

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


**GUILHERME DE LIMA FERNANDES**

**Influência da co-dopagem com íons  $\text{La}^{3+}$  em sistemas binários de óxidos de  
 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{:Eu}^{3+}$  obtidos pelo método sol-gel**

**UBERLÂNDIA - MG**

**2025**

GUILHERME DE LIMA FERNANDES


 ORCID: 0000-0002-0381-7839

**Influência da co-dopagem com íons  $La^{3+}$  em sistemas binários de óxidos de  $SiO_2-TiO_2:Eu^{3+}$  obtidos pelo método sol-gel**

Tese de Doutorado apresentada ao Conselho do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI) do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientador:**

Jefferson Luis Ferrari

 ORCID: 0000-0002-1239-0988

UBERLÂNDIA - MG

2025

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

F363 Fernandes, Guilherme de Lima, 1980-  
2025 Influência da co-dopagem com íons La<sup>3+</sup> em sistemas binários de óxidos de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtidos pelo método sol-gel [recurso eletrônico] / Guilherme de Lima Fernandes. - 2025.

Orientador: Jefferson Luis Ferrari.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.717>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

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



## ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 180, PPGQUI				
Data:	Dezessete de dezembro de dois mil e vinte e cinco	Hora de início:	13:35	Hora de encerramento:	17:35
Matrícula do Discente:	12123QMI003				
Nome do Discente:	Guilherme de Lima Fernandes				
Título do Trabalho:	Influência da co-dopagem com íons La <sup>3+</sup> em sistemas binários de óxidos de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> obtidos 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				
<a href="#">ODS</a>	ODS 4 - Educação de qualidade: assegurar a educação inclusiva, equitativa e de qualidade, e promover oportunidades de aprendizagem ao longo da vida para todos; ODS 7 - Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos. ODS 17 - Parcerias e meios de implementação: fortalecer os meios de implementação e revitalizar a parceria global para o desenvolvimento sustentável				

Reuniu-se, por webconferência, no link: [meet.google.com/sdi-hwqy-vkr](https://meet.google.com/sdi-hwqy-vkr), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Renata Cristina de Lima** e **Gustavo Von Poelhsitz** da Universidade Federal de Uberlândia; **Márcio de Sousa Góes**, da Universidade Federal da Integração Latino-Americana; **Heveson Luis Lima de Matos**, da Universidade Federal do Oeste da Bahia e **Jefferson Luis Ferrari**, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, **Dr. Jefferson Luis Ferrari**, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do 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 Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Presidente**, em 17/12/2025, às 17:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Cristina de Lima, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/12/2025, às 17:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Von Poelhsitz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/12/2025, às 17:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Márcio de Sousa Góes, Usuário Externo**, em 17/12/2025, às 18:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heveson Luis Lima de Matos, Usuário Externo**, em 17/12/2025, às 18:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **6853162** e o código CRC **41F606EE**.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela oportunidade de estudar.

Ao Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari pela oportunidade a mim oferecida de adquirir novos conhecimentos, pela excelente orientação, dedicação, competência, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.

A equipe do grupo DeMITeR (Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos com Terras Raras), pela amizade, companheirismo e auxílio em todas as etapas da execução do projeto de pesquisa, em especial à Rebecca, Thaís e Guilherme.

Ao meu querido amigo, Jordy Angelo Carneiro (1993 ~ 2025). Sua paixão pela Química e sua incansável dedicação à pesquisa sempre foram uma fonte constante de inspiração para mim. Sua memória permanecerá viva neste trabalho, e serei eternamente grato por sua amizade, auxílio, apoio e orientação.

A equipe do GPOTM (Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais) Nilmar, Jorge Mabjaia, Luiz Neto, Vitor Silva e Prof. Acácio pela contribuição científica, quanto aquisições e análises de espectros de fotoluminescência e tempo de vida.

Aos meus pais, Ney e Artemisia, aos meus irmãos, Bruno e Leonardo, a minha esposa Daniela, aos meus filhos, Gabriel e Rafael, aos meus sogros, sogras, cunhados, concunhados, cunhadas, concunhadas e toda minha família pelo carinho, paciência, compreensão, apoio e companheirismo.

Aos queridos amigos do Instituto de Física da UFU: Prof. Gustavo Foresto, José Carlos, Agrenor, Samila, Alessandro, Valter, Marlon e tantos outros.

