

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

*Termometria óptica e conversão de
energia em partículas de TiO_2 dopadas com
íons TR^{3+} obtidas pelo método sol-gel.*

Jordy Angelo Carneiro

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari

Uberlândia-MG

2024

Jordy Angelo Carneiro*

*Termometria óptica e conversão de
energia em partículas de TiO₂ dopadas com
íons TR³⁺ obtidas pelo método sol-gel.*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari

***Bolsista CAPES**

Uberlândia-MG

2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

C289
2024

Carneiro, Jordy Angelo, 1993-
Termometria óptica e conversão de energia em
partículas de TiO₂ dopadas com íons TR³⁺ obtidas pelo
método sol-gel. [recurso eletrônico] / Jordy Angelo
Carneiro. - 2024.

Orientador: Jefferson Luis Ferrari.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.516>
Inclui bibliografia.

1. Química. I. Ferrari, Jefferson Luis, 1980-,
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-
graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 396, PPGQUI				
Data:	Dezessete de julho de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	14:30h	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula do Discente:	12222QMI002				
Nome do Discente:	Jordy Angelo Carneiro				
Título do Trabalho:	Termometria óptica e conversão de energia em partículas de TiO ₂ dopada com íons TR ³⁺ obtidas pelo método sol-gel.				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do estado sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Materiais contendo terras raras para aplicação em nanobiofotônica e/ou células solares.				
<u>ODS</u>	ODS 7 - Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos				

Reuniu-se, presencial, no Auditório do PPGQUI, Bloco 5I, e por webconferência, pelo [link](https://meet.google.com/imd-zwow-uvm): <https://meet.google.com/imd-zwow-uvm>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: **Renata Galvão de Lima**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Flavia Cavalieri Machado**, da Universidade Federal de Juiz de Fora; e **Jefferson Luis Ferrari**, orientador(a) da candidato(a).

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, **Dr. Jefferson Luis Ferrari**, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(à) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

“A felicidade pode ser encontrada mesmo nas horas mais difíceis, se você lembrar de acender a luz.”

Alvo Dumbledore- Harry Potter e o prisioneiro de Azkaban.

“É hora de recomeçar tudo de novo, sem ilusão e sem pressa, mas com a teimosia de um inseto que busca um caminho no terremoto.”

Carlos Drummond de Andrade, 1968

*À Deus.
Aos meus pais Osmar e Maria. E a
todos aqueles que de alguma forma
contribuíram para a realização desse
trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força, serenidade, sabedoria, discernimento e saúde para realização deste trabalho.

Aos meus pais Osmar e Maria por todo esforço, amor, carinho, apoio incondicional, por serem meu pilar e motivação para que eu chegasse até aqui.

Ao prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari pela oportunidade, orientação, apoio e ensinamentos científicos e de vida.

Ao prof. Dr. Márcio Goés pelas medidas de DRX e refinamento de Rietveld.

As prof.^a Dr.^a Renata Galvão de Lima e Prof.^a Dr.^a Flávia Cavalieri Machado pelo aceite de compor a banca de defesa da dissertação de mestrado. Ao Dr. Murillo Néia pela participação da banca de qualificação. Agradeço pelas contribuições para finalizar esse trabalho.

Ao prof. Dr. Acácio Andrade e ao seu aluno Nilmar Camilo pelas medidas de luminescência e tempo de vida.

Aos técnicos do IQ-UFU e INFIS-UFU: Carol, Magayver, Roni e Guilherme pela disponibilidade.

Aos meus colegas do laboratório DeMITer.

Aos colegas de pós-graduação do grupo GQMIN.

Aos amigos Carlos Eduardo, Rebecca, Jonathan, José Henrique, Rafael, Matheus, Juliana, Cristofer, Keila, Leny, Rosa.

As secretarias da pós-graduação em química Zeila, Mayta, por estarem sempre disponíveis a ajudar.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE TABELAS

TABELA 4. 1- Índices de qualidade de refinamento de Rietveld para os materiais de TiO ₂ dopados com íons TR ³⁺ após tratamento térmico à 700 °C/8h. -----	30
TABELA 4. 2- Unidades de parâmetros de célula para as fases do TiO ₂ . -----	31
TABELA 4. 1- Microestrutura (microdeformação e tamanho de cristalito) e forma cristalina para as fases de TiO ₂ . -----	31
TABELA 4.4- Sensibilidade térmica para diferentes materiais nanoparticulados dopados com íons TR ³⁺ usados para sensor térmico via FIR. -----	59

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1-** Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) para a agenda 2030. -----14
- FIGURA 1.2-** Princípio de funcionamento de células solares convencionais. -----16
- FIGURA 1.3.** Fases cristalinas do TiO₂. (A) Anatase, (B) Rutilo e (C) Bruquita. -----17
- FIGURA 1.4.** Diagrama de orbital molecular do TiO₂ (a) níveis atômicos, (b) divisão do campo cristalino em níveis e (c) orbitais moleculares formados. As linhas sólidas em vermelho e tracejadas em preto representam contribuições grandes e pequenas, respectivamente. -----18
- FIGURA 1.5.** Principais parâmetros de luminescência utilizados em nanotermometria. Em “azul” parâmetros antes da influência da temperatura e em “vermelho” parâmetros após indução da temperatura. -----21
- FIGURA 3.1-** Rota sintética para obtenção dos materiais a base de TiO₂ puro e dopado com íons TR³⁺ pelo método sol-gel. -----28
- FIGURA 4.1-** Difratogramas de Raios X e refinamento de Rietveld dos para os materiais TiO₂ (A), TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_x (x= **B-** 0%; **C-** 0,1%; **D-** 0,5%; **E-** 1,0%; **F-** 1,2%; **G-** 1,5%) sintetizados pelo método sol-gel e tratados á 700 °C/8h.-----29
- FIGURA 4.2-** Representação gráfica de tamanho de cristalito e microdeformação em função da concentração em mol% de Yb³⁺ pelo método Williamson-Hall para os materiais TiO₂ (A), TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_x (x= **B-** 0%; **C-** 0,1%; **D-** 0,5%; **E-** 1,0%; **F-** 1,2%; **G-** 1,5%), obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente à 700 °C/8h.-----34
- FIGURA 4.3-** Representação gráfica de tamanho de cristalito em função da concentração em mol% de Yb³⁺ pelo método Debye-Scherrer para os materiais obtidos de TiO₂ dopados com íons TR³⁺ pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h. -----37
- FIGURA 4.4-** Micrografias obtidas por MEV para os materiais obtidos de TiO₂ dopados com íons TR³⁺ pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h. (A) TiO₂, (B) TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%}, (C) TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{0,5%}, (D) TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{1,5%}. -----38

FIGURA 4.5- Micrografias obtidas por MET e estipulação de tamanho médio das partículas para as amostras obtidas de TiO₂ dopados com íons TR³⁺ pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h. (A) TiO₂, (B) TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%}, (C) TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{0,5%}, (D) TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{1,5%}. -----39

FIGURA 4.6- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ de acordo com a classificação de Brunauer, Deming e Teller. -----41

FIGURA 4.7- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os materiais obtidos de TiO₂ dopados com íons TR³⁺ pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h. (A) TiO₂, (B) TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{0,5%}, (C) TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{1,5%}. -----42

FIGURA 4.8- Espectros RAMAN dos materiais obtidos de para os materiais obtidos de TiO₂ e TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_x (x= 0%; 0,1%; 0,5%; 1,0%; 1,2%; 1,5%) pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h sob excitação em 532 nm. -----44

FIGURA 4.9- Espectros FT-IR dos materiais obtidos de TiO₂ dopados com íons TR³⁺ pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h.-----45

FIGURA 4.10- Espectros de reflectância difusa dos materiais obtidos de TiO₂ dopados com íons TR³⁺ pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h. -----46

FIGURA 4.11- Espectros de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para as amostras TiO₂ dopados com íons TR³⁺ pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h. -----47

FIGURA 4.12- Espectros de emissão para os materiais TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_x (x= **A-** 0%; **B-** 0,1%; **C-** 0,5%; **D-** 1,0%; **E-** 1,2%; **F-** 1,5%) pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h, excitados em 405nm. -----48

FIGURA 4.13- Diagrama em níveis de energia para as transições referentes ao íon Eu³⁺ e o registro da emissão vermelha característica da banda centrada em torno de 614 nm. -----51

FIGURA 4.14- Curvas exponenciais de tempo de vida do estado excitado da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os materiais obtidos de $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_x$ ($x=$ **A-** 0%; **B-** 0,1%; **C-** 0,5%; **D-** 1,0%; **E-** 1,2%; **F-** 1,5%) pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h, excitados em 405nm. -----52

FIGURA 4.15- Gráfico de tempo de vida do estado excitado da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ vs. Concentração em mol% de íon Yb^{3+} , para os materiais obtidos de $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_x$ ($x=$ **A-** 0%; **B-** 0,1%; **C-** 0,5%; **D-** 1,0%; **E-** 1,2%; **F-** 1,5%) pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h, excitados em 405 nm. -----53

FIGURA 4.16- Espectros de emissão dependentes da variação de temperatura (25 °C – 750°C) para os materiais $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_x$ ($x=$ **A-** 0%; **B-** 0,1%; **C-** 0,5%; **D-** 1,0%; **E-** 1,2%; **F-** 1,5%) obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h, excitados em 532 nm. -----54

FIGURA 4.17- Espectro de emissão com as áreas demarcadas para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (vermelho) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (azul), utilizado para o cálculo de razão de intensidade de luminescência (FIR) dos materiais obtidos de TiO_2 dopados com íons TR^{3+} pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h, excitados em 532 nm. -----57

FIGURA 4.18- 1/FIR vs. temperatura, para os materiais obtidos de $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_x$ ($x=$ **a-** 0%; **b-** 0,1%; **c-** 0,5%; **d-** 1,0%; **e-** 1,2%; **f-** 1,5%) pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h, excitados em 532 nm. -----58

FIGURA 4.19- Razão da intensidade de fluorescência -FIR (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/ {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) e sensibilidade relativa em função da temperatura para os materiais obtidos de $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_x$ ($x=$ **A-** 0%; **B-** 0,1%; **C-** 0,5%; **D-** 1,0%; **E-** 1,2%; **F-** 1,5%) pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h, excitados em 532 nm. -----60

RESUMO

Termometria óptica e conversão de energia em partículas de TiO₂ dopadas com íons TR³⁺ obtidas pelo método sol-gel.

Devido à busca por fontes alternativas de energia limpa, dentre elas, a energia fotovoltaica tem se destacado pela utilização da radiação solar como fonte de geração de energia elétrica. O dióxido de titânio, um semicondutor do tipo n, é amplamente estudado nesses sistemas. Para o desenvolvimento deste trabalho, o método sol-gel foi utilizado para obter materiais de TiO₂ dopados com 3 mol% de Eu³⁺, 0,04 mol% de Tb³⁺ e (0-1,5) mol% de íons Yb³⁺. Por difração de raios X foi possível identificar picos referentes às fases anatase e rutilo dos materiais. Os tamanhos de cristalito para os materiais dopados foram entre 10 e 15 nm. A fase rutilo do TiO₂ tem um band gap (BG) de 3,0 eV e uma fase anatase de 3,2 eV. Os BGs obtidos correspondem às fases TiO₂ sem alterações significativas após dopagem com íons TR³⁺. Os valores de vida (ms) foram registrados sob excitação a 405 nm e emissão a 615nm decorrentes da transição ⁵D₀ → ⁷F₂ do íon Eu³⁺. As curvas obtidas com um perfil monoexponencial indicam que os íons Eu³⁺ estão no mesmo sítio de simetria dentro da rede hospedeira TiO₂. Com a dopagem de 0,1% em mol de Yb³⁺ na matriz de TiO₂ e tratamento térmico a 700 °C apresentou melhores resultados em tamanho de cristalito e luminescência, sendo, portanto, o material promissor para conversão de energia. O material TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{0,5%} apresentou características termométricas comparáveis a literatura, destaca-se a propriedade de luminescência reversível.

Palavras-chave: transferência de energia; TiO₂; sol-gel; luminescência; terras raras.

ABSTRACT***Optical thermometry and energy conversion in TiO₂ particles doped with RE³⁺ ions obtained by the sol-gel method.***

Due to the search for alternative clean energy sources, among them, photovoltaic energy has stood out due to the use of solar radiation as a source for generating electricity. Titanium dioxide, an n-type semiconductor, is widely studied in these systems. For the development of this work, the sol-gel method was used to obtain TiO₂ materials doped with 3% Eu³⁺, 0.04% Tb³⁺ and (0-1.5) % Yb³⁺ ions. By x-ray diffraction it was possible to identify peaks referring to the anatase and rutile phases of the materials. The crystallite sizes for the doped materials were between 10 and 15 nm. The rutile phase of TiO₂ has a band gap (BG) of 3.0 eV and an anatase phase of 3.2 eV. The BGs obtained correspond to the TiO₂ phases without significant changes after doping with RE³⁺ ions. The lifetime values (ms) were recorded under excitation at 405nm and emission at 615 nm arising from the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition of the Eu³⁺ ion. The curves obtained with a monoexponentially profile indicate that the Eu³⁺ ions are in the same symmetry site within the TiO₂ host lattice. With the doping of 0.1 mol% in mole of Yb³⁺ in the TiO₂ matrix and heat treatment at 700°C it presented better results in crystallite size and luminescence, being, therefore, the promising material for energy conversion. The TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0.04%} Yb_{0.5%} material presented thermometric characteristics comparable to the literature, highlighting the reversible luminescence property.

Keywords: energy transfer; TiO₂; sol-gel; luminescence; rare earths.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1.1. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).	14
1.2. Células Solares: Fonte de energia sustentável e alternativa.	15
1.3. Matriz de TiO ₂	17
1.4. Nanotermometria de luminescência.	20
2- Objetivos:	23
3-PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1- Materiais e Instrumentação	24
3.1.1- Solventes e Reagentes	24
3.2- Equipamentos e Técnicas Experimentais.....	24
3.2-1. Difratomia de Raios X.	24
3.2-2. Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET). 25	
3.2-3. Analisador de área superficial e porosidade (ASAP).....	25
3.2-4. Espectroscopia de espalhamento RAMAN	26
3.2-5. Espectroscopia de absorção FT-IR.....	26
3.2-6. Espectroscopia por reflectância difusa.....	26
3.2-7. Espectroscopia de fotoluminescência.....	26
3.2-8. Termometria óptica	27
3.3- Síntese dos materiais de TiO ₂ dopados com íons TR ³⁺	27
3.3-1. Preparo das soluções etanólicas dos íons TR ³⁺	27
3.3-2. Síntese dos materiais de TiO ₂ pelo método sol-gel.....	27
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1- CARACTERIZAÇÕES.....	28
4.1.1- Caracterização por difração de raios x	29
4.1.2- Microscopias Eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET) 38	
4.1.3- Analisador de área superficial e porosidade (ASAP).....	40

4.1.4-	Espectroscopia de espalhamento RAMAN	43
4.1.5-	Espectroscopia de absorção FT-IR.....	45
4.1.6-	Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis.....	46
4.1.7-	Espectroscopia de fotoluminescência.....	48
4.1.8-	Espectroscopia de fotoluminescência- Termometria óptica.....	54
CONCLUSÕES		62
REFERÊNCIAS.....		64

INTRODUÇÃO

1.1. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).

Os materiais baseados em óxidos, muitos deles com propriedades semicondutoras atuam na pesquisa e avanço científico como constituintes dos eletrodos em sistemas fotovoltaicos. Dentre os óxidos largamente estudados, destaca-se o TiO₂. As aplicações desse material óxido são vastas e cumprem 11 dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU), **Figura 1.1**, que busca orientar e garantir o bem-estar da humanidade, ambiente, fauna e flora para as futuras gerações e a contemporânea. Os objetivos podem ser compreendidos de acordo com as aplicações e contemplam as ODS's: ODS 3 (saúde e bem-estar), ODS 6 (água limpa e saneamento), ODS 7 (energia acessível e limpa), ODS 8 (emprego digno e crescimento econômico), ODS 9 (indústria, inovação e infraestrutura), ODS 11 (cidades e comunidades sustentáveis) e ODS 12 (consumo e produção responsáveis), ODS 13 (combate às alterações climáticas), ODS 14 (vida debaixo d'água), ODS 15 (vida sobre a terra), ODS 17 (parcerias em prol das metas).

FIGURA 1.1- Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) para a agenda 2030.



1.2. Células Solares: Fonte de energia sustentável e alternativa.

Em um período histórico de mudanças climáticas aceleradas surgem desafios ambientais que instigam a busca de novas fontes de energias sustentáveis e renováveis. Dentre as inúmeras fontes alternativas, a energia solar se destaca como a mais promissora solução para abastecer as crescentes demandas energéticas globais e contribui para a redução de emissão de gases de efeito estufa.(SHAKER et al., 2024)

As mudanças de temperatura ao longo do globo terrestre também podem influenciar no desempenho de células solares, a influência dos efeitos térmicos nos dispositivos fotovoltaicos tem sido estudada para as células solares convencionais de silício.(CHANCHANGI et al., 2023)

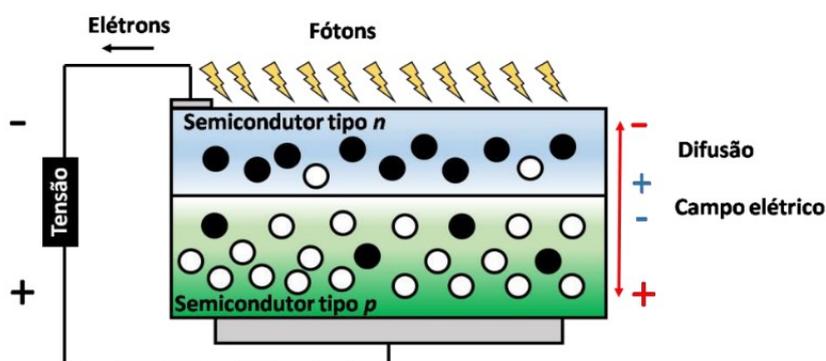
Ainda que os esforços para o desenvolvimento das tecnologias fotovoltaicas emergentes são de grande valia para a busca de maiores eficiências de conversão de energia solar em energia elétrica, um aspecto crítico que muitas vezes negligenciado é o estudo do impacto dos efeitos térmicos na eficiência da célula solar. O fornecimento inesgotável de luz solar oferece uma solução promissora para as nossas necessidades energéticas, aproveitando um recurso limpo e renovável que pode reduzir a dependência da humanidade por combustíveis fósseis.(KUŞKAYA et al., 2023; SHAKER et al., 2024)

As células solares são encontradas comercialmente e em diferentes fases de desenvolvimento. Os dispositivos fotovoltaicos comercialmente disponíveis partem de sistemas cristalinos ou policristalinos a base de silício e filmes finos inorgânicos. A pesquisa em sistemas mais eficientes tem levado o surgimento de tecnologias emergentes que ainda não tem um apelo comercial, mas são candidatos promissores na maior eficiência da conversão da radiação solar em energia elétrica, tais como GaAs, concentradores de luz, células solares sensibilizadas por corante e células solares de filmes finos orgânicas.(CARVALHO; CALVETE, 2010)

O princípio de funcionamento de células solares baseia-se no efeito fotovoltaico, **Figura 1.2**, quando um material semicondutor é excitado por fótons há surgimento de uma tensão elétrica. Neste processo, a exposição aos fótons numa junção p-n, ocorrerá a geração de pares elétron-buraco. Quando o campo elétrico for diferente de zero e na ocorrência na região fotoinduzida, as cargas serão aceleradas, criando uma corrente através da junção dos semicondutores. O efeito fotovoltaico é a diferença de potencial originada pelo deslocamento de cargas.(VITORETI et al., 2017)

FIGURA 1. 2- Princípio de funcionamento de células solares convencionais.

