando maior valor no caso BT2, justamente a temperatura de tratamento térmico que os espectros de emissão da Figura 20 apresentaram comportamento diferente dos demais. Além disso, o comportamento do tempo de vida é similar ao crescimento percentual das fases anatase e rutila (ver Figura 19) nessas amostras. Isto sugere que exista uma relação entre o aumento da fase rutila e as mudanças na fase anatase com o comportamento do tempo vida.

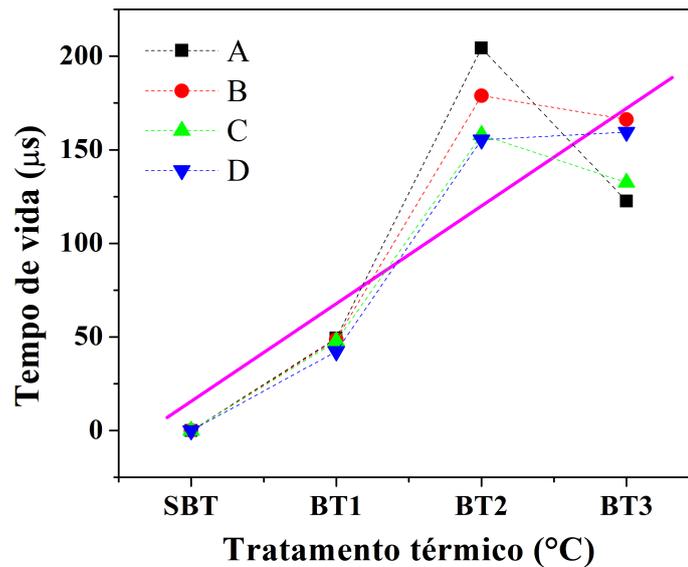


Figura 21: Tempo de vida em função do tratamento térmico para os NCs de TiO_2 com diferentes concentrações de Nd. As linhas pontilhadas são um guia para os olhos e a linha magenta indica um comportamento linear.

A Figura 22 mostra o tempo de vida da amostra A com diferentes tratamentos térmicos em função da temperatura no intervalo de 303 a 673 K. Esse resultado foi obtido seguindo o mesmo procedimento descrito para obter os dados da Figura 17 e os dados apresentados nesta figura estão representados aqui pela descrição SBT (sem banho térmico).

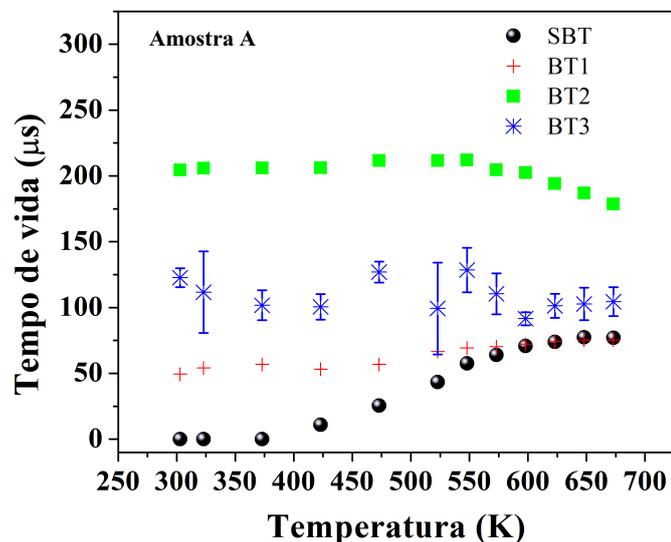


Figura 22: Tempo de vida em função do tratamento térmico para os NCs de TiO_2 com diferentes concentrações de Nd.

Como pode ser visto na Figura 22, o tempo de vida da amostra A no caso BT1 aumentou para a temperatura inicial comparado ao caso SBT e se igualou em torno de 570 K. Além disso, no caso BT1 o comportamento do tempo de vida é praticamente constante no intervalo de tem-

peratura estudado. Isso mostra que o tratamento térmico aumentou a cristalinidade resultando num maior valor de tempo de vida. Esse efeito é melhor observado para o caso BT2 em que o tempo de vida aumenta de 0 para 200 μ s, valor que se mantém constante até uns 550 K e depois começa a decrescer com a temperatura. Isso é esperado visto que o aumento da temperatura faz com que os níveis $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$ sejam populados termicamente dando origem as transições $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (810 nm) e $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (750 nm) como foi mostrado na Figura 3.