Aos Professores que tive no Instituto de Química da UFU, pela oportunidade de aprender ainda mais sobre conceitos científicos.

Aos funcionários do Instituto de Química da UFU.

A Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia por fornecer os equipamentos e suporte técnico para a realização dos experimentos.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e a FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) quanto às colaborações oferecidas a pós-graduação do Instituto de Química e às pesquisas do grupo DeMITeR.

“O principal é a sabedoria; adquira, pois, a sabedoria, e com tudo o que possui adquira o entendimento”  
Provérbios 4:7 (Bíblia [...], 2015, Pv 5, 7, p.1004)

## RESUMO

Este estudo investiga a síntese e a caracterização de materiais fotoluminescentes baseados em matrizes de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  codopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ . Preparadas via método sol-gel e calcinadas a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , as matrizes foram analisadas por Difração de Raios X (DRX), espectroscopia Raman, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fotoluminescência (PL). Os resultados estruturais confirmaram a estabilização da fase anatase, onde a incorporação de  $\text{La}^{3+}$  atuou como inibidor do crescimento cristalino, exceto em concentrações de 0,3 e 1,0 mol%, que exibiram um regime singular de comportamento *bulk*. A análise de reflectância difusa (DRS) revelou um *band gap* direto ajustável entre 2,75 e 3,02 eV, correlacionado à desordem estrutural monitorada pela energia de Urbach. O tratamento térmico mostrou-se crucial, promovendo a remoção de supressores hidroxila e resultando em um salto médio de 6,5 vezes (547%) nos tempos de vida ( $\tau$ ), que atingiram valores superiores a  $1000\text{ }\mu\text{s}$ . A análise espectroscópica indicou que a codopagem com  $\text{La}^{3+}$  induz uma quebra de simetria no sítio local do  $\text{Eu}^{3+}$  (simetrias  $C_s$ ,  $C_n$  ou  $C_{nv}$ ), evidenciada pelo desdobramento da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  em três singletos e por um aumento de 120% na intensidade de emissão da banda hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . O monitoramento *in situ* da PL em função da temperatura comprovou a reversibilidade e a robustez térmica do sistema, mitigando efeitos de *quenching*. Esses achados demonstram o alto potencial dos compósitos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{:Eu}^{3+},\text{La}^{3+}$  para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos avançados, como WLEDs e sensores para termometria óptica de alta sensibilidade.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sol-gel,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , Európio, Lantânio, Fotoluminescência, Energia de Urbach, Termometria Óptica.

## ABSTRACT

*This study investigates the synthesis and characterization of photoluminescent materials based on SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> matrices co-doped with Eu<sup>3+</sup> and La<sup>3+</sup>. Prepared via the sol-gel method and calcined at 750 °C, the matrices were analyzed by X-ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Photoluminescence (PL). Structural results confirmed the stabilization of the anatase phase, where the incorporation of La<sup>3+</sup> acted as a crystal growth inhibitor, except at concentrations of 0.3 and 1.0 mol%, which exhibited a singular bulk-like behavior regime. Diffuse reflectance analysis (DRS) revealed an adjustable direct band gap between 2.75 and 3.02 eV, correlated with the structural disorder monitored by the Urbach energy. Thermal treatment proved crucial, promoting the removal of hydroxyl suppressors and resulting in an average 6.5-fold (547%) jump in luminescence lifetimes ( $\tau$ ), which reached values exceeding 1000  $\mu$ s. Spectroscopic analysis indicated that La<sup>3+</sup> co-doping induces a symmetry breaking at the Eu<sup>3+</sup> local site (site symmetries C<sub>s</sub>, C<sub>n</sub> ou C<sub>nv</sub>), evidenced by the splitting of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> transition into three singlets and a 120% increase in the emission intensity of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> hypersensitive band. In situ PL monitoring as a function of temperature confirmed the reversibility and thermal robustness of the system, mitigating quenching effects. These findings demonstrate the high potential of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>,La<sup>3+</sup> composites for the development of advanced photonic devices, such as WLEDs and high-sensitivity sensors for optical thermometry.*