Fonte:(VITORETI et al., 2017)



A eficiência dessas células é um parâmetro fundamental que determina a conversão da luz solar em energia elétrica. A eficiência da célula solar é definida como a razão da saída de energia elétrica para a entrada de energia solar e é tipicamente expressa em porcentagem. A máxima eficiência impacta diretamente no custo-benefício da geração de energia elétrica, a alta eficiência implica maior conversão e reduzindo o número de células e da área das placas necessárias para gerar uma quantidade determinada de energia. Tal progresso, por sua vez, leva a um menor custo de instalação e manutenção dos dispositivos solares. A busca pelo entendimento dos efeitos térmicos nessa tecnologia é crucial para o avanço da eficiência e confiabilidade de sistemas conversores de energia solar.(DUBEY; SARVAIYA; SESHADRI, 2013; MAHJABEEN; BETAR, 2023)

Tais dispositivos contêm componentes que exibem intrínsecas conexões com variações de temperatura, impactando significativamente seu desempenho. A eficiência das células solares é intrinsecamente ligada à temperatura. Na medida que a temperatura aumenta, as taxas de recombinação do par elétron buraco nos semicondutores do dispositivo também aumentam. Esta aceleração induzida pelas elevadas temperaturas alteram a dinâmica dos portadores de carga e dificultam sua contribuição para geração de corrente elétrica. A otimização da relação da temperatura entre a eficiência fotovoltaica necessita de uma análise mais acurada. (NINAN; VARGHESE; BALACHANDRAN, 2024; SHAKER et al., 2024)

As variações de temperatura influenciam nas propriedades do band gap dos materiais constituintes de células solares. O band gap, representa a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução dos semicondutores, desempenha um papel crucial na absorção de fótons e em temperaturas mais altas podem mudar o gap de energia, impactando diretamente na quantidade de fótons absorvidos. Materiais cujo valores de band gap são menores podem

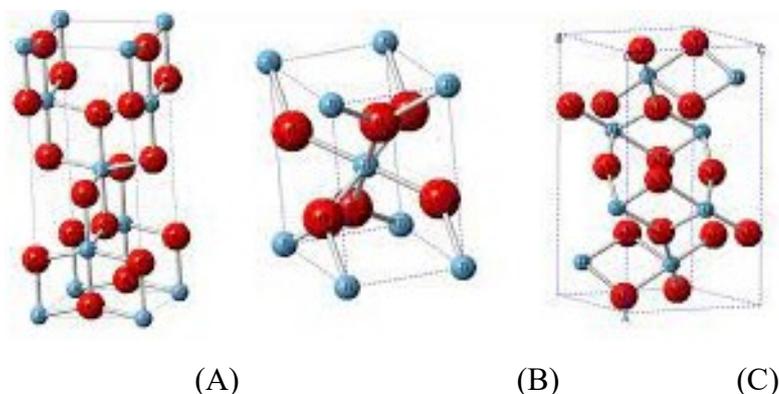
absorver fótons de baixa energia, mas são suscetíveis às perdas térmicas. Entender essas alterações é essencial para selecionar materiais que mantenham o desempenho ideal em diversas condições ambientais. A variação térmica global chega aos extremos de calor em desertos a temperaturas abaixo de zero graus celsius em regiões próximas aos polos terrestres. (PUJOTOMO; DIANTARI, 2018)

O entendimento e reconhecimento do impacto das condições adversas sobre o desempenho da célula solar é crucial para otimizar a eficiência. Altas temperaturas podem causar estresse térmico, afetando estabilidade e funcionalidade gerais. O conhecimento desse impacto é fundamental para pesquisadores, engenheiros e formuladores de políticas com o objetivo de melhorar cada vez mais o desempenho dos conversores de energia solar e superar os desafios impostos pelas condições das adversidades ambientais.

1.3. Matriz de TiO₂

O material TiO₂ dentre os diversos semicondutores despertou-se um grande interesse e sendo alvo de diversas pesquisas, nas células solares, processos fotocatalíticos e células combustíveis. O dióxido de titânio possui um band gap próximo a 3,2 eV, biocompatibilidade, material de baixo custo, possui caráter anfotérico e é fotoestável. Além disso, o TiO₂ apresenta polimorfismo, encontrado na natureza em três sistemas cristalinos, bruquita (ortorrômbica), anatase e rutilo (tetragonal) (FIGURA 1.3). O íon metálico Ti⁴⁺ encontra-se ligado à 6 átomos de oxigênio e numa disposição geométrica em forma de octaedros pouco distorcidos. (AGNALDO et al., 2006)

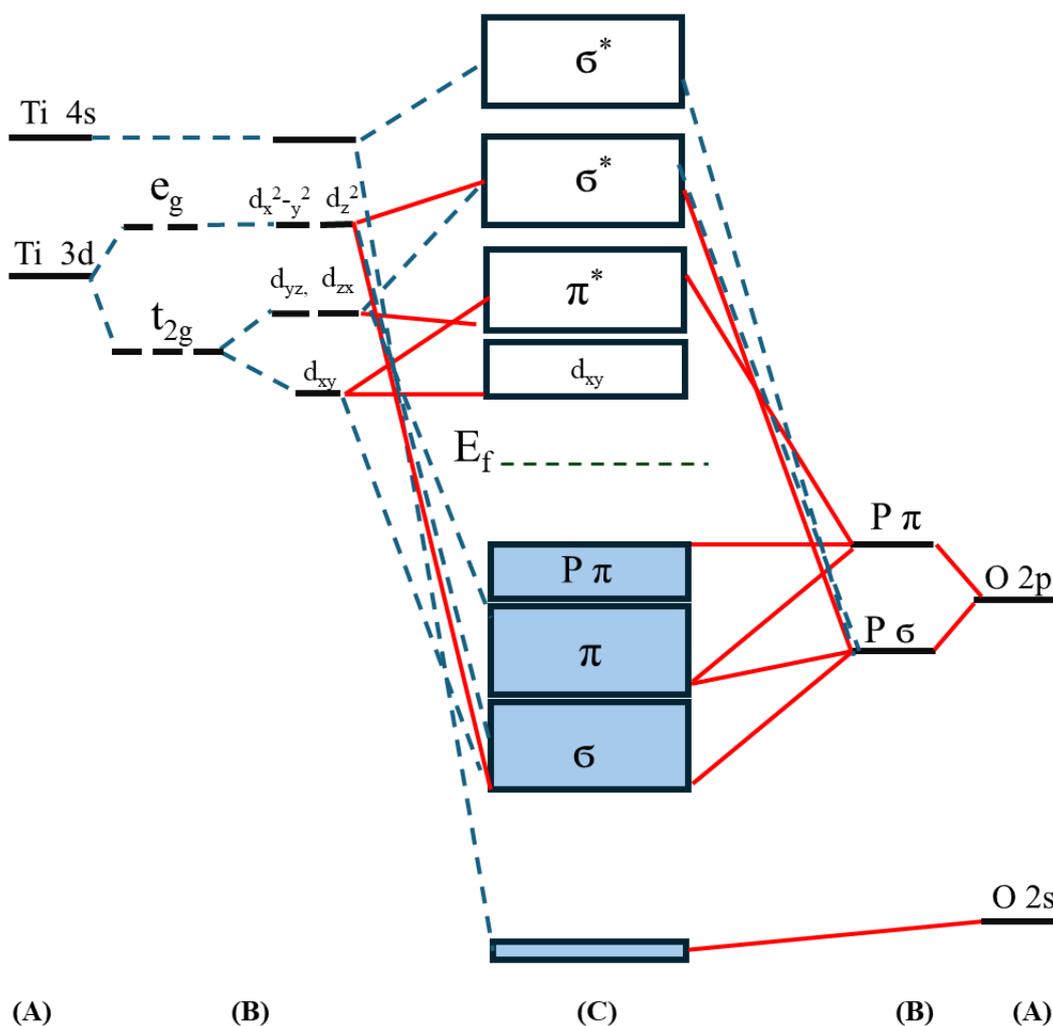
FIGURA 1.3. Fases cristalinas do TiO₂. (A) Anatase, (B) Rutilo e (C) Bruquita.



Fonte: (ARANTES et al., 2019a)

O band-gap do semiconductor refere-se a diferença de energia da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC). Os elétrons da BV podem ser excitados para a BC quando os semicondutores são excitados por fótons com energia igual ou maior do que o gap. A **Figura 1.4** apresenta o diagrama de orbitais moleculares do semiconductor TiO₂, as bandas BC e BV são constituídos por orbitais “d” do titânio e orbital “p” do oxigênio, que correspondem respectivamente aos orbitais moleculares desocupados de mais baixa energia (LUMO) e orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO). (WANG et al., 2022)

FIGURA 1.4. Diagrama de orbital molecular do TiO₂ (a) níveis atômicos, (b) divisão do campo cristalino em níveis e (c) orbitais moleculares formados. As linhas sólidas em vermelho e tracejadas em preto representam contribuições grandes e pequenas, respectivamente.



Fonte: Adaptado (WANG et al., 2022)

A determinação do band-gap pela estrutura cristalina, resulta na ligeira diferença no intervalo de bandas entre as fases anatase e rutilo (3,2 vs 3,0 eV). A fase anatase é considerada

mais fotoativa do que a fase rutilo não só devido à sua estrutura espacial, mas também ao seu nível de Fermi mais alto em torno de 0,1 eV. O TiO₂ intrínseco, anatase ou rutilo, absorve a luz UV devido ao seu grande intervalo de bandas (3,0 e 3,2 eV), para atingir a fotoatividade na região do visível é necessário a modulação do band-gap através da inserção de outros elementos e outros métodos de modificações. (GRABOWSKA et al., 2013; KIM; JO; LEE, 2021; LIVRAGHI et al., 2008)

A maioria dos métodos empregados para obtenção da matriz de TiO₂ produz uma mistura das fases anatase e rutilo ou individualmente, sendo amplamente investigadas e aplicadas em processos fotoquímicos, a fase bruquita não é alvo de grandes estudos devido à dificuldade de se obter na forma pura. Pode-se destacar o método sol-gel para obtenção de materiais semicondutores empregados em células solares, devido às condições brandas de etapa de síntese, de baixo custo e permite homogeneidade e alta pureza. O reagente de partida durante o processo sol-gel, geralmente um alcóxido do íon metálico, passa por uma reação de duas etapas, hidrólise e condensação, formando o sol e por último a formação do gel. (ANANTH et al., 2014; MEAKIN, 1988; VITORETI et al., 2017)

O sol é uma dispersão coloidal estável constituído por partículas em escala nanométrica (1-100 nm), após sucessivas reações de condensação é obtido o gel. O gel é caracterizado por um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que aprisionam o solvente em seus interstícios. (HAIYAN et al., 2010; WU et al., 2014)

Por esse método de síntese, materiais em forma de óxidos podem ser obtidos por meio de tratamento térmico com boa homogeneidade e com a possibilidade de conferir novas propriedades através da ação de íons dopantes na matriz do óxido formado.

Materiais TiO₂ triplamente dopados com íons terras raras precisam que suas propriedades fotoquímicas sejam estudadas e avaliados como possíveis fotocatalisadores e o efeito causado pela dopagem na estrutura do material óxido.

O elemento químico európio na sua forma iônica, Eu³⁺, de configuração eletrônica 4f⁶, possui transições de emissão observadas na região visível do espectro eletromagnético, sendo bandas finas e características desse elemento através de transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J: 0 – 4). A transição eletrônica $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm) ocorre por dipolo elétrico e é altamente sensível à simetria local na matriz hospedeira, sendo esse um fator importante no seu emprego como sonda espectroscópica (ARANTES et al., 2019a), permitindo a exploração do ambiente químico em que o íon se encontra. O íon Yb³⁺, de configuração eletrônica 4f¹³, é empregado como sensibilizador no processo *up-conversion* devido à sua intensa excitação na região do infravermelho, 980 nm, relacionada a transição $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, possuindo dois níveis de energia

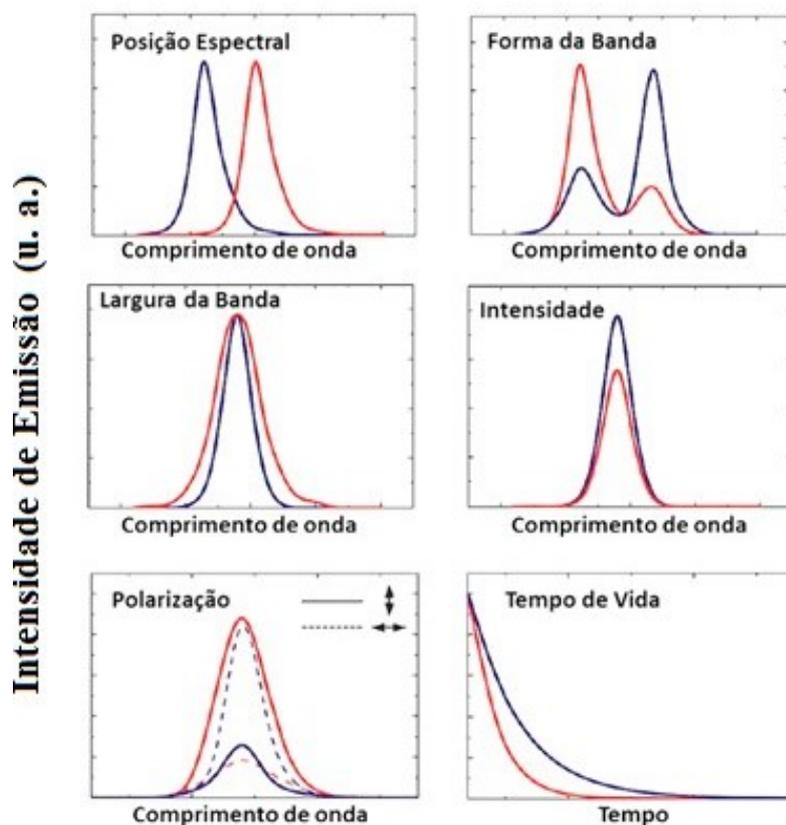
e uma única transição.(LI et al., 2020) O íon Tb^{3+} , de configuração eletrônica $4f^8$, é empregado no processo *down-conversion* devido aos seus níveis energéticos serem próximos aos níveis energéticos dos íon Eu^{3+} , acarretando assim transferência de energia entre um íon e outro. (AKMAN et al., 2020)

1.4. Nanotermometria de luminescência.

Nanopartículas luminescentes de tamanhos menores do que 100 nm constituem os principais termômetros ópticos através da variação da intensidade de luminescência induzida pela diferença de temperatura. Sendo assim, uma das propriedades espectrais da luminescência desses materiais nanoparticulados pode ser usada como medidor da temperatura local do sistema em que eles são incorporados. (BRITES et al., 2012)

Os nanotermômetros ópticos podem ser classificados de acordo com a análise de um parâmetro de luminescência para obter a resposta térmica. Os principais parâmetros (**Figura 1.5**) para definir a luminescência de um material correspondem à intensidade relativa de emissão, formato da banda, posição e deslocamento espectral, polarização, tempo de vida e largura da banda. Cada um dos parâmetros citados é brevemente explicado a seguir:

FIGURA 1.5. Principais parâmetros de luminescência utilizados em nanotermometria. Em “azul” parâmetros antes da influência da temperatura e em “vermelho” parâmetros após aumento da temperatura.



Fonte: (JAQUE; VETRONE, 2012)

- *Nanotermometria óptica baseada na banda de emissão:* o parâmetro a ser usado para extrair a informação da sensibilidade térmica dos materiais é a razão entre as intensidades das bandas de emissão, considerando o íon Eu^{3+} , as bandas referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ por apresentarem os estados eletrônicos responsáveis pela emissão são muito próximos em termos de energia.
- *Nanotermometria óptica baseada em tempo de vida do estado excitado:* O tempo em que a intensidade de emissão leva para decair a $1/e$ do seu valor máximo é denominado tempo de vida (τ). A probabilidade de decaimento dos níveis eletrônicos está relacionada com os decaimentos de multifonons e processos de transferência de energia assistido ou não por fônons que podem ser induzidos pela temperatura. Sendo, portanto, essa dependência com a temperatura torna possível a obtenção da informação térmica a partir da determinação do τ .

- *Nanotermometria óptica baseada no deslocamento das bandas de emissão*: Através do deslocamento da banda de emissão (shift espectral), a temperatura pode ser medida e determinada pelo gap de separação de energia entre os dois níveis eletrônicos relacionados ao processo de emissão. Essa característica de shift espectral acontece quando o material emissor pode com a variação da temperatura alterar a distância entre os átomos e índice de refração. Sendo esperado que ocorra a dependência da variação da posição da banda de emissão com a variação de temperatura.
- *Nanotermometria óptica baseada na intensidade de emissão*: Com a variação da temperatura pode ocorrer uma variação do número total de fótons emitidos por unidade de tempo, conseqüentemente levando à um aumento ou diminuição da intensidade da banda de emissão. Alguns dos fatores que explica tal fenômeno é a redistribuição de população devido a estatística de Boltzmann, mecanismos de *quenching* de luminescência e efeitos de processos não radiativos.
- *Nanotermometria óptica baseada na largura da banda de emissão*: A temperatura e as características do material (tal como grau de desordem) influenciam na largura de banda de emissão. Alguns materiais luminescentes, quando aumenta a temperatura emitem na região espectral com aparecimento de alargamento homogêneo da intensidade de luminescência causada pelo aumento de densidade de fônons.
- *Nanotermometria óptica baseada na polarização*: A intensidade e a radiação emitida pelo efeito de anisotropia, efeito que ocorre em certa propriedade física varia com a direção de propagação, são fortemente dependentes de sua polarização. O parâmetro termométrico pode ser compreendido neste caso como a razão entre as intensidades de luminescência de dois estados ortogonalmente polarizados.

A nanotermometria óptica ou simplesmente chamada de termometria óptica, por meio dos dados obtidos dos espectros de emissão do material estudado, fornece diversas opções para medir a temperatura em nanoescala. Portanto, a sensibilidade térmica deve ser obtida em sistemas que apresentam notáveis variações em seu comportamento espectral para pequenas variações de temperatura. (BRITES et al., 2010, 2012; BRITES; LIMA; CARLOS, 2016; JAQUE; VETRONE, 2012)

2- Objetivos:

Obtenção dos materiais TiO₂ triplamente dopados com íons terras raras e investigar o efeito da dopagem na morfologia, estrutura e propriedades de conversão de energia entre as espécies Eu³⁺, Tb³⁺ e Yb³⁺ em suas propriedades como possíveis nanotermômetros.

3-PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Materiais e Instrumentação

3.1.1- Solventes e Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes, sem purificação prévia:

- Isopropóxido de titânio (Aldrich), 99,99%
- Eu_2O_3 (Aldrich), 99,99%
- Tb_4O_7 (Aldrich), 99,99%
- Yb_2O_3 (Aldrich), 99,99%
- HCl 36% (Aldrich),
- Solução de EDTA 0,01 mol L⁻¹ (Dinâmica),
- Etanol Anidro (Chemco),
- Metanol (Synth),
- Alaranjado de xilenol (Neon),
- Ácido acético (Neon),
- Propilenoglicol, P.A
- Acetato de sódio (Dinâmica).

3.2- Equipamentos e Técnicas Experimentais

3.2-1. Difractometria de Raios X.

Os materiais foram analisados usando o difratômetro PANalytical, modelo EMPYREAN (40 kV x 30 mA), com radiação de cobre (Cu K α ($\lambda_{k\alpha_1}$ =1,5405 Å, $\lambda_{k\alpha_2}$ =1,5444 Å, $I_{k\alpha_1}/I_{k\alpha_2}$ =0,5), com varredura contínua, passo de varredura igual a ~0,0263° (2 θ), aproximadamente 120 s por passo. As medidas foram realizadas em parceria com o GIMavFUN (Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais) pelo Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF) da Universidade Federal da Integração Latino-Americano (UNILA), Foz do Iguaçu, Paraná.

O comprimido de Si (NIST) foi utilizado como Materiais de Referência Padrão para obter informações sobre a ampliação instrumental. Para o método de refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) usando o programa General Structure Analysis System (GSAS) (TOBY; VON DREELE, 2013) foi utilizado com a interface EXPEGUI (TOBY, 2001). A função utilizada para ajuste do perfil foi o pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH). A assimetria de reflexão devido à divergência axial foi corrigida pelo modelo descrito por Finger et al., a quantificação das fases cristalinas foi determinada conforme descrito por Hill e Howard (HILL; HOWARD, 1987) e o alargamento da forma da linha anisotrópica foi corrigido pelo modelo fenomenológico para microstrain descrito por Stephens (STEPHENS, 1999). O parâmetro de estrutura cristalina usado como base do Banco de Dados de Estrutura de Cristais Inorgânicos (ICSD) código foi 9161 (TiO₂, rutilo, grupo espacial: P4₂/mm, tetragonal) e 202242 (TiO₂, anatase, grupo espacial: I4₁/amd, tetragonal).

3.2-2. Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando o microscópio Vega 3 TESCAN, operando a 20 kV, utilizando um detector secundário de elétrons. Para estimar o tamanho das partículas através de micrografias, um microscópio eletrônico de transmissão modelo Hitachi (HT7700) operado em 100 kV com resolução de 0,204 nm. Os equipamentos utilizados estão localizados na Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2-3. Analisador de área superficial e porosidade (ASAP)

As medidas de área superficial e porosidade foram realizadas em um analisador da marca Micromeritics, modelo: ASAP 2020 Plus, equipado com dois sistemas de vácuo independentes - um para preparação de amostras e um para análise de amostras. O analisador é equipado com um elevador que eleva e abaixa o fluido de banho de análise (Dewar) automaticamente. Situado na Rede de laboratórios multiusuários RELAM da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2-4. Espectroscopia de espalhamento RAMAN

O perfil do polimorfismo dos materiais foi avaliado por espectroscopia de espalhamento RAMAN através do uso de um espectrômetro Confocal RAMAN modelo LabRAM HR Evolution – HORIBA, operado com laser em 532 nm. Para os estudos de nanotermometria óptica foi acoplado ao equipamento um forno que permitisse altas temperaturas. Situado na Rede de laboratórios multiusuários RELAM da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2-5. Espectroscopia de absorção FT-IR.