O valor do tempo de vida da amostra A para o caso BT3 foi bastante difícil de medir com o sistema de detecção utilizado, pois o sinal era relativamente baixo, por isso as barras de erros são visíveis comparados às outras amostras. Como é notado, o seu valor é praticamente constante, indicando que a emissão desta amostra depois do tratamento térmico BT3 sente pouca influência da temperatura no intervalo medido. Comportamento similar é observado para as outras concentrações de Nd.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho apresenta a caracterização e estudo das propriedades óticas de um material luminescente tendo como matriz hospedeira nanocristais de TiO_2 e íon dopante o Nd^{3+} com o objetivo de aplicação como marcadores biológicos.

A utilização dos íons de neodímio como dopante ocorreu pela vantagem dele possuir uma excitação e emissão na região do infravermelho próximo de 700 a 1300 nm. Essa faixa de comprimento de onda corresponde a janela ótica a qual o tecido biológico interfere minimamente na emissão, visto que absorve e espalha muito pouco.

A partir dos espectros de Raman foi observado que há uma mudança estrutural do TiO_2 e uma predominância da fase anatase em grande parte dos intervalos das temperaturas estudados. Fazendo uma análise do espectro de fotoluminescência em função da temperatura concluiu-se que em temperatura ambiente, abaixo de 400K, a luminescência é praticamente nula e isso se deve ao acréscimo do dopante Nd no material. Além disso, há um limiar de temperatura que marca o início do sinal da PL, o comportamento desse limiar muda conforme a concentração de Nd e seu valor aumenta de forma dependente com o grau de cristalização do TiO_2 . Os valores de tempo de vida seguiu o comportamento esperado em função da concentração de Nd^{3+} , no entanto, em função da temperatura ocorre um aumento em sua intensidade, já que a energia cedida pela alta temperatura é suficiente para "libertar" os elétrons aprisionados nos defeitos intrínsecos do material, logo seu tempo de vida aumenta.

Após os tratamentos térmicos dos materiais nas temperaturas de 500 °C, 750 °C e 1000 °C, os resultados da espectroscopia Raman mostraram que o tratamento influenciou e alterou na proporção das fases cristalinas da rutila, anatase e brokita dos NCs de TiO_2 . Essa mudança nas fases afetou diretamente nos resultados de emissão de modo que os espectros de emissão das amostras no tratamento em 750 °C foram aqueles que o perfil é de um material cristalino. Isso é dito, pois os espectros de emissão apresentam bandas definidas e estreitas.

Como perspectivas futuras a esse trabalho, pretende-se realizar estudos das propriedades luminescentes da matriz de NCs de TiO_2 dopadas com o európio. Isso é devido ao fato de que o európio possui uma emissão que é sensível a mudança do meio em torno do íon. Logo, a análise de mudanças de fase por meio do espectro de fotoluminescência é melhor percebida na utilização do európio.

Vale salientar que os resultados apresentados anteriormente foram publicados na revista

Jornal of Luminescente, com impacto de 3.599 (2021- 2022), como podemos ver na Figura 23.