**KEYWORDS:** Sol-gel, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Europium, Lanthanum, Photoluminescence, Urbach energy, Optical thermometry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** - Diagrama de fase cristalina do  $TiO_2$ : Pressão *versus* Temperatura. ....23
- Figura 2** - Posicionamento dos octaedros de  $TiO_6$  que formam as estruturas cristalinas do  $TiO_2$ : rutilo, anatase e brookita. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio (O) e as esferas cinzas os átomos de titânio (Ti). ....24
- Figura 3** - O diagrama de esferas e bastões da estrutura da sílica cristalina (quartzo) e sílica amorfa (vidro) ..... 26
- Figura 4** - Representação esquemática do processo de síntese sol-gel. .... 30
- Figura 5** – (a) Excitação direta e indireta com transferência de energia resultando em emissão de luz ou calor, por ativadores (A), hospedeiros (H) e sensibilizadores (S). (b) Mecanismos básicos de luminescência de downconversion e upconversion. .... 33
- Figura 6** – Esquema de níveis de energia de íons  $Eu^{3+}$  mostrando possíveis transições de bombeamento e laser. NR (relaxamento não radiativo). .... 34
- Figura 7** – Diagrama de energia parcial de  $Eu^{3+}$  ( $4f^6$ ) ilustrando a magnitude relativa do desdobramento da configuração  $4f^6$  provocado sucessivamente pela: Interação Eletrostática (Repulsão Intereletrônica), Acoplamento Spin-Órbita (Estados Multipletos, como o  ${}^7F_J$ ), Desdobramento de Campo Cristalino (Assimetria Local e Simetria Pontual). As setas descendentes indicam as transições luminescentes radiativas a partir dos estados excitados  ${}^5D_0$  e  ${}^5D_1$ . .... 35
- Figura 8** - Difrátogramas de raios-X das matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas via sol-gel e tratadas termicamente a 750 °C por 4h, dopadas com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,3 e 5 mol%). .... 45
- Figura 9** - Difrátograma de raios-X da matriz binária  $SiO_2-TiO_2$  sintetizada pelo método sol-gel e tratada termicamente a 750 °C por 4 h, dopada com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e 0,3 mol% de  $La^{3+}$ . O painel superior à direita apresenta o ajuste gaussiano usado para

determinar a posição central do pico e a curva suavizada do difratograma. ....48

**Figura 10** - Espectros de espalhamento Raman das matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, não tratadas termicamente, dopadas com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%). .... 49

**Figura 11** - Espectros de espalhamento Raman de matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel e tratadas termicamente a 750 °C por 4 h, dopadas com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1; 0,3; 1 e 5 mol%). .... 50

**Figura 12** - Espectros de espalhamento Raman de matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  dopadas com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1; 0,3; 1 e 5 mol%), com destaque na banda principal  $E_g$  do  $TiO_2$  (a) não normalizados e (b) normalizados. Estimativa do (d) tamanho das partículas de  $TiO_2$  com base no deslocamento da banda  $E_g$  e (c) comparativo dos tamanhos com relação a concentração de  $La^{3+}$ . .... 53

**Figura 13** - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, dopadas com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%) tratadas termicamente a 750 °C. .... 56

**Figura 14** - Espectros de reflectância difusa de matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, sem tratamento térmico. São apresentadas as matrizes não dopadas e aquelas dopadas com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%). .... 59

**Figura 15** - Espectros de reflectância difusa de matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, tratadas termicamente a 750 °C por 4h, não dopadas e dopadas com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%). .... 60

**Figura 16** – Espectros de absorção gerados com a função de Kubelka-Munk [Eq.7] versus energia do fóton  $h\nu$  (eV) e determinação do *band gap* com base em espectros de reflectância difusa de matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, tratadas termicamente a 750 °C por 4h, não dopadas e dopadas com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e

diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%).....63

**Figura 17** – (a) Espectros de coeficiente de absorção linearizados versus energia do fóton  $h\nu$  (eV) e (b) determinação da energia de Urbach com base em espectros de reflectância difusa de matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas via método sol-gel, tratadas termicamente a 750 °C por 4h, não dopadas e dopadas com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%).....66

**Figura 18** – Dados comparativos: (a) Energia de Urbach em função da concentração  $La^{3+}$ , (b) *Band gap* direto em função da concentração  $La^{3+}$  e (c) tamanho dos domínios de  $TiO_2$  em função da concentração  $La^{3+}$ . ▲ Representa o compósito ST sem dopantes e ● representa o compósito dopado com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%). .....68