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho, foi operado um espectrômetro FTIR Cary 630 da Agilent disposto com acessório ATR com varredura na faixa de 4000 cm^{-1} – 650 cm^{-1} . Para estimar os valores de band gap foram obtidos espectros por reflectância difusa, sendo utilizado um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis NIR Agilent com o acessório DRA-2500 acoplado ao equipamento. Situado na Rede de laboratórios multiusuários RELAM da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2-6. Espectroscopia por reflectância difusa

Para estimar os valores de band gap foram obtidos espectros por reflectância difusa, sendo utilizado um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis NIR Agilent com o acessório DRA-2500 acoplado ao equipamento. Situado na Rede de laboratórios multiusuários RELAM da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2-7. Espectroscopia de fotoluminescência

Resultados de fotoluminescência foram adquiridos em parceria com o Prof. Dr. Acácio Ap. C. Andrade do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando um laser de diodo 405 nm de potência de 67 mW em um espectrofotômetro compacto CCS200 (200- 1000 nm) por uso de fibra óptica. Para as medidas de tempo de vida do estado excitado, utilizou-se de um laser de 405 nm e filtro de 450 nm passa alto com frequência de 220 Hz e potência de 132 mW com o detector DET36A/M Thorlabs (350 nm-1100 nm).

3.2-8. Termometria óptica

Através do uso de um espectrômetro Confocal RAMAN modelo LabRAM HR Evolution – HORIBA, operado com laser em 532 nm. Para os estudos de nanotermometria óptica foi acoplado ao equipamento um acessório tipo forno que permitisse altas temperaturas (25°C-750°C). Situado na Rede de laboratórios multiusuários RELAM da Universidade Federal de Uberlândia.

3.3- Síntese dos materiais de TiO₂ dopados com íons TR³⁺

3.3-1. Preparo das soluções etanólicas dos íons TR³⁺

Para o preparo da solução etanólica estoque contendo o íon Eu³⁺, a massa aferida foi de 1,00g de óxido de európio, Eu₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99,99%). Em um béquer, foi adicionado o óxido e 10 mL de solução aquosa de HCl 0,27 mol L⁻¹ sob agitação magnética e aquecido até a temperatura de 100 °C. À medida que a solução foi evaporando, foi adicionado mais 5 mL da solução de HCl até que todo Eu₂O₃ fosse dissolvido. Após a dissolução do óxido, efetuou-se o procedimento de ressolubilizar o cloreto de európio formado com água destilada por duas vezes, esperando a redução do volume sem levar à secagem entre elas e para posteriormente efetuar a troca do solvente por 10 mL de etanol anidro (Chemco, 99,5% de pureza). Esse processo foi repetido 3 vezes até que a solução fosse somente etanol. Por fim, a solução etanólica foi adicionada em um balão volumétrico de 50 mL e aferido o menisco utilizando o mesmo solvente. Padronizou-se a solução de íon Eu³⁺ utilizando uma solução de EDTA 0,01 mol L⁻¹ como titulante e do alaranjado de xilenol como indicador da titulação em meio de tampão acetato pH 5,6. O procedimento para o preparo das soluções etanólicas de Tb³⁺ e Yb³⁺ ocorreram de modo similar ao do Eu³⁺ partindo-se dos seus respectivos óxidos, Tb₄O₇ e Yb₂O₃.

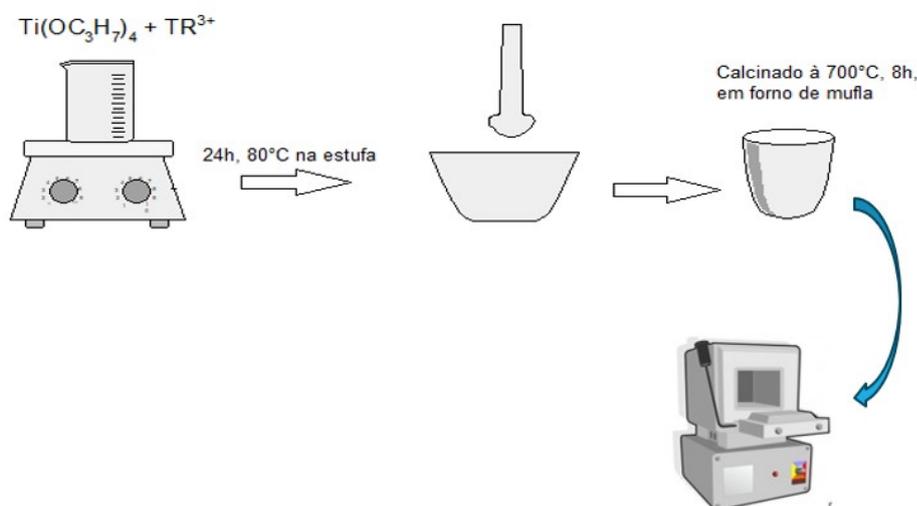
3.3-2. Síntese dos materiais de TiO₂ pelo método sol-gel.

Os materiais TiO₂ e TiO₂ dopados com 3% em mol de Eu³⁺ e 0,04% em mol de Tb³⁺ em função do número de mols de Ti⁴⁺ e variação de 0; 0,1; 0,5; 1,2 e 1,5% em mol de Yb³⁺ em relação molar de íon Eu³⁺, foram sintetizados pelo método sol-gel por catálise ácida. Conforme descrito por Arantes et. al (ARANTES et al., 2019) Em um béquer de 50 mL, foram adicionadas as soluções etanólicas de TR³⁺ de acordo com a concentração após padronização e respeitando

as porcentagens, 12 mL de etanol anidro, 0,92 mL de propilenoglicol, 3,94 mL de isopropóxido de titânio (IV) P.A e completando a solução resultante com 1,11 mL de solução HCl 0,27 mol L⁻¹ para perfazer 20 mL do sistema reacional. A solução permaneceu sob agitação magnética por 10 min em temperatura ambiente, 25 °C.

Após esta etapa, o material foi seco em uma estufa a 80 °C por 24 h, formando o xerogel. Para o material puro de TiO₂, o procedimento foi idêntico ao descrito, abstenendo-se da adição das soluções dos íons dopantes e respeitando o volume final de 20 mL. Em seguida, os xerogéis formados foram triturados, uniformemente, com o auxílio de um almofariz de ágata e pistilo. Posteriormente com auxílio de cadinhos de porcelana, os xerogéis formados foram submetidos a tratamentos térmico a 700 °C em um forno tipo mufla durante 8 h. Os sólidos formados foram macerados por 5 min em um conjunto de ágata e pistilo. Na **Figura 3.1** apresenta o esquema da rota sintética para a obtenção dos materiais a base de TiO₂.

FIGURA 3.1- Rota sintética para obtenção dos materiais a base de TiO₂ puro e dopado com íons TR³⁺ pelo método sol-gel.



4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

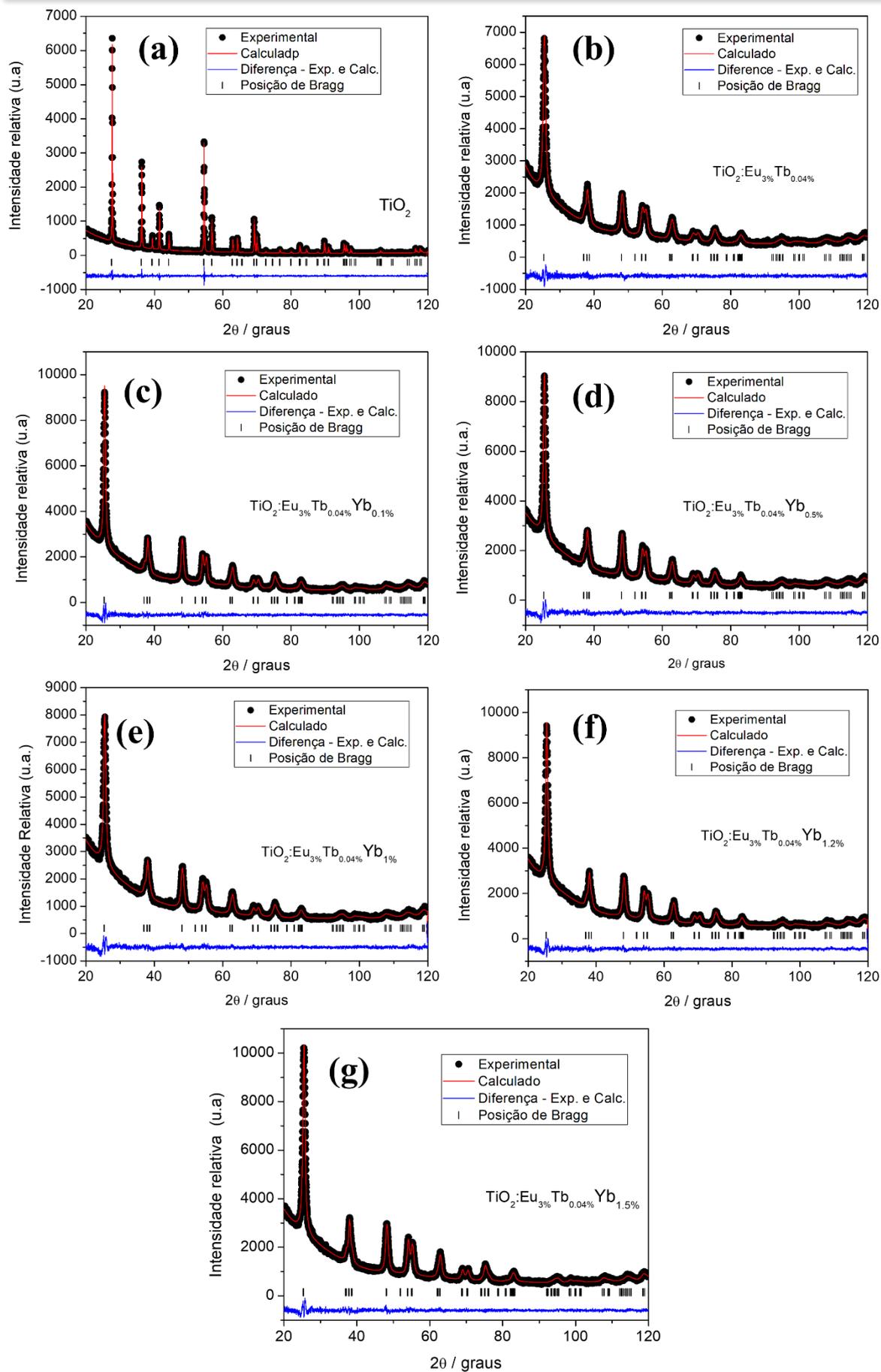
4.1- CARACTERIZAÇÕES

Nessa sessão, serão apresentados os resultados e discussões da caracterização dos materiais obtidos e o estudo da termometria óptica. Os materiais sintetizados neste trabalho foram caracterizados pelas técnicas: DRX, MEV e MET, ASAP, FT-IR, RAMAN, reflectância difusa UV-vis, espectroscopia de fotoluminescência (emissão e tempo de vida) e emissão dependente da temperatura.

4.1.1- Caracterização por difração de raios x

A técnica de difração de raios X foi empregada com o intuito de investigar o efeito da inserção dos íons TR^{3+} na estrutura e cristalinidade no dióxido de titânio. Na **Figura 4.1** são apresentados os difratogramas das amostras TiO_2 puro e com a dopagem fixa de 3% e 0,04% em mol de Eu^{3+} e Tb^{3+} com variação de 0 a 1,5% em mol de Yb^{3+} em relação ao íon Eu^{3+} , obtidos através do método sol-gel e calcinados á 700 °C/8h.

FIGURA 4.1- Difratogramas de Raios X e refinamento de Rietveld dos para os materiais TiO_2 (A), $TiO_2: Eu\ 3\% Tb\ 0,04\% Yb\ x$ (x= **B-** 0%; **C-** 0,1%; **D-** 0,5%; **E-** 1,0%; **F-** 1,2%; **G-** 1,5%) sintetizados pelo método sol-gel e tratados á 700 °C/8h.



Fonte: dados de pesquisa

Pelos difratogramas apresentados na **Figura 4.1** foi obtido o ajuste do modelo, segundo os dados de confiabilidade apresentados na **Tabela 4.1**, por meio da concordância dos difratogramas, pelas intensidades e os planos de difração de Bragg, representado entre os padrões experimentais (esferas pretas) e os resultados do modelo matemático calculado (linha vermelha). Este índice avalia a qualidade do refinamento por meio da diferença percentual entre a intensidade calculada e a intensidade observada experimentalmente, ponto a ponto.

O parâmetro de refinamento que indica boa concordância no refinamento de Rietveld, destaca-se o R_p , também conhecido como fator de perfil do resíduo e calculado por meio da diferença entre os pontos experimentais e os pontos calculados. Há também o R_{wp} , chamado também de fator ponderado do perfil residual entre os pontos experimentais e calculados. Outro parâmetro importante é o R_{Bragg} , que avalia a qualidade da estrutura cristalina proposta para o perfil de difração obtido. Os valores de χ^2 são conhecidos como fator de qualidade do refinamento. Valores até 10% mostram um bom resultado de refinamento, devido à confiança estatística de 90% do teste de χ^2 usado nos cálculos, obtendo-se maior credibilidade aos dados analisados de DRX.

A **Tabela 4.1** mostra os índices de qualidade de refinamento de Rietveld e os parâmetros célula unitária da **Tabela 4.2** para a fase TiO_2 .

TABELA 4.1- Índices de qualidade de refinamento de Rietveld para os materiais de TiO_2 dopados com íons TR^{3+} após tratamento térmico à 700 °C/8h.

Materiais	Índice R			
	R_{wp} (%)	R_F^2 (%)	R_{Bragg} (%)	χ^2
TiO_2	8,63	6,87	3,59	1,455
EuTb	3,93	1,82	1,22	1,446
0,1Yb	3,35	1,78	1,14	1,463
0,5Yb	3,53	2,15	1,49	1,698
1,0Yb	3,53	2,17	1,52	1,618
1,2Yb	3,35	1,71	1,23	1,526
1,5Yb	3,31	1,58	1,09	1,502

O material TiO₂ intrínseco tem como sua única fase, a rutilo. Por outro lado, os materiais dopados com íons TR³⁺ têm a anatase como única fase. A **Tabela 4.3** estão os valores obtidos de tamanhos de cristalito e microdeformação.

TABELA 4.2- Unidades de parâmetros de célula para as fases do TiO₂

Parâmetros de rede para TiO₂ (Rutilo)				
 Materiais	a(Å)	c(Å)	V(Å³)	(g/cm³)
TiO ₂	4,591068(46)	2,958745(49)	62,364(2)	4,255
Parâmetros de rede para TiO₂ (Anatase)				
EuTb	3,789289(319)	9,507630(1031)	136,517(30)	3,888
0,1Yb	3,790313(198)	9,499281(635)	136,471(18)	3,889
0,5Yb	3,789499(277)	9,504797(875)	136,492(26)	3,888
1,0Yb	3,789433(277)	9,512209(875)	136,593(25)	3,885
1,2Yb	3,788972(195)	9,510903(708)	136,541(18)	3,887
1,5Yb	3,787607(208)	9,511670(622)	136,454(18)	3,889

TABELA 4.3- Microestrutura (microdeformação e tamanho de cristalito) e forma cristalina para as fases de TiO₂.

	TiO ₂	EuTb	0,1Yb	0,5Yb	1,0Yb	1,2Yb	1,5Yb	
Microdeformação (ϵ_{hkl})	ϵ_{100}	0,033	0,000	0,654	0,567	0,495	0,494	0,578
	ϵ_{001}	0,091	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000
	ϵ_{110}	0,034i	0,707i	0,433	0,277	0,023	0,38i	0,323
	ϵ_{101}	0,021	0,08i	0,362	0,321	0,278	0,269	0,323
	ϵ_{111}	0,036i	0,477i	0,323	0,233	0,120	0,237i	0,254
cristalito (nm)	$\langle t_{\parallel} \rangle$	116	12	15	13	13	14	13
	$\langle t_{\perp} \rangle$	119	10	15	12	11	11	12
Índice de forma cristalina	τ	0,97	1,21	1,00	1,09	1,20	1,23	1,10

Para os picos de difração correspondente a cada plano cristalográfico obteve-se boa concordância com os dados de difração indexados com o padrão JCPDS n° 21-1272 (fase anatase do TiO₂), 21-301776 (fase rutilo do TiO₂). O dióxido de titânio apresenta fenômeno de polimorfismo, descrito na literatura a ocorrência das fases anatase e rutilo pertencentes ao sistema tetragonal. A fase rutilo apresenta um pico intenso de difração em $2\theta = 27,5^\circ$ referente

ao plano cristalográfico hkl (110), já a fase anatase, pode ser observado um pico intenso em $2\theta = 25,3^\circ$. A inserção de íons dopantes na matriz hospedeira leva a mudança de fase cristalina nos materiais obtidos em função da temperatura de tratamento térmico. Para a amostra pura, a fase rutilo foi identificada através dos picos cristalográficos (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (311) e (112). Para as amostras com dopantes, evidenciou-se a formação da fase anatase através dos picos cristalográficos (101), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) e (330). A adição de íons à rede do óxido contribui para a estabilidade da fase anatase em relação ao rutilo que termodinamicamente é a fase mais estável e esse comportamento já é descrito na literatura por Hossain e Patle. (HOSSAIN; HOSSAIN; AKHTAR, 2022; PATLE et al., 2018)

Através da metodologia sol-gel, Antić e colaboradores (ANTIC' et al., 2012) publicaram resultados de DRX nas quais apresentaram picos cristalográficos referente a fase ortorrômbica brookita do material TiO_2 , tal fase difere do sistema cúbico apresentado pelas fases anatase e rutilo. Nos resultados adquiridos pela análise de DRX dos materiais obtidos nesse trabalho, pelo método sol-gel com tratamento térmico em 700°C não foi possível identificação dessa fase cristalina.

Quando o material TiO_2 é dopado com íons de raios iônicos maiores do que a da espécie Ti^{4+} , Ítrio e európio, ambos considerados terras raras, os resultados de pesquisa sugeridos e publicados por Wang e colaboradores (WANG et al., 2015) apontam a dificuldade da inserção desses íons na matriz hospedeira, evidenciada pela diminuição da intensidade do pico (101) da fase anatase com o aumento da concentração dos dopantes. Wang e colaboradores sugerem a inserção dos íons dopantes pelo deslocamento do ângulo de difração para menos valores de 2θ . Os resultados adquiridos para os materiais com inserção de íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Yb^{3+} não houve mudança da intensidade dos picos cristalográficos, mesmo em um sistema triplamente dopado na qual os íons empregados na dopagem apresentam raios iônicos maiores do que o íon Ti^{4+} da matriz hospedeira.