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin



Nd³⁺-doped TiO₂ nanocrystals: Structural changes, excited-state dynamics, and luminescence defects

Jhenifer N.L. Lopes^a, José C.S. Filho^{a,*}, Djalmir N. Messias^a, Viviane Pilla^a, Noelio O. Dantas^b, Anielle C.A. Silva^b, Acácio A. Andrade^{a,*}

^a Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil
^b Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais (LNMNF), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, CP 57480-000, Maceió, AL, Brazil



Figura 23: Artigo Publicado em 2021.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JAQUE, D. et al. Nanoparticles for photothermal therapies. *nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 16, p. 9494–9530, 2014.
- [2] ZHU, H. et al. Highly efficient continuous-wave nd: Yag ceramic lasers at 946 nm. *Laser Physics Letters*, IOP Publishing, v. 10, n. 7, p. 075802, 2013.
- [3] CORREIA, E. de S.; DANTAS, J. de M.; ANDRADE, J. E. de. Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de ensino médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. *Scientia Plena*, v. 13, n. 1, 2017.
- [4] PAN, X. et al. Defective tio 2 with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 9, p. 3601–3614, 2013.
- [5] ZIENTAL, D. et al. Titanium dioxide nanoparticles: prospects and applications in medicine. *Nanomaterials*, MDPI, v. 10, n. 2, p. 387, 2020.
- [6] SILVA, W. et al. Nd³⁺ doped tio₂ nanocrystals as self-referenced optical nanothermometer operating within the biological windows. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 317, p. 112445, 2021.
- [7] TOBALDI, D. et al. Influence of sol counter-ions on the visible light induced photocatalytic behaviour of tio 2 nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 7, p. 2134–2146, 2014.
- [8] BUARQUE, J. M. et al. SiO₂-tio₂ doped with er³⁺/yb³⁺/eu³⁺ photoluminescent material: A spectroscopy and structural study about potential application for improvement of the efficiency on solar cells. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 107, p. 295–307, 2018.
- [9] GRUMEZESCU, A. *Nanobiomaterials in hard tissue engineering: applications of nanobiomaterials*. [S.l.]: William Andrew, 2016.
- [10] LOPES, J. N. et al. Nd³⁺-doped tio₂ nanocrystals: Structural changes, excited-state dynamics, and luminescence defects. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 240, p. 118461, 2021.

- [11] OLIVEIRA, L. R. et al. Thermophysical properties of TiO_2 -pva/water nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier, v. 115, p. 795–808, 2017.
- [12] PEREIRA, É. A. Estudo do desempenho de filmes de TiO_2 como aceptor de elétrons e obtenção de fases puras de nanopartículas de TiO_2 : anatase e rutila, sintetizado por uma nova rota química. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2014.
- [13] RICCI, A. et al. On the possibility of a new multiband heterostructure at the atomic limit made of alternate CuO_2 and FeAs superconducting layers. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 23, n. 5, p. 052003, 2010.
- [14] SILVA, J. Geração e controle das cores-luz primárias em materiais vítreos dopados com tríades de lantanídeos, diss. *Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciências, UFPE*, 1997.
- [15] KODAIRA, C. et al. Luminescence and energy transfer of the europium (iii) tungstate obtained via the pechini method. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 101, n. 1-2, p. 11–21, 2003.
- [16] PAGANINI, P. P. *Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes*. Tese (Doutorado) — Dissertação]. São Paulo: Instituto de Pesos e Medidas, 2007.
- [17] SILVA, H. *Complexos luminescentes de európio trivalente imobilizados em vermiculitas modificadas com 1-Metil-Imidazol*. 2012. 154f. Tese (Doutorado) — Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.
- [18] LEE, J. Química inorgânica não tão concisa. 5ª. São Paulo: Edgard, 2003.
- [19] MEEK, T. L.; ALLEN, L. C. Configuration irregularities: deviations from the Madelung rule and inversion of orbital energy levels. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 362, n. 5-6, p. 362–364, 2002.
- [20] WALSH, B. M. Judd-ofelt theory: principles and practices. In: *Advances in spectroscopy for lasers and sensing*. [S.l.]: Springer, 2006. p. 403–433.