**Figura 19** - Espectros de fotoluminescência de matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, dopadas com 4% molar de  $Eu^{3+}$  e 5% molar de  $La^{3+}$ , sem tratamento térmico (linha cinza) e tratadas termicamente a 750 °C por 4 h (linha azul), excitadas a 532 nm. Os espectros apresentados no painel superior à direita foram normalizados por intensidade e plotados em função do número de onda, o que é ideal para comparação com modos vibracionais.....70

**Figura 20** - Espectros de fotoluminescência de matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, tratadas termicamente a 750 °C por 4 h e dopadas com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e concentrações variáveis de  $La^{3+}$  (0,1; 0,3; 1 e 5 mol%). A figura inclui no painel superior à direita um gráfico comparativo da razão de intensidade entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  em função da concentração de  $La^{3+}$ . O painel superior à esquerda exibe os espectros sem normalização de intensidade. ....71

**Figura 21** - Matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, não dopadas e dopadas com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e concentrações variáveis de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%), ambas não tratadas e tratadas termicamente a 750 °C por 4h, (a) sob iluminação ambiente de uma lâmpada fluorescente branca fria e (b) sob iluminação de luz negra UV-A (330–400nm). .....74

**Figura 22** - Curva de tempo de vida monoexponencial no estado excitado para a

transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  da matriz binária  $SiO_2-TiO_2$  sintetizada pelo método sol-gel, dopada com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e 5 mol% de  $La^{3+}$ , sem tratamento térmico, excitada a 532 nm. O painel superior à direita mostra a variação do tempo de vida no estado excitado em função da concentração de  $La^{3+}$ . ..... 75

**Figura 23** - Curva de tempo de vida em estado excitado monoexponencial para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  da matriz binária  $SiO_2-TiO_2$  sintetizada pelo método sol-gel, dopada com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e 5 mol% de  $La^{3+}$ , após tratamento térmico a 750 °C por 4 h, excitada a 532 nm. O painel superior à direita mostra a variação do tempo de vida em estado excitado em função da concentração de  $La^{3+}$ . ..... 76

**Figura 24** - Espectros de fotoluminescência de matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel e dopadas com (a) 4 mol%  $Eu^{3+}$  e (b) 4 mol%  $Eu^{3+}$  e 5 mol%  $La^{3+}$ . A evolução da luminescência foi monitorada in situ em função da temperatura, incluindo o início e o fim do tratamento térmico a 750 °C por 4 h, e durante o resfriamento à temperatura ambiente. Os painéis superiores à direita de cada espectro destacam a intensidade espectral dentro da faixa de temperatura central durante a evolução da luminescência. .... 78

**Figura 25** - Espectros de fotoluminescência de matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel e dopadas com (a) 4 mol%  $Eu^{3+}$  e (b) 4 mol%  $Eu^{3+}$  e 5 mol%  $La^{3+}$ , previamente tratadas termicamente a 750 °C por 4 h. A evolução da luminescência foi monitorada durante o aquecimento até 500 °C e o subsequente resfriamento à temperatura ambiente. .... 79

**Figura 26** – EDS da amostra ST4Eu1La, matriz binária  $SiO_2-TiO_2$  dopada com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e 1 mol%  $La^{3+}$  sintetizada pelo método sol-gel e tratada termicamente a 750 °C por 4h. O resultado representa uma das regiões obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra ST4Eu1La. .... 81

**Figura 27** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel e tratadas termicamente a 750 °C por 4h: (a) não dopadas, (b) dopadas com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e (c) dopadas com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e 0,1 mol%  $La^{3+}$ . ..... 83

**Figura 28** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de matrizes binárias  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizadas pelo método sol-gel e tratadas termicamente a 750 °C por 4h, dopadas com 4 mol% de  $\text{Eu}^{3+}$  e concentrações variáveis de  $\text{La}^{3+}$ : (d) 0,3, (e) 1 e (f) 5 mol%. ..... 84