Ao inserir íons TR^{3+} na matriz hospedeira de dióxido de titânio provoca uma desordem estrutural devido ao raio iônico do Eu^{3+} hexacoordenado é de $0,95 \text{ \AA}$, enquanto para o íon Ti^{4+} é de $0,61 \text{ \AA}$. (ALONSO et al., 2023) Desordem essa que pode ser estimada através da equação de Williamson-Hall assim como o tamanho de cristalito de cada amostra. O método de Williamson-Hall (PRABHU et al., 2014) consiste na linearização de valores de largura a meia altura e a posição dos picos de difração para um conjunto de picos referentes a diferentes planos cristalográficos. Sendo possível obter simultaneamente os valores de tamanho de cristalito e

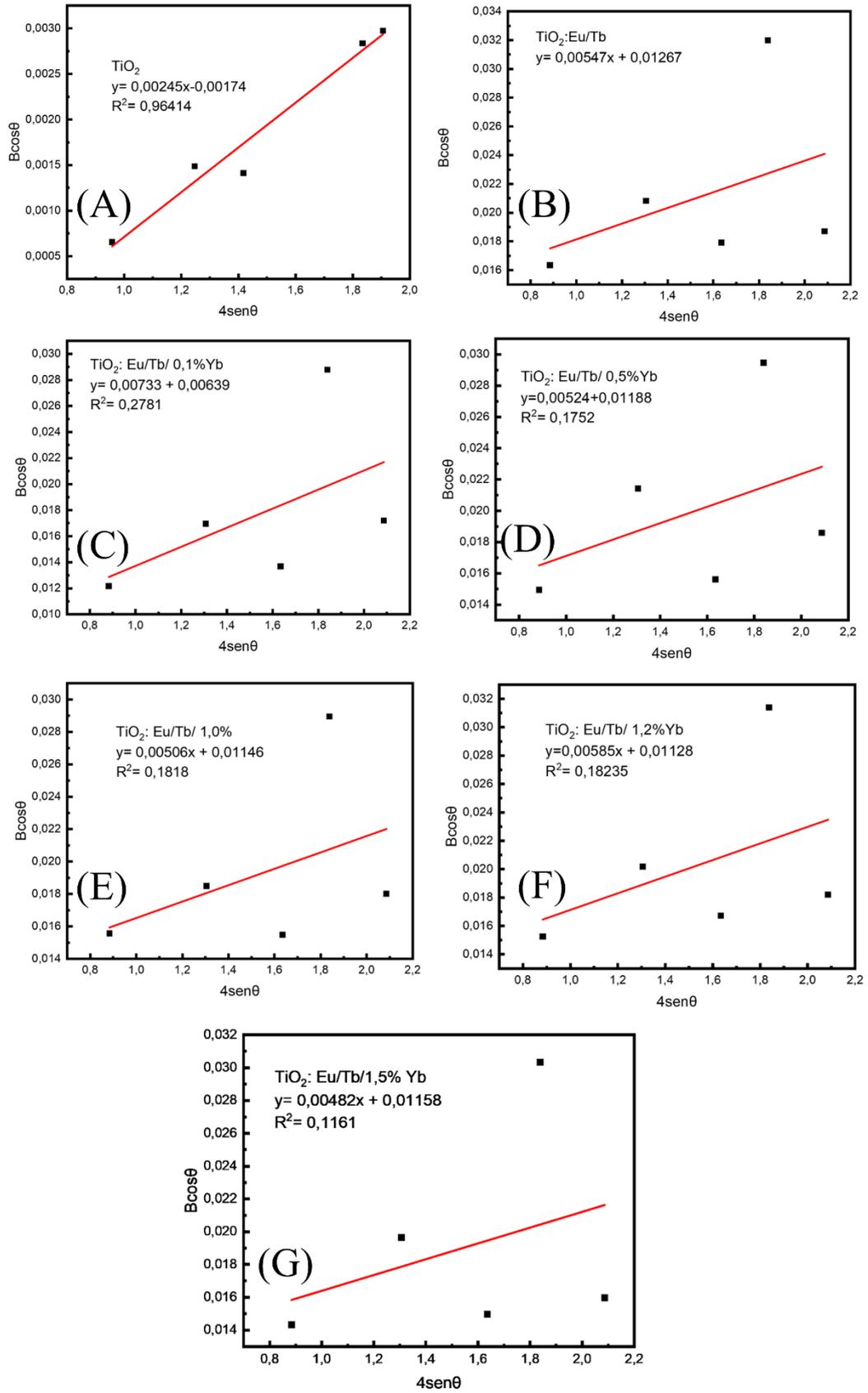
microdeformação dos materiais. Os valores encontrados para cada plano hkl são tratados com a equação de linearização de Williamson-Hall (Eq. (1)):

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + (4 \sin \theta) \varepsilon \quad (1)$$

Sendo: D é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, θ é o ângulo de Bragg e $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ (B = largura a meia altura do pico referente a um determinado plano cristalino da amostra e b = largura a meia altura do pico de intensidade 100% do padrão de silício utilizado). Através dos valores obtidos são plotados em gráfico $\beta \cos \theta$ *versus* $4 \sin \theta$, a partir de uma equação da reta, $y = a + bx$, em que $y = \beta \cos \theta$, $a = \frac{\lambda}{D}$, $x = 4 \sin \theta$ e $b = \varepsilon$, que corresponde a microdeformação do material. Neste método foram utilizados os valores de largura a meia altura dos planos hkl (110), (101), (111), (211) e (220) do TiO_2 puro (Rutilo) e dos planos hkl (101), (112), (200), (211) e (204) do TiO_2 dopado com íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Yb^{3+} (anatase).

Na **Figura 4.2** podem ser observados os gráficos de linearização $\beta \cos \theta$ *versus* $4 \sin \theta$ utilizados na equação de Williamson-Hall para a obtenção do tamanho de cristalito e microdeformação.

FIGURA 4.2- Representação gráfica de tamanho de cristalito e microdeformação em função da concentração em mol% de Yb^{3+} pelo método Williamson-Hall para os materiais TiO_2 (A), $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_x$ ($x =$ B- 0%; C- 0,1%; D- 0,5%; E- 1,0%; F- 1,2%; G- 1,5%), obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente à 700 °C/8h.



Fonte: dados de pesquisa

Ao analisar o perfil da linearização dos gráficos obtidos, observa-se que para a amostra pura de TiO₂ uma boa concordância linear entre os pontos referentes aos picos cristalográficos da fase rutilo ($R^2 = 0,9614$), ao passo que, as amostras dopadas com íons TR³⁺ apresentam um perfil aleatório dos pontos devido ao aumento de microdeformações na rede hospedeira pela ação dos íons dopantes. Tal comportamento já é reportado na literatura por diversos autores (CANCHANYA-HUAMAN et al., 2021; HOSSAIN; HOSSAIN; AKHTAR, 2022; PATLE et al., 2018; PRATHEEPA; LAWRENCE, 2017), onde, ao dopar o dióxido de titânio com cátions cujo raios iônicos são maiores do que o centro metálico Ti⁴⁺ provocam defeitos estruturais em determinados planos cristalográficos, assim como também, aumento de vacâncias de oxigênio na estrutura dos óxidos. Canchanya-Huaman e colaboradores indicam que a aleatoriedade no comportamento não linear se deve ao efeito de anisotropia, na qual o material apresenta direção de propagação dos retículos cristalinos em sentidos diferentes.

Devido a ação dos íons dopantes em certos planos cristalográficos que contribuíram para o alargamento dos picos de difração, optou-se calcular o tamanho de cristalito das amostras pela equação (2) de Debye-Scherrer:

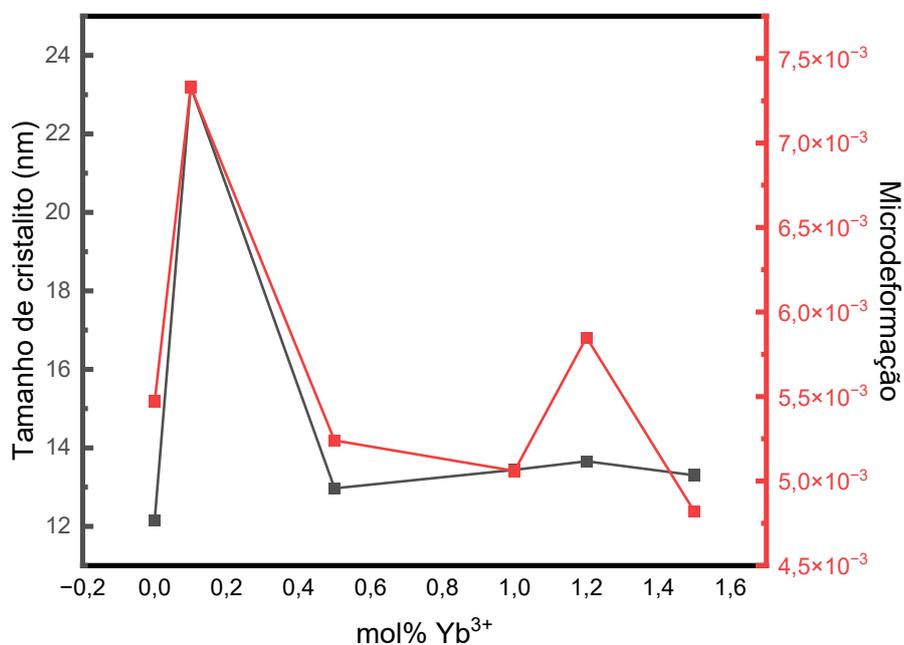
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Sendo: D é o tamanho do cristalito, k é uma constante relacionada à morfologia da amostra, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, θ é o ângulo de Bragg e $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ (B = largura a meia altura do pico de intensidade 100% da amostra e b = largura a meia altura do pico de intensidade 100% do padrão de silício utilizado).

Para o TiO₂ que apresentou a fase rutilo (puro) foi utilizado o pico *hkl* (110) por apresentar maior intensidade, cujo valor de largura a meia altura do pico de intensidade foi de 0,17434 e assim determinado o tamanho de cristalito de 211,659 nm. Considerando que pelo método de Debye-Scherrer é necessário somente um único pico de difração para o cálculo de tamanho de cristalito, tem sua limitação para determinação de cristalitos maiores, ao passo que para o método Williamson-Hall leva-se em consideração todos os picos de difração e como demonstrado em linhas anteriores foi o método mais eficaz para estimar o valor do tamanho de cristalito para a amostra pura.

Já para as amostras dopadas, os íons Eu³⁺, Tb³⁺ e Yb³⁺ interferem em certos planos cristalográficos ocasionando deformidades que justificam a aleatoriedade dos pontos, sendo considerado para o cálculo o pico *hkl* (101) por apresentar menor alargamento e assim estimados os tamanhos de cristalitos em função da concentração em mol% de Yb³⁺ conforme mostrado na **Figura 4.3**.

FIGURA 4.3- Representação gráfica de tamanho de cristalito em função da concentração em mol% de Yb^{3+} pelo método Debye-Scherrer para os materiais obtidos de TiO_2 dopados com íons TR^{3+} pelo método sol-gel e tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$.



Fonte: dados de pesquisa

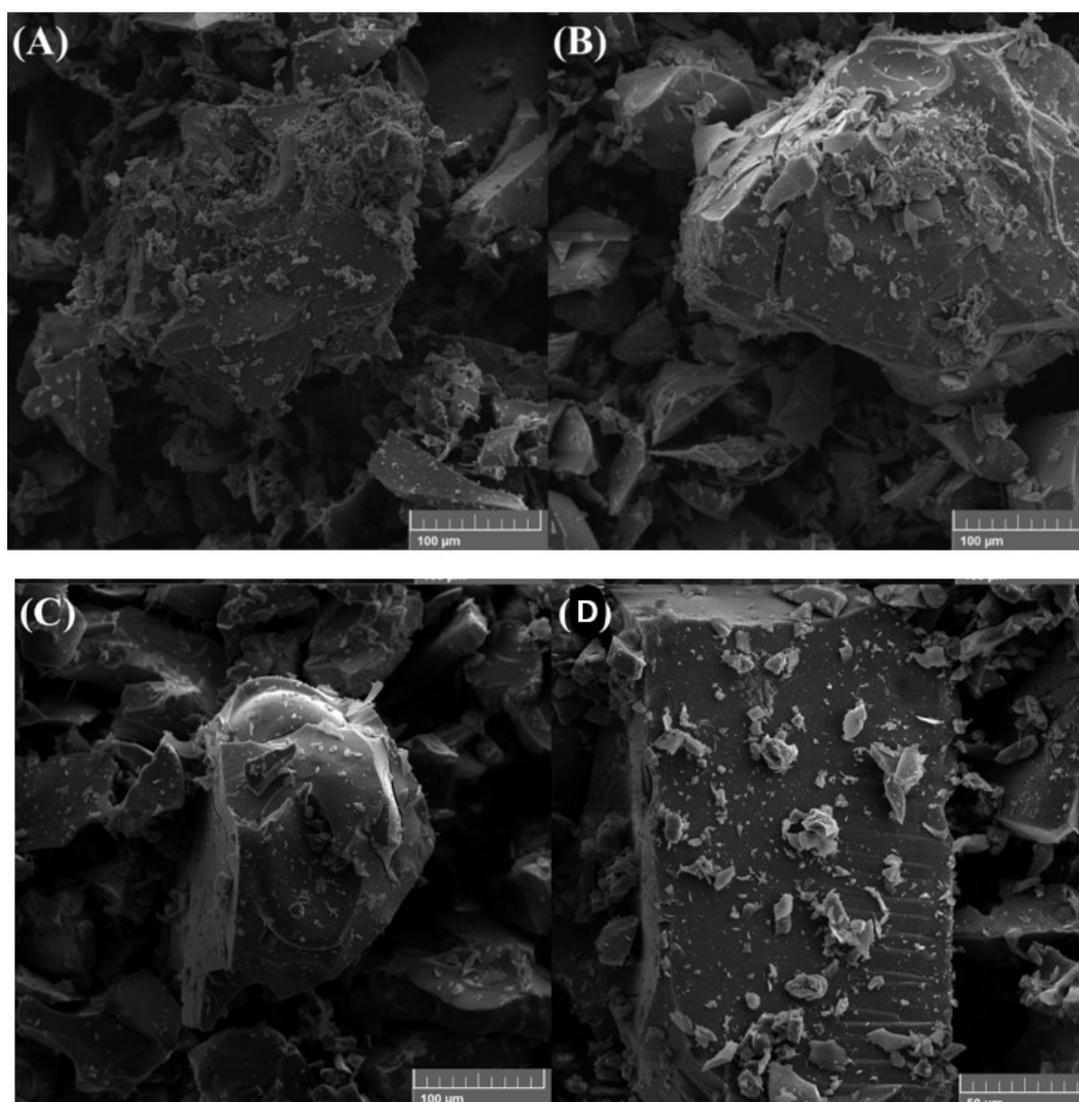
Nota-se no gráfico pelo método Debye-Scherrer um perfil semelhante ao método Williamson-Hall na qual a amostra contendo 0,1 mol% de íon Yb^{3+} possui o maior tamanho de cristalito comparado aos demais materiais dopados, contudo, salienta-se que o cristalito para essa concentração possui um tamanho de 11,398 nm e, portanto, menos discrepante com o restante do conjunto de amostras cujos tamanhos variam de 8,5 a 9,7 nm comparado pelo método W-H, o tamanho de cristalito para essa mesma amostra foi de 23,21 nm e variação de 12,16 a 13,66nm para as demais amostras.

Os dados obtidos através dos métodos de Williamson-Hall e Debye-Scherrer demonstraram uma boa aproximação aos dados obtidos pelo refinamento de Rietveld, contudo salienta-se a limitação dos métodos de WH e Scherrer.

4.1.2- Microscopias Eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET)

Pelas micrografias obtidas por MEV (**Figura 4.4**) através de uma ampliação de 500x, observa-se que os materiais são compostos morfologicamente de partículas aglomeradas grandes ($\geq 100 \mu\text{m}$) com a presença de pequenos aglomerados em sua superfície, assim como também a redução do tamanho das partículas após a dopagem com os íons TR^{3+} .

FIGURA 4.4- Micrografias obtidas por MEV para os materiais obtidos de TiO_2 dopados com íons TR^{3+} pelo método sol-gel e tratados termicamente a $700 \text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$. (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{3\%}$ $\text{Tb}_{0,04\%}$, (C) $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{3\%} \text{Tb}_{0,04\%} \text{Yb}_{0,5\%}$, (D) $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{3\%} \text{Tb}_{0,04\%} \text{Yb}_{1,5\%}$.

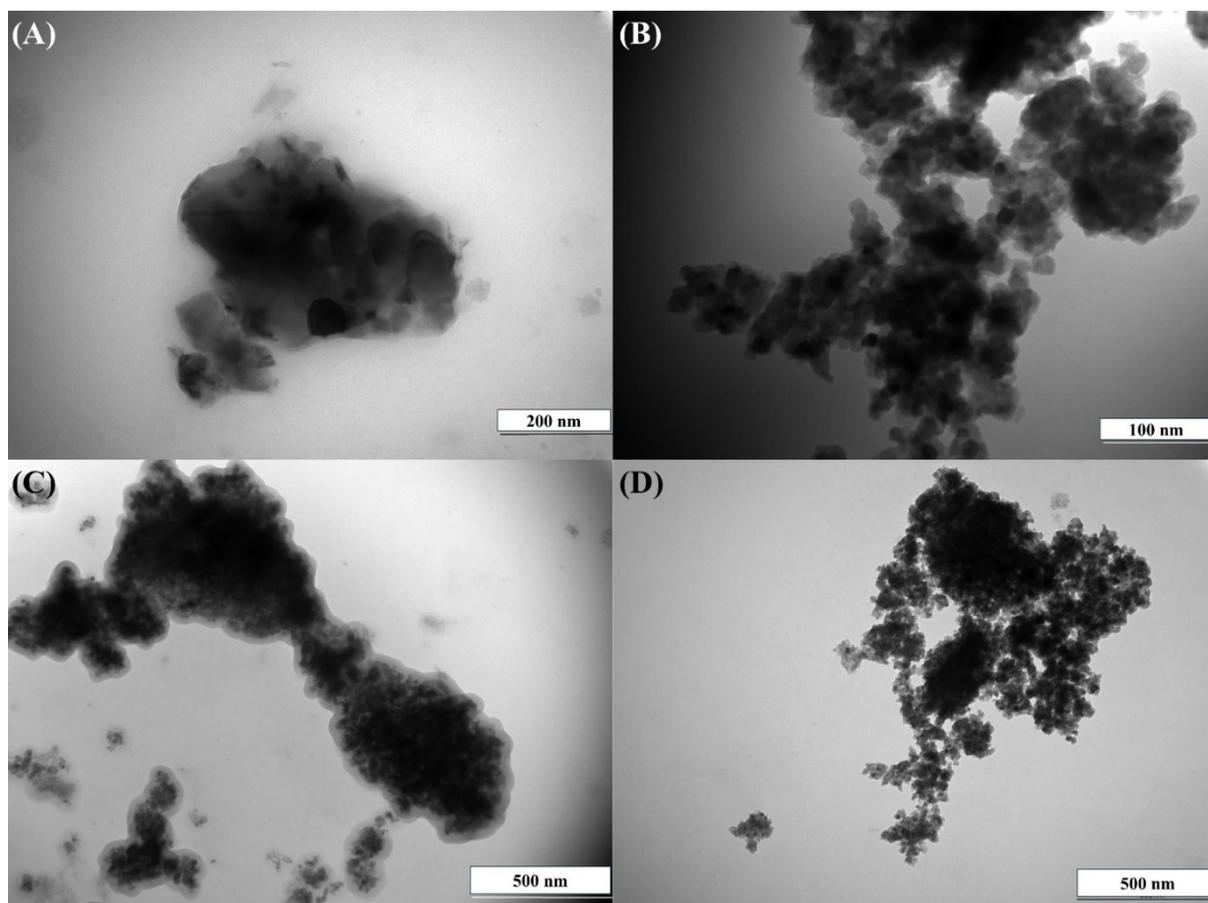


Fonte: dados de pesquisa

As partículas e pequenos aglomerados foram isoladas através de suspensão em metanol e recolhido a dispersão de TiO_2 para análise de microscopia eletrônica de transmissão.

Através das micrografias obtidas pelo MET (**Figura 4.5**) foram estimados os tamanhos médios de partículas para os materiais de dióxido de titânio puro e dopados com íons TR^{3+} sintetizados pelo método sol-gel. Para a obtenção dessas micrografias, os materiais foram suspensos em metanol em um béquer de 10 ml em banho ultrassom em temperatura ambiente e com o auxílio de uma pinça o material foi recolhido por uma grade de Cu/C para análise.

FIGURA 4.5- Micrografias obtidas por MET e estipulação de tamanho médio das partículas para as amostras obtidas de TiO_2 dopados com íons TR^{3+} pelo método sol-gel e tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$. (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2:\text{Eu}_{3\%}\text{Tb}_{0,04\%}$, (C) $\text{TiO}_2:\text{Eu}_{3\%}\text{Tb}_{0,04\%}\text{Yb}_{0,5\%}$, (D) $\text{TiO}_2:\text{Eu}_{3\%}\text{Tb}_{0,04\%}\text{Yb}_{1,5\%}$.



Fonte: dados de pesquisa

Os íons dopantes estabilizam a energia superficial dos materiais obtidos evitando o estado de crescimento das partículas durante a síntese, pelas micrografias é possível observar a uniformidade do tamanho das partículas e a estabilização em tamanhos nanométricos da ordem

de 16 nm-28 nm para os materiais dopados frente ao tamanho de partícula do material puro em 76 nm.

Os dados obtidos por MET apontam concordância com os dados obtidos pela equação de Williamson- Hall na seção de DRX, onde, pode-se observar a diminuição dos tamanhos dos cristalitos em função da variação da concentração do íon Yb^{3+} .