- [21] TROTOCHAUD, L.; BOETTCHER, S. W. Synthesis of rutile-phase $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ solid-solution and $(\text{SnO}_2)_x/(\text{TiO}_2)_{1-x}$ core/shell nanoparticles with tunable lattice constants and controlled morphologies. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 23, n. 22, p. 4920–4930, 2011.
- [22] WINNISCHOFER, H. et al. Simulação monte carlo no ensino de luminescência e cinética de decaimento de estados excitados. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 33, p. 225–228, 2010.
- [23] RAMAMURTHY, N.; KANNAN, S. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of a plant (*Calotropis gigantea* Linn) from an industrial village, Cuddalore Dt, Tamilnadu, India. *Romanian journal of Biophysics*, v. 17, n. 4, p. 269–276, 2007.
- [24] KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1996.
- [25] OLIVEIRA, L. R. et al. Thermophysical properties of TiO_2 -PVA/water nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier, v. 115, p. 795–808, 2017.
- [26] REIS, É. de M. et al. Evaluation of titanium dioxide nanocrystal-induced genotoxicity by the cytokinesis-block micronucleus assay and the *Drosophila* wing spot test. *Food and Chemical Toxicology*, Elsevier, v. 96, p. 309–319, 2016.
- [27] DAUDE, N.; GOUT, C.; JOUANIN, C. Electronic band structure of titanium dioxide. *Physical Review B*, APS, v. 15, n. 6, p. 3229, 1977.
- [28] KUMAR, K.-N. P. Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites. *Scripta Metallurgica et Materialia*, Pergamon, v. 32, n. 6, p. 873–877, 1995.
- [29] KOČÍ, K. et al. Nd/ TiO_2 anatase-brookite photocatalysts for photocatalytic decomposition of methanol. *Frontiers in Chemistry*, Frontiers Media SA, v. 6, p. 44, 2018.
- [30] SINGH, S. et al. Hydrothermal synthesized Nd-doped TiO_2 with anatase and brookite phases as highly improved photoanode for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy*, Elsevier, v. 208, p. 173–181, 2020.
- [31] HIRANO, M. et al. Direct formation of iron (iii)-doped titanium oxide (anatase) by thermal hydrolysis and its structural property. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 87, n. 1, p. 35–41, 2004.

- [32] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, Elsevier, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, 2003.
- [33] ISSLER, S. L.; TORARDI, C. C. Solid state chemistry and luminescence of x-ray phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 229, n. 1, p. 54–65, 1995.
- [34] CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, Elsevier, v. 32, n. 1-2, p. 33–177, 2004.
- [35] HUMANS, I. W. G. on the Evaluation of Carcinogenic Risks to et al. Iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. ingested nitrate and nitrite, and cyanobacterial peptide toxins. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, Various, v. 94, p. v, 2010.
- [36] MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 26, p. 855–862, 2003.
- [37] CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 21, p. 300–311, 1998.
- [38] HOLZWARATH, U.; GIBSON, N. The scherrer equation versus the 'debye-scherrer equation'. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 9, p. 534–534, 2011.
- [39] HU, W. et al. High-quality brookite tio₂ flowers: synthesis, characterization, and dielectric performance. *Crystal Growth and Design*, ACS Publications, v. 9, n. 8, p. 3676–3682, 2009.
- [40] PAL, M. et al. Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of tio₂: Eu nanophosphors. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 7, n. 1, p. 1–12, 2012.
- [41] SHI, X. et al. Enhanced interfacial binding and electron extraction using boron-doped tio₂ for highly efficient hysteresis-free perovskite solar cells. *Advanced Science*, Wiley Online Library, v. 6, n. 21, p. 1901213, 2019.
- [42] TRUJILLO-NAVARRETE, B. et al. Effect of nd³⁺ doping on structure, microstructure, lattice distortion and electronic properties of tio₂ nanoparticles. *Journal of Rare Earths*, Elsevier, v. 35, n. 3, p. 259–270, 2017.

- [43] SOBCZYK, M. Temperature-dependent luminescence and temperature-stimulated nir-to-vis up-conversion in Nd^{3+} -doped $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO-TeO}_2$ glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 119, p. 128–136, 2013.
- [44] KIISK, V. et al. Oxygen-sensitive photoluminescence of rare earth ions in TiO_2 thin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 123, n. 29, p. 17908–17914, 2019.
- [45] ZANATTA, A. R. A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase phases of TiO_2 . *AIP Advances*, AIP Publishing LLC/AIP Publishing, v. 7, n. 7, p. 075201, 2017.