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Correlação do número de componentes do campo cristalino para as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 1-4$ ) presentes nos espectros de luminescência para íon  $Eu^{3+}$  em locais de diferentes simetrias pontuais..... 36
- Tabela 2** - Quantidades de precursores usadas para sintetizar compósitos de  $SiO_2-TiO_2$  dopados ( $Eu^{3+}$ : 0,0 - 4,0 mol%,  $La^{3+}$ : 0,0 - 5,0 mol%) através do método sol-gel. .... 41
- Tabela 3** - Quantidades de precursores em percentual em peso (wt%) usadas para sintetizar compósitos de  $SiO_2-TiO_2$  dopados através do método sol-gel, calculados em relação à massa da matriz final de óxidos ( $\approx 0,5875$  g). .... 41
- Tabela 4** - Comparação entre volumes iônicos dos dopantes e volumes dos sítios disponíveis na matriz  $SiO_2-TiO_2$ . .... 47
- Tabela 5** - Comparação entre volumes iônicos dos dopantes e volumes dos sítios disponíveis na matriz  $SiO_2-TiO_2$ . .... 52

## LISTA DE ABREVIações

CSNS	Células solares nanocristalinas sensibilizadas por corantes
DRS	Espectros de refletância difusa, do inglês <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>
DRX	Difração de raios-X
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético ou ácido etilenodiamino tetra-acético, do inglês <i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i>
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
IR	Infravermelho
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração, do inglês <i>International Centre for Diffraction Data</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NIR	Infravermelho próximo, do inglês <i>Near-Infrared</i>
PL	Espectroscopia de Fotoluminescência, do inglês <i>Photoluminescence spectroscopy</i>
SOFC	Células a combustível de óxido sólido, do inglês <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
TEOS	Ortossilicato de Tetraetila
TR	Terras Raras
TTIP	Tetraisopropóxido de Titânio ou Ortotitanato de tetra-isopropila
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta A ou Radiação Ultravioleta A (entre 315 e 400 nm)

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	19
1. Fundamentação teórica e materiais.....	21
1.1. Óxido de titânio ( $TiO_2$ ).....	22
1.2. Óxido de silício ( $SiO_2$ ).....	25
1.3. Sistema binário de sílica-titânia ( $SiO_2-TiO_2$ ).....	27
1.4. Precursores químicos e o método sol-gel .....	29
1.4.1. Mecanismos reacionais e precursores .....	30
1.5. Terras raras: aspectos históricos e propriedades gerais .....	32
1.5.1. O európio ( $Eu^{3+}$ ) e o lantânio ( $La^{3+}$ ) no sistema binário .....	33
1.5.2. Interações eletrônicas e simetria local .....	34
1.5.3. Sinergia na matriz $SiO_2-TiO_2$ e o papel do lantânio.....	36
2. OBJETIVOS.....	38
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	39
3.1. Preparação e padronização das soluções de lantanídeos ( $Eu^{3+}$ e $La^{3+}$ ).....	39
3.2. Síntese da matriz binária $SiO_2-TiO_2$ dopada com lantanídeos ( $Eu^{3+}$ e $La^{3+}$ ) .....	39
3.3. Caracterização dos materiais .....	42
3.3.1. Caracterização estrutural e vibracional .....	42
3.3.1.1. Difração de raios-X (DRX) .....	42
3.3.1.2. Espectroscopia Raman (RAMAN).....	42
3.3.1.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	43
3.3.2. Propriedades ópticas.....	43
3.3.2.1. Reflectância difusa (DRS).....	43
3.3.2.2. Fotoluminescência (PL) .....	43

3.3.3. Morfologia e microestrutura.....	44
3.3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
4.1. Análise por difração de raios-X (DRX).....	45
4.2. Análise por espectroscopia Raman (RAMAN).....	49
4.3. Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	55
4.4. Análise por reflectância difusa (DRS).....	58
4.4.1. Estimativa da largura de banda ( <i>band gap</i> ) .....	61
4.4.1.1. Fundamentação metodológica para o método de Kubelka-Munk.....	61
4.4.1.2. Análise dos resultados para <i>band gap</i> direto e indireto .....	62
4.4.2. Determinação da energia de Urbach .....	65
4.4.2.1. Fundamentação metodológica para energia de Urbach .....	65
4.4.2.2. Análise dos resultados para energia de Urbach .....	66
4.5. Análise por fotoluminescência (PL) .....	69
4.6. Estabilidade térmica e monitoramento da emissão .....	73
4.6.1. Tempos de vida de luminescência ( $\tau$ ) .....	74
4.6.2. Monitoramento <i>in situ</i> da estabilidade térmica e <i>quenching</i> de luminescência .....	77
4.7. Morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	80
CONCLUSÃO.....	85
REFERÊNCIAS .....	87