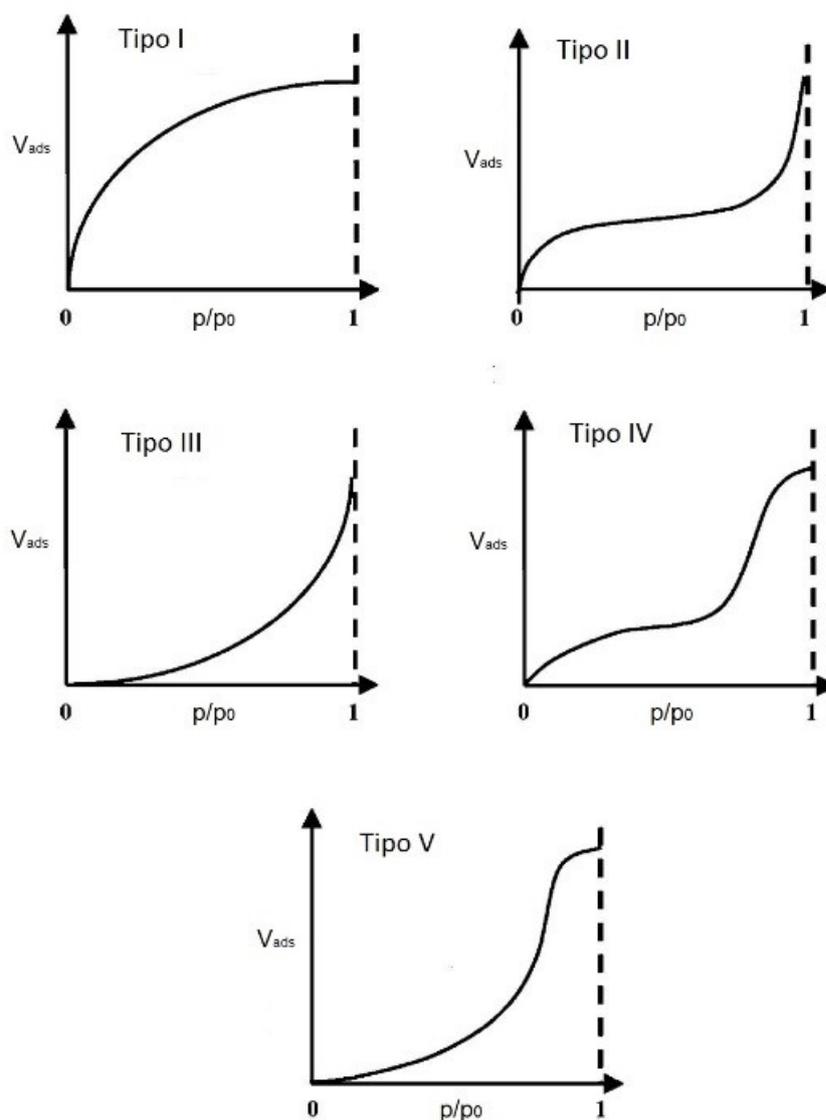
Alinhando-se com os valores estimados do tamanho das nanopartículas pelo MET e os valores de cristalito obtidos, os materiais sintetizados pela metodologia sol-gel com inserção dos íons dopantes podem ser considerados nanocristais devido que as nanopartículas possuem o tamanho aproximado de 2 ou 1 cristalitos.

Esses dados obtidos indicam o aumento da área superficial do material semiconductor através da ação dos íons dopantes, fator esse de grande importância para as aplicações sugeridas desses materiais em sistema fotocatalíticos e em dispositivos fotovoltaicos.

4.1.3- Analisador de área superficial e porosidade (ASAP)

O processo de adsorção dos nanomateriais dependem da temperatura e pressão, esses fatores contribuem para as diferentes características para cada material, em linhas gerais, a extensão da adsorção é representada como uma função de temperatura e pressão. (HORIKAWA; DO; NICHOLSON, 2011) Em temperatura constante, a obtenção das isotermas é realizada com base na pressão relativa com a pressão de vapor saturado do adsorbato, para as medidas realizadas foi utilizado o gás N_2 . Pela classificação da IUPAC, cinco tipos de isotermas podem ser obtidas, **Figura 4.6**, cada isoterma pode apresentar efeito de histerese entre a dessorção e adsorção indicando diferentes propriedades dos materiais. (THOMMES et al., 2015)

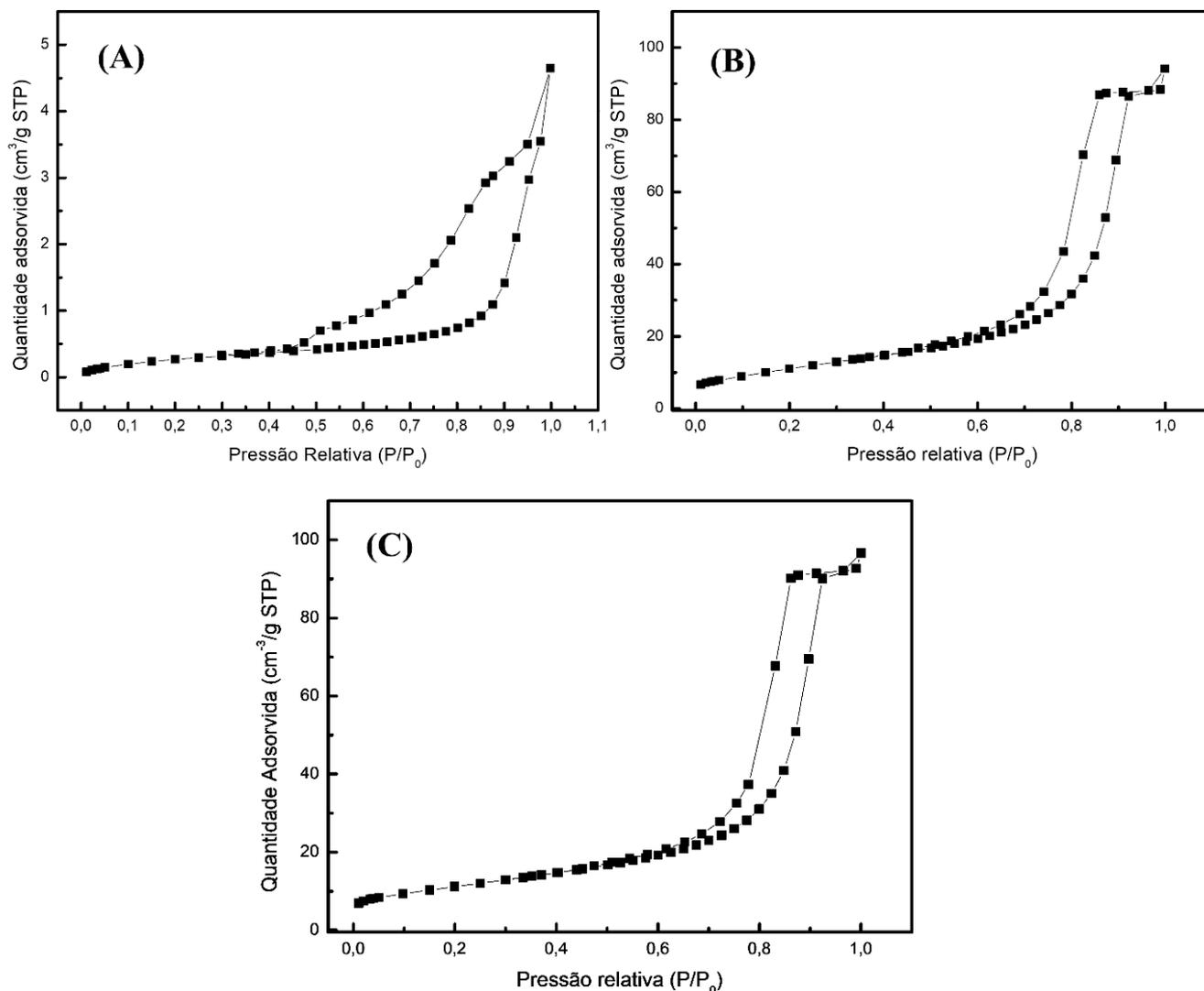
FIGURA 4.6- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ de acordo com a classificação de Brunauer, Deming e Teller.



Fonte: Adaptado (THOMMES et al., 2015)

Para os materiais a base de dióxido de titânio obtidos pelo método sol-gel, as isotermas que apresentam o comportamento de adsorção e dessorção estão representadas na **Figura 4.7**.

FIGURA 4.7- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os materiais obtidos de TiO₂ dopados com íons TR³⁺ pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h. (A) TiO₂, (B) TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{0,5%}, (C) TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{1,5%}.



Fonte: dados de pesquisa

O perfil isotérmico para o material intrínseco TiO₂ (A) é semelhante à isoterma do tipo IV. A isoterma deste material apresenta o efeito de histerese entre o processo de adsorção e o processo de dessorção, devido à condensação capilar em materiais mesoporosos. Por ocorrência das mudanças estruturais em materiais microporosos também é observado esse tipo de diferença na histerese, pelo processo de dessorção da camada adsorvida e apresentam isotermas semelhantes. (HORIKAWA; DO; NICHOLSON, 2011)

Por causa da condensação capilar surgem as isotermas do tipo IV, os gases condensam-se nos poros capilares do sólido a pressões abaixo da pressão de saturação do gás. Ocorre o processo de formação de monocamadas seguidas da formação de multicamadas do adsorbato

em regiões de menor pressão. Esse tipo de isoterma por caracterização da área superficial BET de materiais mesoporosos apresentam diâmetros de poros entre 2 e 50nm. (HORIKAWA; DO; NICHOLSON, 2011)

O material TiO₂ apresentou área superficial BET de 1,0403 m²/g com volume de poros de 6,531 x 10⁻³ cm³/g e diâmetro de poros de 25,1115 nm.

O perfil isotérmico para os materiais TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_(0,5 e 1,5%) (B, C) é semelhante à isoterma do tipo V. As isotermas destes materiais apresentam o efeito de histerese entre o processo de adsorção e o processo de dessorção, devido à condensação capilar em materiais mesoporosos. O perfil isotérmico com histerese do tipo V sugere que a interação do material com o gás adsorvido seja por interações fracas em condições de pressões baixas (P/ P₀), em pressões maiores, as moléculas de gás adsorvidas promovem interação mais forte com as moléculas não adsorvidas e conseqüentemente promove maior adsorção. (THOMMES et al., 2015)

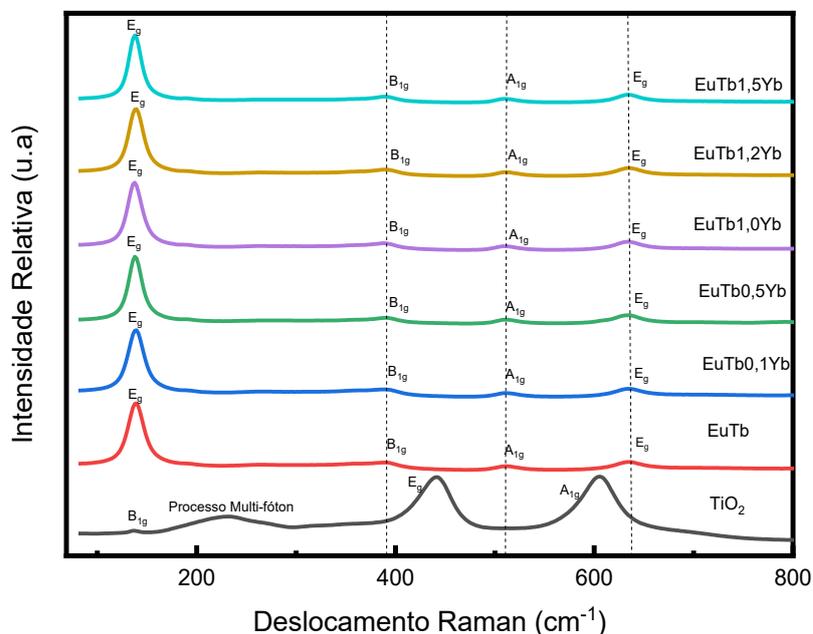
O material TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{0,5 %}, apresentou área superficial BET de 40,4343 m²/g com volume de poros de 0,146633 cm³/g e diâmetro de poros de 13,6103 nm e para o material TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_{1,5 %}, não houve mudança significativas em seus valores de área superficial, volume e diâmetros. Área superficial BET de 39,8642 m²/g, volume de poros 0,143306 cm³/g e diâmetro de poros de 13,6103 nm. (HORIKAWA; DO; NICHOLSON, 2011)

Os materiais dióxido de titânio dopados com íons TR³⁺ apresentaram um efeito de diminuição do tamanho de partículas com o aumento da concentração de dopantes na matriz hospedeira e estabilização da fase anatase, sendo concordante com os resultados de ASAP, uma vez que com a diminuição do tamanho de partículas a área superficial aumentou consideravelmente, assim também, o volume de poros. Para estes materiais, a isoterma do tipo V, indica uma homogeneidade na superfície, dado a diminuição do diâmetro de poros e aumento no volume de poros frente ao material TiO₂ intrínseco.

4.1.4- Espectroscopia de espalhamento RAMAN

Os espectros RAMAN foram obtidos excitando as amostras com um laser em 532 nm, a fim de atribuir os modos vibracionais das fases rutilo e anatase do TiO₂ por apresentarem simetrias distintas. Na **Figura 4.8** são apresentados os espectros dos materiais obtidos pelo processo sol-gel e tratadas termicamente a 700 °C/8h.

FIGURA 4.8- Espectros RAMAN dos materiais obtidos de para os materiais obtidos de TiO_2 e $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{0,3}\text{Tb}_{0,04}\text{Yb}_x$ ($x= 0\%; 0,1\%; 0,5\%; 1,0\%; 1,2\%; 1,5\%$) pelo método sol-gel e tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$ sob excitação em 532 nm .



Fonte: Dados de pesquisa.

O material TiO_2 intrínseco apresentou modos vibracionais referentes a fase rutilo, com base na teoria de grupo, a fase rutilo de simetria D_{4h} apresenta quatro modos vibracionais ativos em $\sim 143, 239$ (devido a processos multifonons) 449 e 612 cm^{-1} .

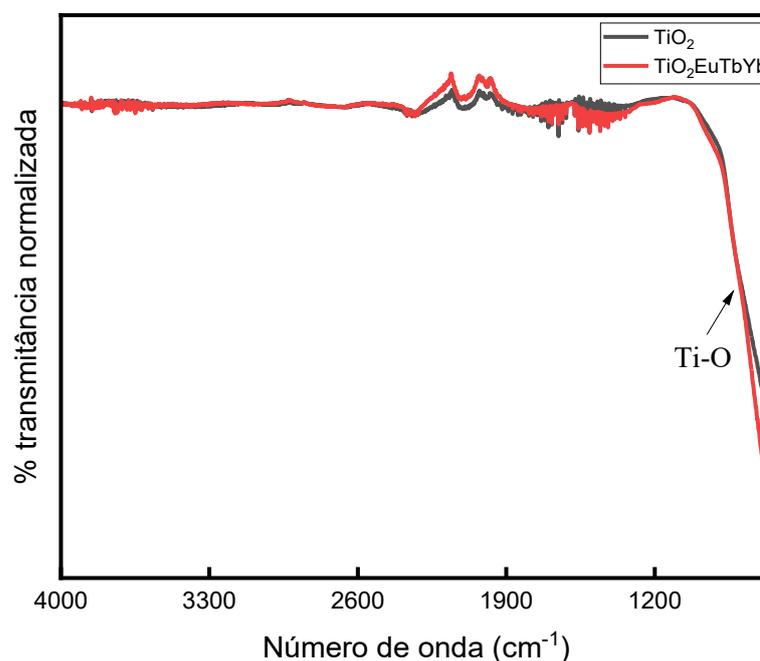
Os materiais TiO_2 dopados com íons TR^{3+} apresentaram a fase anatase de simetria D_{2d} que possui 6 modos vibracionais ativos ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$), localizados em $\sim 144, 197, 399, 515, 519$ e 639 cm^{-1} que correspondem respectivamente ao estiramento simétrico (O-Ti-O), à deformação angular simétrica (O-Ti-O), à deformação angular assimétrica (O-Ti-O) e ao estiramento (Ti-O). Não foi observado nos modos vibracionais que indicariam mistura de fases para os materiais contendo terras raras. (ARANTES et al., 2019a; PENA et al., 2016)

Ao analisar os resultados dos espectros RAMAN, identifica-se a mudança na fase cristalina do material quando a amostra é dopada com íons TR^{3+} de rutilo para anatase.

4.1.5- Espectroscopia de absorção FT-IR

Através da técnica de espectroscopia vibracional FT-IR, avaliou-se se os materiais sintetizados apresentaram grupos desativadores de fluorescência. Os espectros obtidos estão representados na **Figura 4.9**.

FIGURA 4.9- Espectros FT-IR dos materiais obtidos de TiO₂ dopados com íons TR³⁺ pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h.



Fonte: Dados de pesquisa.

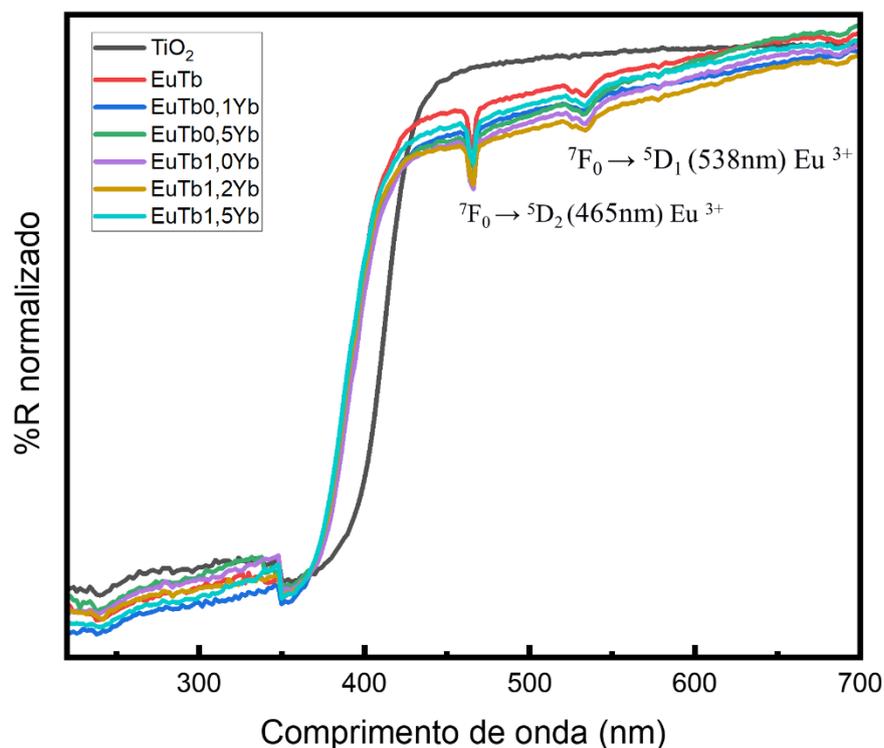
Os materiais sintetizados não apresentaram banda de absorção na região do infravermelho correspondente ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos hidroxilas (-OH) por volta de 3450 cm⁻¹ que poderiam estar presentes na superfície das partículas constituintes das amostras obtidas e se nota a ausência de modos vibracionais de flexão em 1637 cm⁻¹ da ligação O-H, sendo que, a presença de grupos -OH desativaria a fluorescência da transição ⁵D₀ → ⁷F₂ (615nm) dos íons Eu³⁺. (FERNANDES et al., 2009)

Também foi possível observar o pico alargado referente à ligação Ti-O em 653 cm⁻¹ conforme relatado na literatura e sendo representado nos espectros um fragmento deste, devido a faixa mínima de operação do equipamento. (AL-MALIKI; AL-RUBAIY, 2022; AL-OUBIDY; KADHIM, 2019)

4.1.6- Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis

Cada fase cristalina do material TiO₂ apresenta valores diferentes de band gap (BG) e são relatados na literatura o efeito da diminuição dos BG através da dopagem do material com outros íons. A fim de averiguar uma possível influência da dopagem com os íons TR³⁺ nos BGs do TiO₂, faz-se necessário o uso da técnica de espectroscopia de reflectância. Os espectros de reflectância difusa, **Figura 4.10**, foram obtidos na faixa de 250 a 700 nm, através dos dados obtidos foi possível estimar os band gaps ópticos.

FIGURA 4.10- Espectros de reflectância difusa dos materiais obtidos de TiO₂ dopados com íons TR³⁺ pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h.



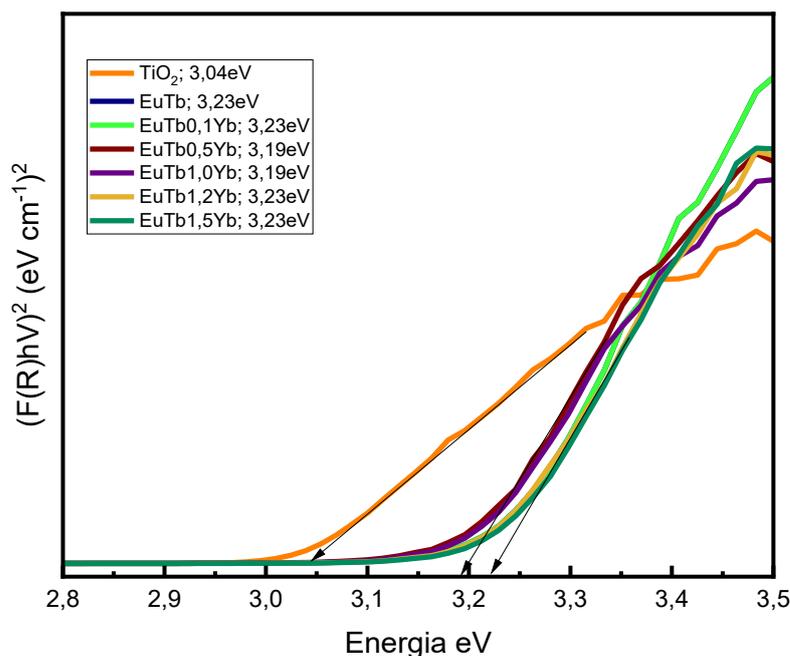
Fonte: Dados de pesquisa.

O valor do band gap é uma propriedade importante em dispositivos fotovoltaicos e fotodegradação, uma vez que a transferência dos elétrons da banda de valência para a banda de condução faz parte do processo. Convertendo os dados obtidos por reflectância difusa na região do UV-vis para $(F(R)h\nu)^2$ através do método de Kubelka-Munk (MDLOVU et al., 2023; WANG et al., 2022) pela (Equação 3), foram obtidos os gráficos $(F(R)h\nu)^2$ versus a energia (eV).

$$h\nu \propto (h^0 - E_g^{opt})^2 \quad (3)$$

Extrapolando a parte linear da curva foram estimados os valores de band gap óptico para cada composto representado na **Figura 4.11**.

FIGURA 4.11- Espectros de $(F(R)h\nu)^2$ em função da energia (eV) para as amostras TiO_2 dopados com íons TR^{3+} pelo método sol-gel e tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$.



Fonte: Dados de pesquisa.

Os valores de band gaps (3,19 eV, 3,23 eV) encontrados para os materiais dopados com os íons TR^{3+} estão próximos ao valor de band gap para a fase cristalina anatase do material TiO_2 (3,2 eV), já a amostra sem dopantes possui uma energia de band gap (3,04 eV) próximo ao encontrado para a fase rutilo (3,0 eV). (BHETHANABOTLA; RUSSELL; KUHN, 2017; COROMELCI et al., 2022) As bandas de valência dos materiais cuja fase cristalina é anatase, correspondem aos orbitais do O (2p) e os orbitais do Ti (3d) como banda de condução. Ao dopar o TiO_2 com íons de metais de transição ocorre o decréscimo de energia de gap dos materiais. Íons de metais de transição de altos raios iônicos levam ao excesso ou deficiência de oxigênio na rede cristalina causando defeitos e alteração da estrutura eletrônica dos materiais obtidos e consequentemente podem resultar em portadores de cargas e estados localizados dentro do band gap, contribuindo para a diminuição da energia de band gap. (MDLOVU et al., 2023; WANG et al., 2022; YAO; SUI; SHI, 2011) Ao dopar o material dióxido de titânio com íons TR^{3+} não houve mudanças significativas nos valores de band gaps pela baixa influência dos orbitais 4f

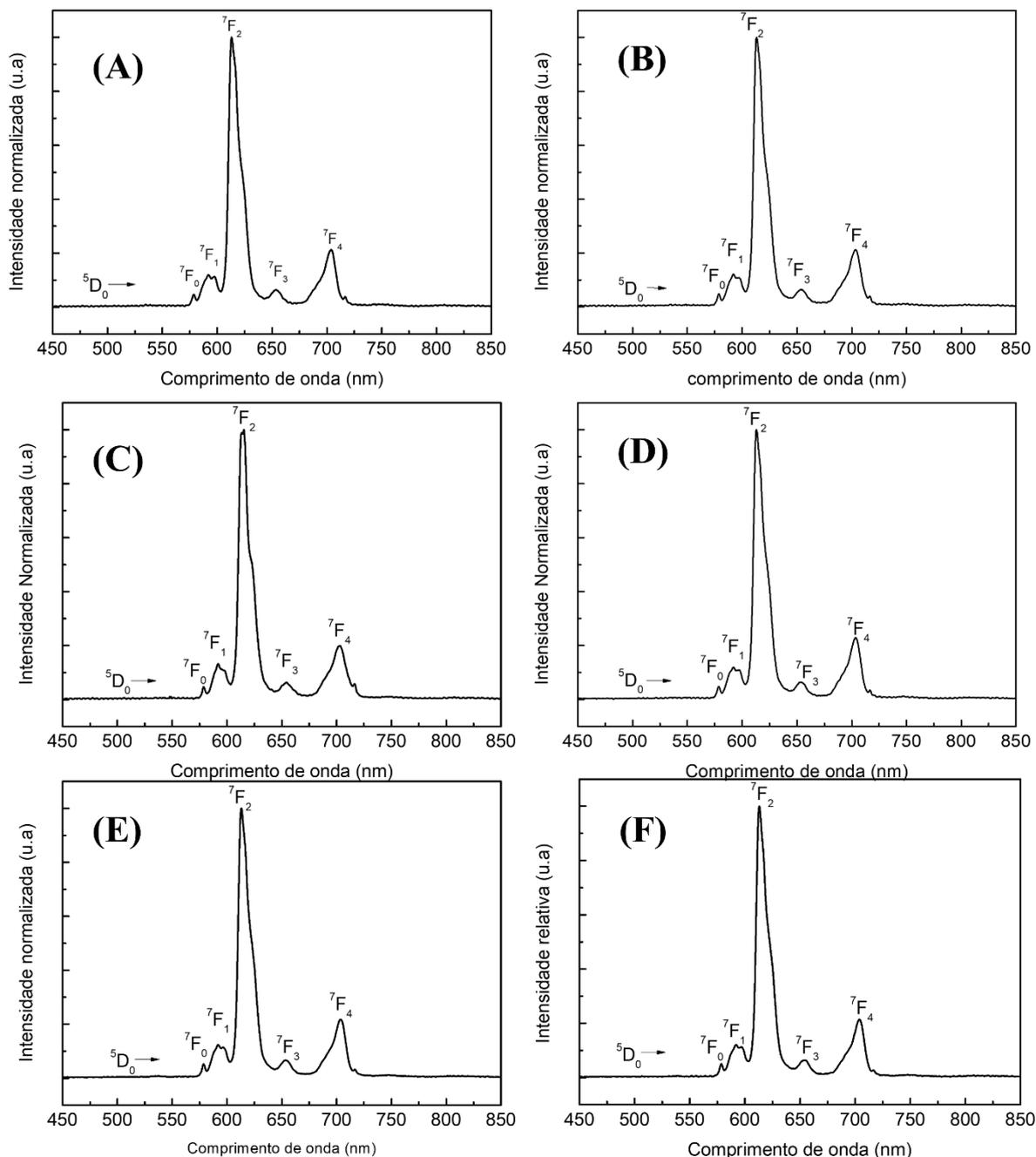
na formação de ligações e assim levando a uma menor sobreposição dos orbitais dos íons TR^{3+} , tal efeito acontece pelo efeito de blindagem dos orbitais 5s e 6p blindarem eficientemente os orbitais 4f, que se encontra mais internamente na distribuição radial dos orbitais.

A blindagem eficiente nos elétrons mais energéticos dos elementos do bloco *f* levam à um caráter iônico maior e não resulta em portadores de cargas e estados localizados dentro do band gap da matriz hospedeira, considerando os íons utilizados como dopantes (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Yb^{3+}). Pode-se inferir pelos resultados descritos anteriormente por DRX e RAMAN juntamente com os band gaps ópticos obtidos que a elevação de energia de gap se deve pela mudança de fase cristalina na matriz hospedeira (TiO_2) causada pelos íons dopantes.

4.1.7- Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de emissão são representados na **Figura 4.12** dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$, registrados em temperatura ambiente, comprimento de onda de excitação de 405 nm.

FIGURA 4.12- Espectros de emissão para os materiais $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_x$ ($x=$ **A-** 0%; **B-** 0,1%; **C-** 0,5%; **D-** 1,0%; **E-** 1,2%; **F-** 1,5%) pelo método sol-gel e tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$, excitados em 405nm.



Fonte: dados de pesquisa

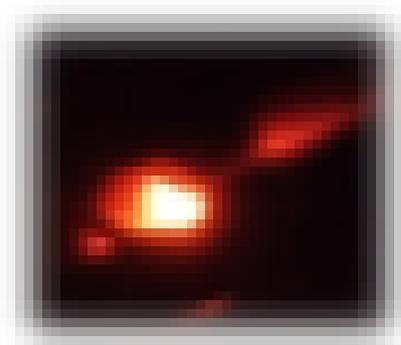
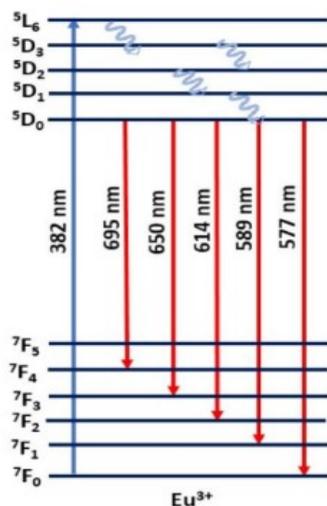
Pelo espectro registrado com excitação em 405nm são observadas bandas características de transições intraconfiguracionais f-f do íon Eu^{3+} , com concentração fixa para todos os materiais. As bandas localizadas em 578,49 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), 581 a 600 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 612 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 652,7nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$) e 704 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$). (RADHA et al., 2022) A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ocorre por dipolo elétrico, apresentou uma alta intensidade e o aparecimento das bandas finas entre 570,00 nm e 700,00 nm associadas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (J: 0-4) (**Figura 4.13**) indicam que o sítio de simetria onde o íon Eu^{3+} se encontra na estrutura do TiO_2 não

possui centro de inversão e no mesmo ambiente químico para todos os materiais. (YAO; SUI; SHI, 2011)

Ao analisar os espectros de emissão, nota-se que foram obtidas altas intensidades de emissão, devido ao não aparecimento de ruídos e as bandas bem definidas e com alta resolução. Os espectros obtidos possibilitam que várias características (BINNEMANS, 2015) da incorporação dos íons Eu^{3+} na estrutura da matriz hospedeira.

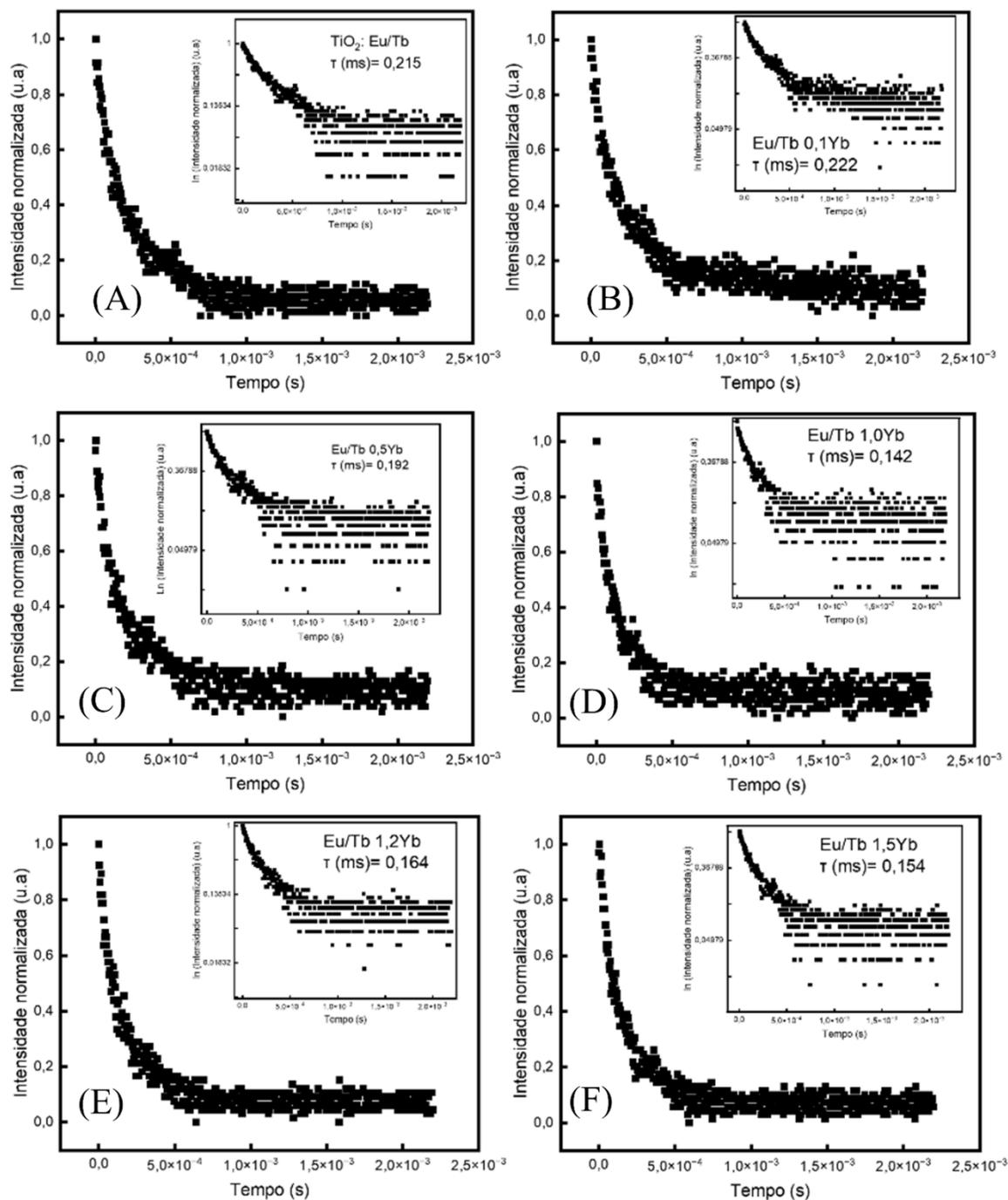
- A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi observada em seu aspecto simétrico, indicando que o íon Eu^{3+} esteja localizado em sítios de baixa simetria, C_{nv} , C_n ou C_s .
- A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ocorreu com dupla degenerescência, indicando um relativo campo cristalino forte atuando no íon metálico e que o íon se encontra em sítio de baixa simetria local.
- A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ considerada hipersensível por dipolo elétrico, dependente da simetria do poliedro e da natureza (densidade de carga e polarizabilidade) dos átomos ligantes do poliedro de coordenação, apresenta como a mais intensa das transições e caracteriza a emissão predominante na região do vermelho aproximadamente em 615nm.
- A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ é menos intensa do que as outras transições e não contribui para esclarecimento do ambiente químico ao redor do íon emissor.
- A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ apresentou emissão mais intensa do que a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, devido provavelmente a polarizabilidade dos oxigênios ligantes presentes na matriz hospedeira.

FIGURA 4.13- Diagrama em níveis de energia sob excitação em 382 nm para as transições referentes ao íon Eu^{3+} e o registro da emissão vermelha característica da banda centrada em torno de 614 nm.



O tempo de vida do estado excitado da transição $5D_0 \rightarrow 7F_2$ foi monitorado com o auxílio de laser de excitação em 405nm e as curvas exponenciais estão representadas na **Figura 4.14**.

FIGURA 4.14- Curvas exponenciais de tempo de vida do estado excitado da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para os materiais obtidos de $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_x$ ($x = A- 0\%$; **B-** 0,1%; **C-** 0,5%; **D-** 1,0%; **E-** 1,2%; **F-** 1,5%) pelo método sol-gel e tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$, excitados em 405nm.

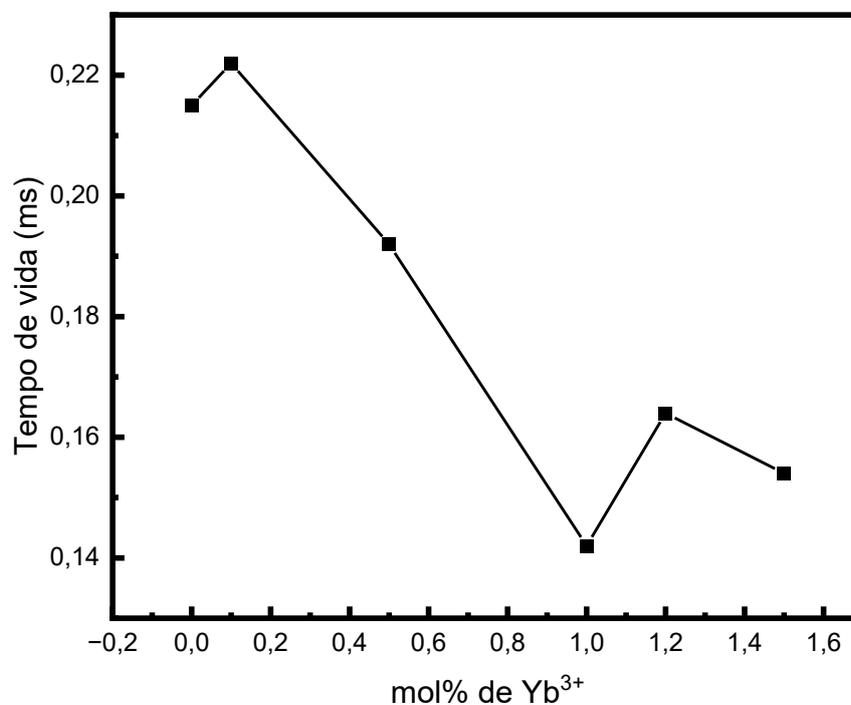


Fonte: dados de pesquisa

Os valores de tempo de vida do estado excitado foram obtidos e para melhor compreensão do efeito da co-dopante foi plotado um gráfico em função da concentração mol% de íon Yb^{3+} . Provocado pelo *quenching* de concentração, este comportamento consiste na

redistribuição não-radiativa de parte da energia do íon ativador para um íon vizinho por meio de relaxação cruzada. O aumento da concentração favorece a diminuição das distâncias entre os íons e conseqüentemente mecanismos de relaxação cruzada são favorecidos em detrimento dos processos via mecanismos radiativos. Os gráficos que representam o decaimento do tempo de vida seguem representados na **Figura 4.15**.

FIGURA 4.15- Gráfico de tempo de vida do estado excitado da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ vs. Concentração em mol% de íon Yb^{3+} , para os materiais obtidos de $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_x$ ($x=$ A- 0%; B- 0,1%; C- 0,5%; D- 1,0%; E- 1,2%; F- 1,5%) pelo método sol-gel e tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$, excitados em 405 nm.



Fonte: Dados de pesquisa.

Os materiais $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_{0-1,5\%}$ apresentaram propriedades promissoras como alto tempo de vida do estado excitado para a banda em 615 nm, fase cristalina anatase, band gaps associados à mudança de fase e tamanho de cristalito pequenos em relação ao material puro.