## INTRODUÇÃO

O avanço científico nas últimas décadas tem viabilizado a manipulação da matéria em escalas reduzidas, permitindo o desenvolvimento de materiais com propriedades físicas e químicas diferenciadas. Compostos estruturados em dimensões nanométricas com características luminescentes têm recebido atenção devido ao potencial de aplicação em setores tecnológicos estratégicos, como fotônica, telecomunicações, eletrônica, conversão de energia, termometria óptica e biossensoriamento (Adriess et al., 2023; Brites et al., 2011; Jaramillo-Fierro; León, 2023; Tri Tuan et al., 2022; Wang et al., 2023).

O interesse por esses materiais em aplicações biomédicas é crescente. Partículas de sílica contendo espécies de  $Eu^{3+}$ , por exemplo, apresentam viabilidade para o biossensoriamento e a engenharia de tecidos, devido à biocompatibilidade da matriz e à capacidade de conversão de energia do dopante (Arantes et al., 2019; Fneich et al., 2021). Considerando que o comportamento de biomoléculas é sensível a variações térmicas, o desenvolvimento de termômetros luminescentes baseados em partículas tem sido explorado para o monitoramento preciso de temperatura. Materiais contendo lantanídeos em seu estado trivalente são frequentemente investigados como sondas ópticas (Garvas et al., 2021). Nesse contexto, partículas de  $TiO_2$  dopadas com  $Eu^{3+}$  demonstram potencial para a termometria em células individuais, onde métodos de medição por contato são ineficazes. De forma análoga, sistemas de  $TiO_2$  contendo íons  $Nd^{3+}$  apresentam propriedades luminescentes adequadas para a detecção térmica em sistemas biológicos (Acosta et al., 2021).

A pesquisa atual tem evoluído para a concepção de sistemas multifuncionais que buscam superar as limitações intrínsecas das matrizes isoladas. Embora o  $SiO_2$  e o  $TiO_2$  apresentem propriedades individuais relevantes, o uso isolado dessas matrizes impõe restrições ao desempenho dos dispositivos. A sílica puramente amorfa, apesar de sua estabilidade e transparência, possui baixo índice de refração e carece de propriedades semicondutoras ou fotocatalíticas ativas. Por outro lado, o dióxido de titânio isolado apresenta elevada taxa de recombinação dos pares elétron-buraco e tendência à cristalização desordenada em altas temperaturas, o que resulta em perda de área superficial e aumento do espalhamento óptico

(*scattering*). (Azlan et al., 2021; Ghanati; Doğan; Yeşilyurt, 2024; Tuama et al., 2024).

A combinação estratégica desses óxidos no sistema binário  $SiO_2-TiO_2$  justifica-se pela sinergia entre seus componentes: a sílica atua como suporte estrutural que inibe a sinterização dos cristais de titânia, preservando a fase anatase em regimes térmicos elevados e reduzindo a recombinação de carga, enquanto o  $TiO_2$  provê a funcionalidade óptica e eletrônica necessária para a eficiência do sistema (Azlan et al., 2021; Tuama et al., 2024). Além da estabilidade química, esses materiais apresentam baixo coeficiente de expansão térmica e índices de refração ajustáveis, com potencial transformador em diversas áreas (Buarque Cruz, 2018; Rosales et al., 2021; Wu; Wu; Wang, 2021).

Em escalas reduzidas, esses óxidos podem atuar como preenchimentos que promovem a dispersão homogênea e modificam propriedades mecânicas e de isolamento elétrico (Bardak et al., 2016). O  $TiO_2$  funciona como um fotocatalisador, permitindo a degradação de poluentes por meio da geração de espécies reativas quando exposto à radiação eletromagnética (De Lima et al., 2024; Haque et al., 2024; Wei et al., 2023). A sílica serve como matriz de suporte que favorece a dispersão e aumenta a área de superfície específica, fator crucial para a eficiência de processos superficiais. Essa combinação se mostra eficaz em aplicações como o tratamento de águas residuais, onde compósitos mesoporosos de  $SiO_2-TiO_2$  têm sido empregados na remoção de contaminantes orgânicos (Jesus et al., 2021).