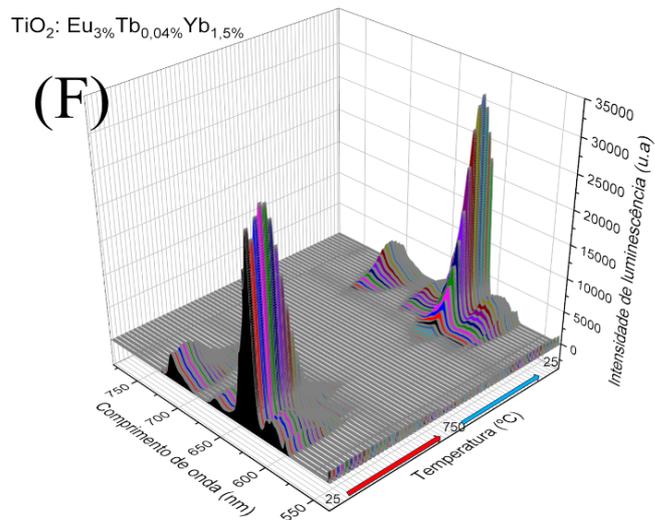
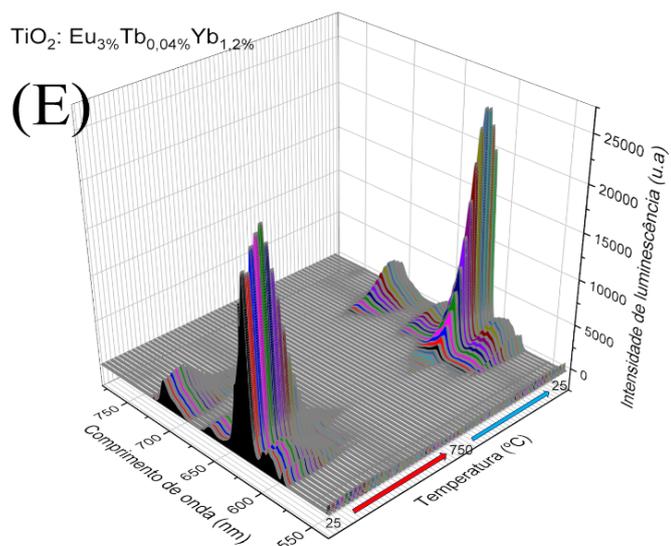
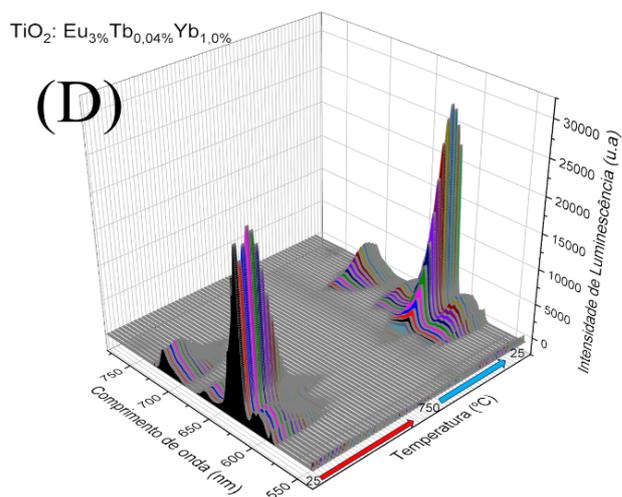
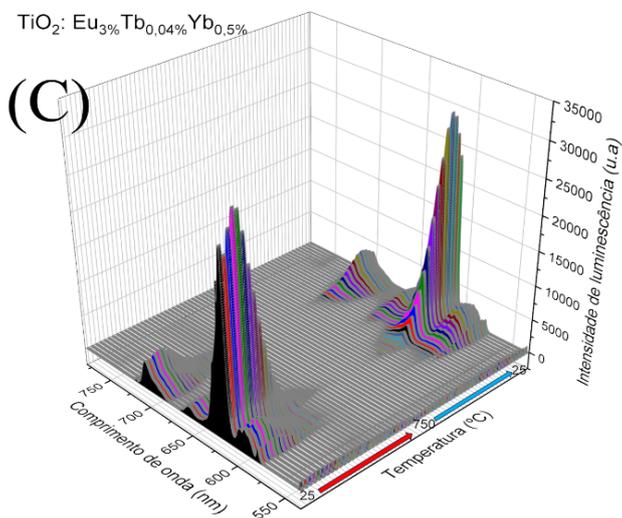
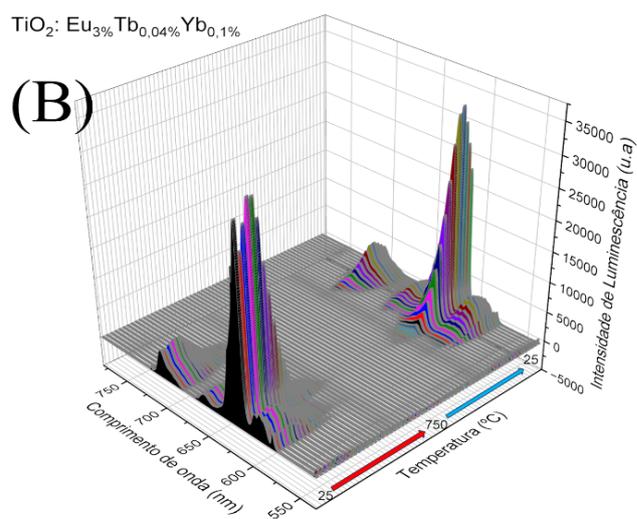
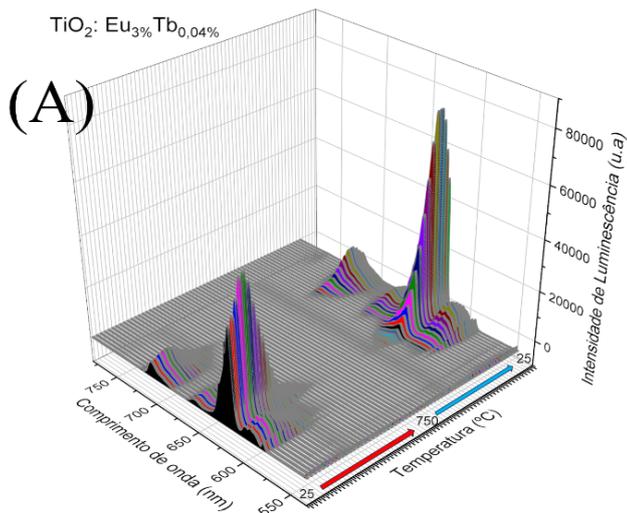
4.1.8- Espectroscopia de fotoluminescência- Termometria óptica.

Os termômetros ópticos de materiais contendo íon emissor Eu^{3+} são baseados na variação das intensidades relativas de emissão pela indução da temperatura nos dois níveis de energia termicamente acoplados decorrentes das transições do íon Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$). Os picos estreitos observados são atribuídos às transições de elétrons 4f de Eu^{3+} , incluindo transições múltiplas para emissões no amarelo (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) e vermelho (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Ambas as emissões de banda estreita exibem as mesmas tendências quando aumenta a temperatura, diminuindo suas intensidades significativamente.

Os espectros de emissão dos materiais $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{3\%} \text{Tb}_{0,04\%} \text{Yb}_x$ ($x= 0\%; 0,1\%; 0,5\%; 1,0\%; 1,2\%; 1,5\%$) sob excitação no comprimento de onda de 532 nm, foi possível avaliar a influência do aumento da temperatura como um fator supressor dos estados excitados na faixa térmica de 25 °C até 750° C. Cada espectro foi obtido com variação de 25 °C em uma rampa de aquecimento até a temperatura superior da qual os materiais sintetizados foram calcinados. A calcinação dos materiais se deu na temperatura de 700 °C durante oito horas de reação, sendo assim foi proposto um acréscimo de 50° C para que seja possível analisar o efeito da temperatura na estrutura e /ou intensidade de luminescência. Os materiais também passaram pelo processo de arrefecimento de 750 °C para 25 °C na qual também foi analisado a influência da variação da temperatura em condições de resfriamento na intensidade relativa de luminescência.

Todos os espectros de emissão dependentes das temperaturas para todos os materiais a base de dióxido de titânio estão apresentados na **Figura 4.16**.

FIGURA 4.16- Espectros de emissão dependentes da variação de temperatura (25 °C – 750°C) para os materiais $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{3\%} \text{Tb}_{0,04\%} \text{Yb}_x$ ($x=$ **A-** 0%; **B-** 0,1%; **C-** 0,5%; **D-** 1,0%; **E-** 1,2%; **F-** 1,5%) obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/8h, excitados em 532 nm.



Fonte: dados de pesquisa

As intensidades relativas de emissão dos materiais foram suprimidas quando se atingiu a temperatura de 798,15 K (525 °C), sendo assim, foi considerado para os cálculos da razão das intensidades de luminescência (FIR) somente os espectros até essa temperatura.

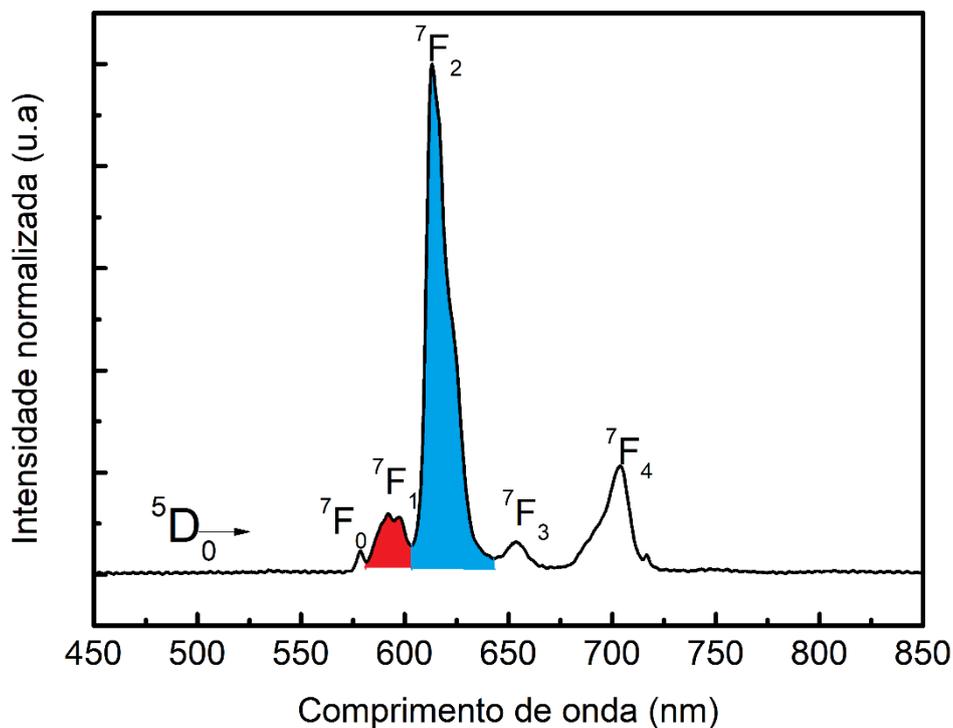
Os materiais a base de TiO₂ que apresentaram maiores intensidades relativas foram TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} Yb_x (x= 0%; 0,1% e 0,5%) respectivamente. Em linhas anteriores foram discutidas nas seções de DRX, RAMAN e espectroscopia de reflectância difusa, para os materiais dopados com íons TR³⁺, uma única fase cristalina da matriz hospedeira (anatase) foi obtida. A fase anatase é responsável pela absorção da energia de excitação e transferência para o íon emissor Eu³⁺, com a variação de temperatura imaginava-se que poderia ocorrer a mudança da fase anatase para a fase rutilo dos materiais devido à fase rutilo ser termodinamicamente favorável. (LIU et al., 2010; NAPOLI et al., 2009)

A fase rutilo, altamente simétrica em relação a fase anatase possui um centro de inversão e simetria D_{4h}, desativaria os estados excitados dos íons emissores devido a transição ⁵D₀ → ⁷F₂ ocorrer por dipolo elétrico. Tal fase é termicamente favorável, ao arrefecer os materiais para a temperatura de 298,15 K (25 °C) nota-se que a intensidade relativa de luminescência surge novamente. A emissão observada após arrefecimento dos materiais demonstra a estabilidade da fase anatase por influência dos íons TR³⁺ na rede cristalina do TiO₂.

Para o material TiO₂: Eu_{3%} Tb_{0,04%} foi observado um fenômeno do aumento da intensidade relativa de luminescência após o processo de arrefecimento, diante do ocorrido surge duas hipóteses, com o tratamento térmico até 750 °C em seguida do resfriamento até 25 °C defeitos de superfície podem ser diminuídos e assim favorecer o aumento na intensidade de emissão em 615 nm da principal banda do íon Eu³⁺ ou ocorre a migração dos íons Eu³⁺ para sítios de menor simetria local e assim favorecendo a emissão deste material.

Em cada temperatura em Kelvin para todos os materiais, foi possível determinar a razão de área das bandas de intensidade de fluorescência (FIR) das transições entre ⁵D₀ → ⁷F₂ e ⁵D₀ → ⁷F₁ do íon Eu³⁺, a área das bandas de emissão é representada na **Figura 4.17**.

FIGURA 4.17- Espectro de emissão com as áreas demarcadas para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (vermelho) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (azul), utilizado para o cálculo de razão de intensidade de luminescência (FIR) dos materiais obtidos de TiO_2 dopados com íons TR^{3+} pelo método sol-gel e tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$, excitados em 532 nm .



Para analisar a sensibilidade térmica dos materiais $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{3\%} \text{Tb}_{0,04\%} \text{Yb}_x$ ($x = 0\%$; $0,1\%$; $0,5\%$; $1,0\%$; $1,2\%$; $1,5\%$), a sensibilidade relativa (S_R) foi calculada por meio da Equação (3) (BUARQUE et al., 2018).

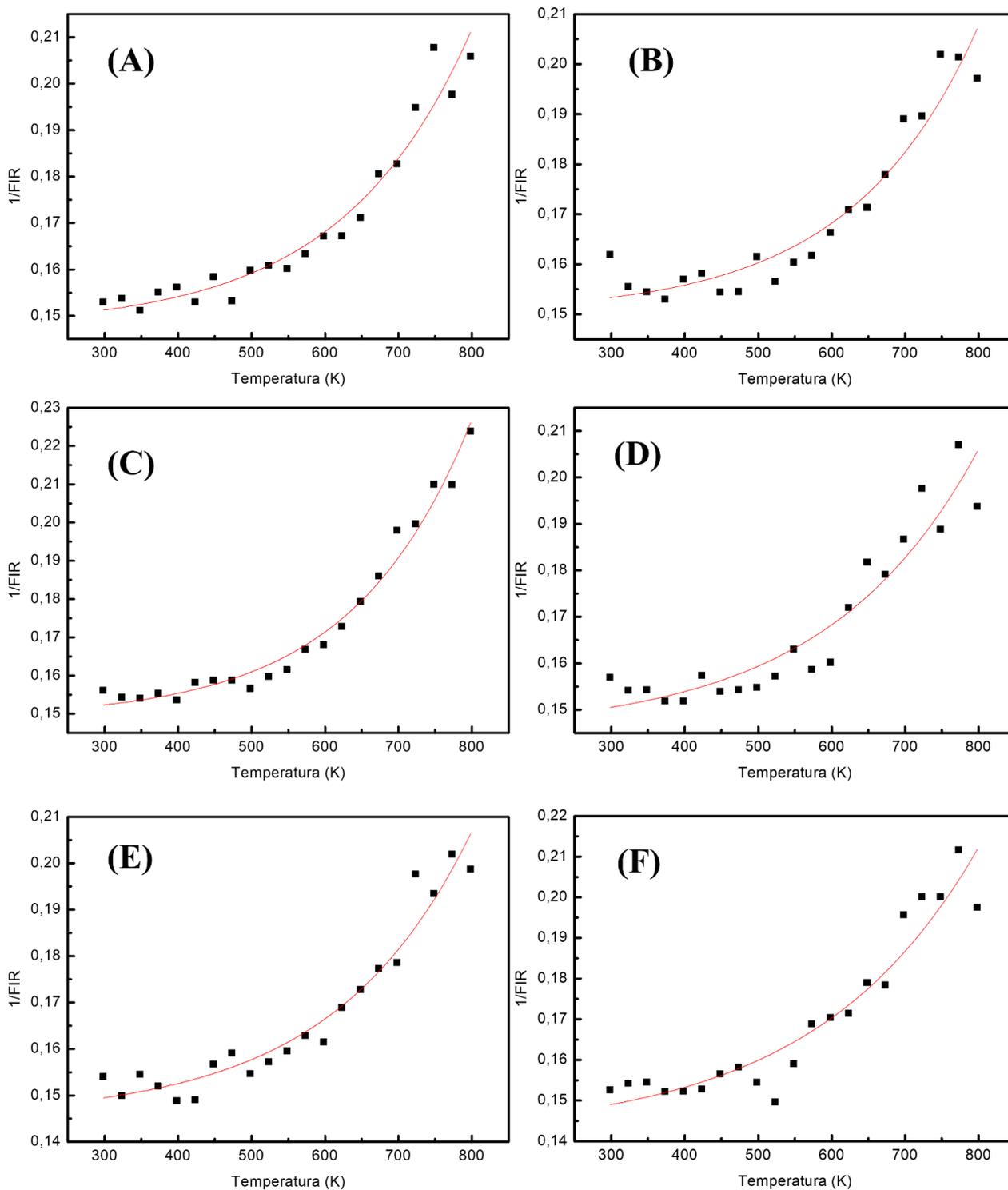
$$S_R = \frac{1}{FIR} \cdot \frac{dFIR}{dT} \quad (3)$$

Para as transições entre ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} , os comprimentos de onda para delimitação de área:

- $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ = determinada entre $581,6\text{ nm}$ e $602,7\text{ nm}$.
- $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ = determinada entre $602,7\text{ nm}$ e $638,57\text{ nm}$.
- FIR = razão de $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ por $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$.

Segundo a equação (3), a função de $1/FIR$ vs. Temperatura (K) são apresentados na **Figura 4.18**, as equações exponenciais foram obtidas e calculado as expressões matemáticas de suas derivadas. Seus respectivos R^2 indicando a boa concordância dos dados.

FIGURA 4.18- 1/FIR vs. temperatura, para os materiais obtidos de $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{3\%} \text{Tb}_{0,04\%} \text{Yb}_x$ ($x=\text{A} - 0\%$; **B**- 0,1%; **C**- 0,5%; **D**- 1,0%; **E**- 1,2%; **F**- 1,5%) pelo método sol-gel e tratados termicamente a 700 °C/ 8h, excitados em 532 nm.



Fonte: dados de pesquisa

A partir dos valores $1/\text{FIR}$ dependentes da temperatura em Kelvin e dos ajustes exponenciais, as equações obtidas que descrevem a influência térmica na intensidade de luminescência são apresentadas a seguir:

$$(A) \frac{1}{\text{FIR}} = 0,1475 + 6,793 \times 10^{-4} e^{0,00569 T}; R^2 = 0,946; \frac{d\text{FIR}}{dT} = 4,048 \times 10^{-6} e^{0,00569 T}$$

$$(B) \frac{1}{\text{FIR}} = 0,1502 + 5,572 \times 10^{-4} e^{0,00579 T}; R^2 = 0,915; \frac{d\text{FIR}}{dT} = 3,226 \times 10^{-6} e^{0,00579 T}$$

$$(C) \frac{1}{\text{FIR}} = 0,1488 + 5,429 \times 10^{-4} e^{0,00621 T}; R^2 = 0,977; \frac{d\text{FIR}}{dT} = 3,371 \times 10^{-6} e^{0,00621 T}$$

$$(D) \frac{1}{\text{FIR}} = 0,1451 + 1,270 \times 10^{-3} e^{0,00484 T}; R^2 = 0,885; \frac{d\text{FIR}}{dT} = 6,147 \times 10^{-6} e^{0,00484 T}$$

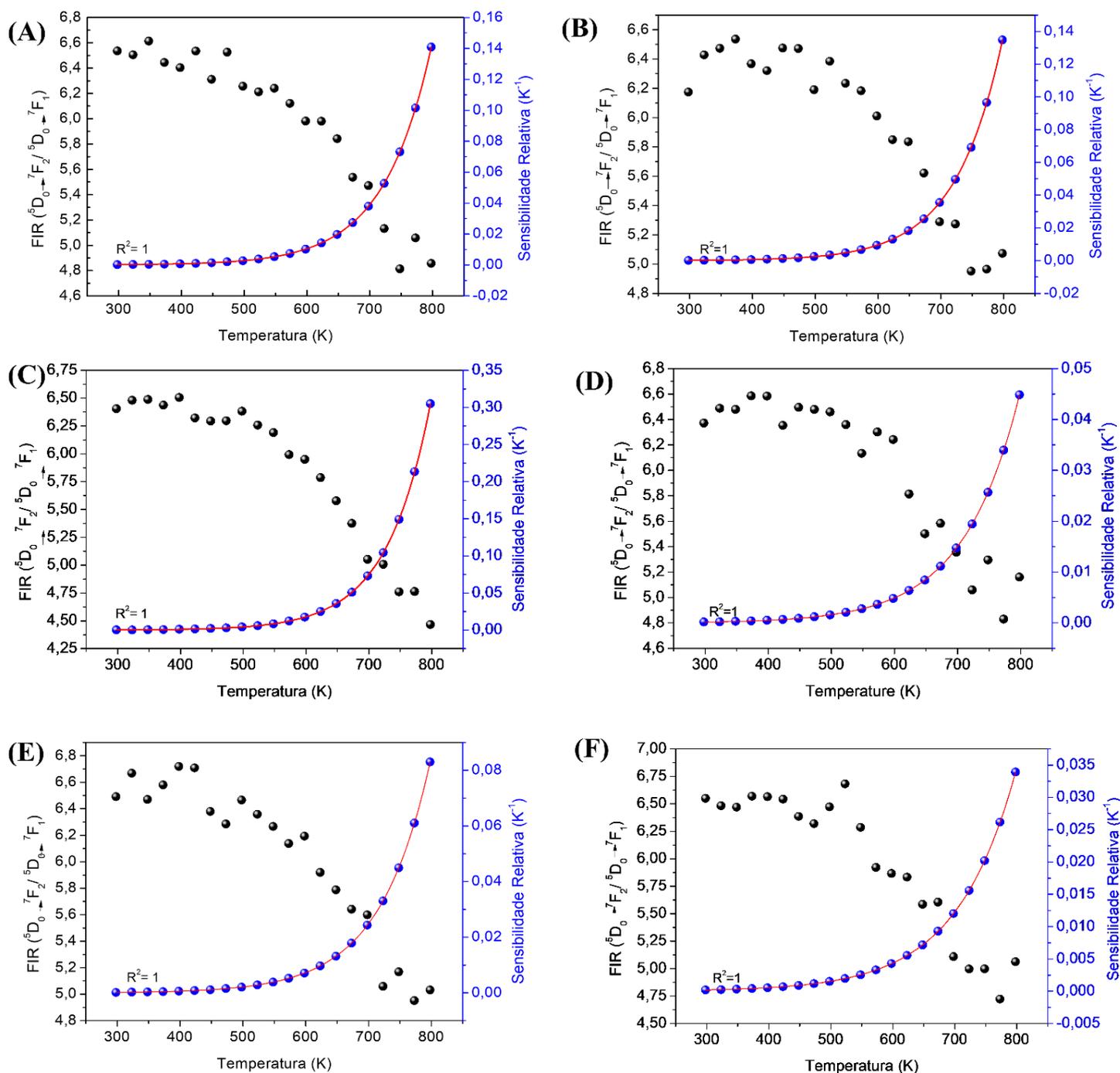
$$(E) \frac{1}{\text{FIR}} = 0,1452 + 8,670 \times 10^{-4} e^{0,00533 T}; R^2 = 0,940; \frac{d\text{FIR}}{dT} = 4,621 \times 10^{-6} e^{0,00533 T}$$

$$(F) \frac{1}{\text{FIR}} = 0,1415 + 1,930 \times 10^{-3} e^{0,0045 T}; R^2 = 0,946; \frac{d\text{FIR}}{dT} = 8,687 \times 10^{-6} e^{0,00569 T}$$

Os valores de argumento das exponenciais são relativamente próximos (0,00484-0,00621), indicam que a diferença de energia entre os estados ${}^7\text{F}_1$ e ${}^7\text{F}_2$ são similares para todos os materiais óxidos sintetizados com as diferentes concentrações de íons Yb^{3+} .

Através das derivadas das equações exponenciais foram calculadas as sensibilidades relativas térmicas para as temperaturas 298,15 K até 798,15 K para todos os materiais obtidos. Na **Figura 4.19** estão apresentados os valores de FIR e sensibilidade térmica dependentes da temperatura.

FIGURA 4.19- Razão da intensidade de fluorescência -FIR (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) e sensibilidade relativa em função da temperatura para os materiais de $TiO_2: Eu_{3\%} Tb_{0,04\%} Yb_x$ ($x = A- 0\%; B- 0,1\%; C- 0,5\%; D- 1,0\%; E- 1,2\%; F- 1,5\%$) obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$, excitados em 532 nm .



Fonte: dados de pesquisa

Ao analisar o perfil de sensibilidade relativa térmica dos materiais baseados em dióxido de titânio percebe-se que entre as temperaturas de 298,15 K à 498,15 K existe um período de estabilidade térmica, embora haja aumento da intensidade de luminescência das bandas de emissões, a relação das bandas referentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permanecem constantes. Indicando assim, que mesmo em temperaturas relativamente altas de até 498,15 K não é capaz de suprimirem a emissão dos íons Eu^{3+} por decaimentos não radiativos causados pelos fônons das ligações químicas.

O material $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{3\%} \text{Tb}_{0,04\%} \text{Yb}_{0,5\%}$ apresentou uma maior sensibilidade térmica, chegando à $0,31 \text{ K}^{-1}$, comparado com outros nanotermômetros relatados na literatura. A **Tabela 4.4** apresenta as sensibilidades térmicas de diversos nanotermômetros já estudados. Vale ressaltar que materiais de TiO_2 ainda carecem de estudos aplicados em termometria óptica, com a vantagem de se utilizar óxido de um metal muito abundante na crosta terrestre, largamente estudado como um semicondutor em células solares. O estudo do efeito da indução da temperatura em células solares embora pouco explorado, os esforços têm-se concentrados nas células convencionais de silício.

O material à base de TiO_2 triplamente dopado com 3% em mol de Eu^{3+} , 0,04% em mol de Tb^{3+} em relação ao Ti^{4+} e com 0,5% em mol de Yb^{3+} em relação ao número de mols de Eu^{3+} demonstrou ser capaz não só de atingir sensibilidades térmicas comparadas a de outros materiais, mas também ao efeito de estabilização da fase anatase da matriz hospedeira permitindo que ocorra emissão reversível uma vez que a fase rutilo é termodinamicamente mais favorável do que a anatase.

TABELA 4.4- Sensibilidade térmica para diferentes materiais nanoparticulados dopados com íons TR³⁺ usados para sensor térmico via FIR.

Nanotermômetro	S _r (K ⁻¹)	Temperatura de operação	Tipo de sensor	Referência
Y ₃ NbO ₇ : Er ³⁺ , Yb ³⁺	1,31	303,15 K	FIR	(BORGES et al., 2022)
YnbO ₄ : Sm ³⁺	0,43	500,00 K	FIR	(DACANIN et al., 2014)
Y ₂ O ₃ : Ho ³⁺ , Yb ³⁺	0,00119	450 K	FIR	(PERRELLA et al., 2023)
SiO ₂ -Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , Tb ³⁺	0,00294	303 K	FIR	(SANTOS ALVES et al., 2020)
ZnO-CaTiO ₃ : Er ³⁺ /Yb ³⁺	0,00105	311 K	FIR	(TIWARI et al., 2015)
MgWO ₄ : Er ³⁺ /Yb ³⁺ /Mn ⁴⁺	0,02586	303 K	FIR	(PRASAD; RAI, 2022)
Ba ₃ Y ₄ O ₉ :Ho ³⁺ /Tm ³⁺ /Yb ³⁺	0,0149	27-327°C	FIR	(LIU et al., 2019)
TiO ₂ : Eu _{3%} Tb _{0,04%} Yb _{0,5%}	0,31	798,15 K	FIR	Dados de pesquisa.

CONCLUSÕES

Os materiais TiO₂ dopados com íons TR³⁺ foram obtidos pelo método sol-gel catalisado por ácido em meio alcóolico e tratados termicamente á 700°C durante 8h apresentaram como fase cristalina anatase em relação a fase rutilo do material intrínseco. Os resultados obtidos por DRX e RAMAN indicam a influência dos íons Eu³⁺, Tb³⁺ e Yb³⁺ na rede cristalina do semicondutor TiO₂ promovendo a mudança de fase rutilo para anatase, sendo esta, a fase importante que o material deva apresentar para maior efetividade dos processos fotocatalíticos e seu emprego em sistemas fotovoltaicos.

Os tamanhos de cristalitos e microdeformação dos materiais foram obtidos através do refinamento de Rietveld, os parâmetros de Rietveld adquiridos foram de excelente qualidade o que dá robustez aos dados obtidos, pelas equações de Williamson-Hall e Debye-Scherrer através dos difratogramas também foram obtidos boas aproximações ao refinamento de Rietveld que indicam o efeito dos íons dopantes na estrutura do TiO₂ levando a diminuição do

tamanho de cristalito e aumento de microdeformações estruturais nas partículas, assim como a pureza de fases em todos os materiais obtidos.

Através das micrografias por MEV e MET foi possível observar a ocorrência do efeito da dopagem na diminuição do tamanho das partículas por ação dos íons inseridos na matriz hospedeira. Pelo MET, foi possível estimar o tamanho das partículas em escala nanométrica e com os dados de tamanho de cristalito pelas equações de Williamson-Hall e Debye-Scherrer na seção de DRX obteve-se nanocristais, o tamanho das partículas são próximas aos tamanhos de cristalitos. Sendo esse fator importante, uma vez que partículas menores apresentam área superficial maior e podem contribuir para maior eficiência do material semiconductor em dispositivos fotovoltaicos e em processos fotocatalíticos.

As isotermas de adsorção e dessorção apresentaram características de materiais mesoporosos, com elevação da área superficial em relação à diminuição do tamanho de partículas.

Através dos espectros de FT-IR, os estiramentos simétricos e assimétricos do estiramento (O-H) não foram detectados, indicando que a temperatura de calcinação (700°C) foi suficiente para remoção deste grupo na superfície dos materiais.

Os band gaps ópticos estimados pela equação de Kubelka-Munk através dos espectros de reflectância difusa foram coerentes pelos valores de BGs referentes as fases cristalinas rutilo (3,0 eV) e anatase (3,20 eV).

A fase anatase contribui para transferência de energia absorvida na região do UV para os íons Eu^{3+} por não conter centro de inversão, uma vez que a banda de emissão referente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615nm) é hipersensível pela simetria aonde o íon se encontra na matriz hospedeira. O material $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{3\%} \text{Tb}_{0,04\%} \text{Yb}_{0,1\%}$ apresentou maior tempo de vida do estado excitado para a banda de emissão principal do íon Eu^{3+} e, portanto, sendo o material adequado para seguir com futuras aplicações.

O material $\text{TiO}_2: \text{Eu}_{3\%} \text{Tb}_{0,04\%} \text{Yb}_{0,5\%}$, possui alta sensibilidade térmica relativa são ideais para sensores de temperatura de alta precisão, esses sensores são essenciais em indústrias como a metalúrgica, onde a monitorização precisa das temperaturas durante processos de fundição e tratamento térmico é crítica para garantir a qualidade dos produtos. Os resultados adquiridos colaboram para que mais nanotermômetros ópticos a base de dióxido de titânio, sejam estudados visto o custo-benefício dessa classe de materiais ser mais vantajoso comparado aos nanotermômetros reportados na literatura.

REFERÊNCIAS

AGNALDO, J. S. et al. **Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante (TiO₂ dye sensitized solar cells)**. Disponível em: <www.sbfisica.org.br>.

AKMAN, E. et al. Europium and terbium lanthanide ions co-doping in TiO₂ photoanode to synchronously improve light-harvesting and open-circuit voltage for high-efficiency dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 202, p. 227–237, 15 maio 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.108>

AL-MALIKI, F. J.; AL-RUBAIY, M. A. Synthesis and study the concentration effect on the photocatalytic activity of titania nanoparticles as anti-bacteria using reactive magnetron sputtering technique. **Optical and Quantum Electronics**, v. 54, n. 6, 1 jun. 2022. <https://doi.org/10.1007/s11082-022-03756-y>

ALONSO, N. et al. Luminescence and structural properties of europium doped titania in the 600–750 °C range. **Open Ceramics**, v. 14, 1 jun. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100362>

AL-OUBIDY, E. A.; KADHIM, F. J. Photocatalytic activity of anatase titanium dioxide nanostructures prepared by reactive magnetron sputtering technique. **Optical and Quantum Electronics**, v. 51, n. 1, 1 jan. 2019. <https://doi.org/10.1007/s11082-018-1738-z>

ANANTH, S. et al. Direct synthesis of natural dye mixed titanium dioxide nano particles by sol-gel method for dye sensitized solar cell applications. **Optik**, v. 125, n. 1, p. 495–498, jan. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.07.018>

ANTIĆ, Ž. et al. Multisite luminescence of rare earth doped TiO₂ anatase nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2–3, p. 1064–1069, 15 ago. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.016>

ARANTES, D. C. et al. Effect of structural and Eu³⁺ amount in TiO₂ semiconductor material on downconversion photoluminescence properties. **Optical Materials**, v. 88, p. 522–533, 1 fev. 2019a. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.020>

BHETHANABOTLA, V. C.; RUSSELL, D. R.; KUHN, J. N. Assessment of mechanisms for enhanced performance of Yb/Er/titania photocatalysts for organic degradation: Role of rare earth elements in the titania phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 156–164, 1 mar. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.008>

BINNEMANS, K. **Interpretation of europium (III) spectra. Coordination Chemistry Reviews** Elsevier B.V., 1 jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>

BORGES, F. H. et al. Luminescent thermometry based on Er³⁺/Yb³⁺ co-doped yttrium niobate with high NIR emission and NIR-to-visible upconversion quantum yields. **Journal of Luminescence**, v. 248, 1 ago. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118986>

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, 25 out. 2010. <https://doi.org/10.1002/adma.201001780>

BRITES, C. D. S. et al. **Thermometry at the nanoscale. Nanoscale**, 21 ago. 2012. <https://doi.org/10.1039/c2nr30663h>

BRITES, C. D. S.; LIMA, P. P.; CARLOS, L. D. Tuning the sensitivity of Ln³⁺-based luminescent molecular thermometers through ligand design. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 497–502, 1 jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.025>

BUARQUE, J. M. 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**, v. 107, p. 295–307, 1 nov. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.07.007>

CANCHANYA-HUAMAN, Y. et al. Strain and grain size determination of ceo₂ and tio₂ nanoparticles: Comparing integral breadth methods versus rietveld, μ -raman, and tem. **Nanomaterials**, v. 11, n. 9, 1 set. 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11092311>

CARVALHO, E. F. A.; CALVETE, M. J. F. Solar energy: Past, present... a whole future. **Revista Virtual de Química**, v. 2, n. 3, 2010. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20100018>

CHANCHANGI, Y. N. et al. **Nigeria's energy review: Focusing on solar energy potential and penetration. Environment, Development and Sustainability** Springer Science and Business Media B.V., 1 jul. 2023. DOI: [10.1007/s10668-022-02308-4](https://doi.org/10.1007/s10668-022-02308-4)

COROMELCI, C. et al. Enhanced visible light activated mesoporous titania by rare earth metal doping. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 341, 1 ago. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112072>

DAČANIN, L. R. et al. Temperature quenching of luminescence emission in Eu^{3+} - and Sm^{3+} -doped YNbO_4 powders. **Journal of Luminescence**, v. 151, p. 82–87, jul. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.008>

DUBEY, S.; SARVAIYA, J. N.; SESHADRI, B. **Temperature dependent photovoltaic (PV) efficiency and its effect on PV production in the world - A review**. Energy Procedia. Anais...Elsevier Ltd, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.072>

FERNANDES, M. et al. Dual role of a di-urethanesil hybrid doped with europium β -diketonate complexes containing either water ligands or a bulky chelating ligand. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 733–742, 2009. <https://doi.org/10.1039/B813155D>

GRABOWSKA, E. et al. Modification of titanium (IV) dioxide with small silver nanoparticles: Application in photocatalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 4, p. 1955–1962, 31 jan. 2013. <https://doi.org/10.1021/jp3112183>

HAIYAN, W. et al. Study of erbium (III) doped titanium dioxide nanoparticles by photoacoustic spectroscopy. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 2, p. 211–214, 2010. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60082-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60082-X)

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. **Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method**, *J. Appl. Cryst.* Vol. 20, 1987, pp. 467-474 <https://doi.org/10.1107/S0021889887086199>

HORIKAWA, T.; DO, D. D.; NICHOLSON, D. **Capillary condensation of adsorbates in porous materials.** *Advances in Colloid and Interface Science.* Elsevier B.V., 14 nov. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.08.003>

HOSSAIN, M. K.; HOSSAIN, M. M.; AKHTAR, S. Studies on Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of TiO₂ and Cr-Doped TiO₂ for the Degradation of p-Chlorophenol. *ACS Omega*, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05107>

JAQUE, D.; VETRONE, F. **Luminescence nanothermometry Nanoscale.** Royal Society of Chemistry,, 7 ago. 2012. <https://doi.org/10.1039/c2nr30764b>

KIM, H.; JO, S.; LEE, T. S. Synthesis of chemically bound conjugated polymer on TiO₂ for a visible-light-driven photocatalyst: Changeable surface wettability. *Materials and Design*, v. 203, 1 maio 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109630>

KUŞKAYA, S. et al. The role of solar energy usage in environmental sustainability: Fresh evidence through time-frequency analyses. *Renewable Energy*, v. 206, p. 858–871, 1 abr. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.02.063>

LI, A. et al. Infrared-laser and upconversion luminescence in Ho³⁺-Yb³⁺ codoped tellurite glass microsphere. *Journal of Luminescence*, v. 218, 1 fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116826>

LIU, M. et al. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: Facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Chemical Communications*, v. 46, n. 10, p. 1664–1666, 2010. <https://doi.org/10.1039/b924172h>

LIU, S. et al. **High sensitive Ln³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ (Ln³⁺ = Ho³⁺, Er³⁺) tri-doped Ba₃Y₄O₉ upconverting optical thermometric materials based on diverse thermal response from non-thermally coupled energy levels.** *Ceramics International* Elsevier Ltd., 1 jan. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.162>

LIVRAGHI, S. et al. Nitrogen-doped titanium dioxide active in photocatalytic reactions with visible light: A multi-technique characterization of differently prepared materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 44, p. 17244–17252, 6 nov. 2008. <https://doi.org/10.1021/jp803806s>

MAHJABEEN, F.; BETAR, B. Revolutionizing Solar Energy: The Impact of Artificial Intelligence on Photovoltaic Systems. **Article in International Journal of Multidisciplinary Sciences and Arts**, 2023. DOI: [10.47709/ijmdsa.v2i1.2599](https://doi.org/10.47709/ijmdsa.v2i1.2599)

MDLOVU, N. V. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of dye contaminants in wastewater over W-doped titania nanotubes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 146, 1 maio 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104863>

MEAKIN, P. **MODELS FOR COLLOIDAL AGGREGATION**. Disponível em: <www.annualreviews.org>. DOI: [10.1146/annurev.pc.39.100188.001321](https://doi.org/10.1146/annurev.pc.39.100188.001321)

NAPOLI, F. et al. The nitrogen photoactive centre in N-doped titanium dioxide formed via interaction of N atoms with the solid. Nature and energy level of the species. **Chemical Physics Letters**, v. 477, n. 1–3, p. 135–138, 28 jul. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.06.050>

NINAN, G. G.; VARGHESE, M.; BALACHANDRAN, M. Performance of DSSC with green synthesized and thermodynamically sintered Bi-phase TiO₂ with various sensitizers. **Optical Materials**, v. 149, 1 mar. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115004>

PATLE, L. B. et al. **Synthesis and structural analysis of Fe doped TiO₂ nanoparticles using Williamson Hall and Scherer Model**. AIP Conference Proceedings. **Anais...American Institute of Physics Inc.**, 8 maio 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5032380>

PENA, A. L. et al. Structural and optical investigations of Eu³⁺-doped TiO₂ nanopowders. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6914–6923, 1 maio 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.077>

PERRELLA, R. V. et al. Temperature sensing based on upconversion properties of Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺ tri-doped Y₂O₃ micro particles phosphors obtained by conventional precipitation method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 297, 1 nov. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116780>

PRABHU, Y. T. et al. X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 04, n. 01, p. 21–28, 2014. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2014.41004>

PRASAD, M.; RAI, V. K. Simultaneous effects of synthesis temperature and dopants on MgWO₄ UC phosphors. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 10, n. 3, 1 jul. 2022. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/ac6ab7>

PRATHEEPA, M. I.; LAWRENCE, M. X-Ray Diffraction Analyses of Titanium Dioxide Nanoparticles. **International Journal of Scientific Research in Science and Technology**, 2017.

PUJOTOMO, I.; DIANTARI, R. * A. Characteristics Surface Temperature of Solar Cell Polycrystalline Type to Output Power. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20187301008>

R1ETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for nuclear and Magnetic Structures. **J. Appl. Cryst.** (1969). **2**, 65-71 <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>

RADHA, E. et al. Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase TiO₂ thin films. **Journal of Luminescence**, v. 244, 1 abr. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118727>

SANTOS ALVES, L. L. et al. Photoluminescence properties of the material based on SiO₂-Y₂O₃:Eu³⁺, Tb³⁺ under different in situ temperature prepared by the sol-gel process. **Journal of Luminescence**, v. 222, 1 jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117109>

SHAKER, L. M. et al. Examining the influence of thermal effects on solar cells: a comprehensive review. **Sustainable Energy Research**, v. 11, n. 1, 4 fev. 2024. <https://doi.org/10.1186/s40807-024-00100-8>

STEPHENS, P. W. **Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction**. **J. Appl. Cryst.** (1999). 32, 281±289. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889898006001>

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

TIWARI, S. P. et al. Enhanced temperature sensing response of upconversion luminescence in ZnO-CaTiO₃: Er³⁺/Yb³⁺ nano-composite phosphor. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 150, p. 623–630, 17 jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.05.081>

TOBY, B. H. Applied Crystallography EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **J. Appl. Cryst.**, v. 34, 2001. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, abr. 2013. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>

VITORETI, A. B. F. et al. Titanium dioxide application in solar cells. **Revista Virtual de Quimica**, v. 9, n. 4, p. 1481–1510, 1 ago. 2017. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170086>

WANG, R. et al. Y/Eu co-doped TiO₂: Synthesis and photocatalytic activities under UV-light. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 2, p. 154–159, 1 fev. 2015. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60396-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60396-3)

WANG, Y. Y. et al. Recent advances in non-metal doped titania for solar-driven photocatalytic/photoelectrochemical water-splitting. **Journal of Energy Chemistry**, v. 66, p. 529–559, 1 mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.08.038>

WU, J. et al. Synthesis, characteristics, and antibacterial activity of a rare-earth samarium/silver/titanium dioxide inorganic nanomaterials. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 8, p. 727–732, 1 ago. 2014. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60133-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60133-2)

YAO, S.; SUI, C.; SHI, Z. Preparation and characterization of visible-light-driven europium doped mesoporous titania photocatalyst. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 10, p. 929–933, 2011. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60571-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60571-6)