O controle da morfologia e da estrutura cristalina via método sol-gel é fundamental para maximizar a interação entre as fases. Este processo, baseado na hidrólise e condensação de precursores, permite ajustar com precisão a porosidade e a acessibilidade aos sítios ativos, facilitando a produção de filmes finos e revestimentos com alta durabilidade (Guan; Yin, 2005; Rosales et al., 2021; Takagi et al., 2001; Tuama et al., 2024). Em aplicações fotovoltaicas, por exemplo, o método possibilita a produção de camadas com transmitância óptica de até 80%, evidenciando a versatilidade dessas matrizes para tecnologias que incluem sensores e componentes fotovoltaicos (Prakash et al., 2021).

A incorporação de lantanídeos nestas matrizes ocorre mediante a estabilização das espécies em seus estados de oxidação estáveis. No caso do európio e do lantânio, a configuração eletrônica favorece a formação de espécies

trivalentes ( $Eu^{3+}$  e  $La^{3+}$ ), que ocupam sítios de coordenação na rede ao estabelecerem ligações com oxigênios vizinhos. Nessas condições, os elementos perdem o caráter metálico elementar para atuarem como centros emissores ou modificadores estruturais, onde a natureza iônica é essencial para a ocorrência das transições eletrônicas intracentro  $4f-4f$  (Bünzli; Piguet, 2005; Carlos et al., 2009; Moeller, 1973).

A introdução dessas espécies ( $TR^{3+}$ ) é uma estratégia para desenvolver materiais com propriedades luminescentes aprimoradas e controle de características como o índice de refração (De Freitas Silva et al., 2023; Loo et al., 2019; Souza; Sigoli, 2012). O  $Eu^{3+}$ , caracterizado pela luminescência na região do vermelho, pode ter sua resposta intensificada pela codopagem com o  $La^{3+}$ . Como o lantânio possui raio iônico maior que o do  $Ti^{4+}$ , sua presença na rede promove distorções estruturais que aumentam a assimetria local ao redor dos centros emissores de  $Eu^{3+}$ . Esta quebra de simetria eleva a probabilidade de transições radiativas, resultando em uma emissão mais intensa e pura, além de prevenir a supressão da luminescência por concentração (*quenching*). O aprimoramento desta resposta óptica é direcionado ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos e, especificamente, à otimização de sensores térmicos luminescentes para detecção precisa em sistemas biológicos e processos industriais (Pena et al., 2016).

## 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E MATERIAIS

A Química Inorgânica dedica-se à investigação de compostos formados pelos elementos da Tabela Periódica, abrangendo o estudo de minerais, materiais sólidos e a química de coordenação de metais. Seu escopo concentra-se nas propriedades e no comportamento de elementos que não compõem a cadeia principal de hidrocarbonetos, analisando aspectos como estrutura cristalina, condutividade elétrica, magnetismo e reatividade catalítica de metais, metaloides e compostos iônicos (Peter G. Nelson, 2011).

Embora os elementos possuam relevância científica intrínseca para a compreensão da composição da matéria, a aplicação prática e econômica direciona o foco das pesquisas contemporâneas. De acordo com Nelson (2011), os elementos de

maior impacto tecnológico enquadram-se em três categorias principais: (i) os de elevada abundância na crosta terrestre, (ii) os consumidos em larga escala pelas indústrias e (iii) os aplicados de forma estratégica, mesmo diante da escassez de recursos. (Peter G. Nelson, 2011).

O desenvolvimento de materiais inorgânicos avançados fundamenta inovações em áreas como conversão e armazenamento de energia, catálise, eletrônica e biomedicina. Dentre as classes de compostos explorados, os óxidos metálicos, quando sintetizados em escalas reduzidas, manifestam propriedades físicas e químicas diferenciadas (Baig; Kammakakam; Falath, 2021; Hughes et al., 2025; Rahman et al., 2024).

Essa variação de desempenho, em comparação aos materiais macroscópicos (*bulk*), é decorrente do aumento da área de superfície específica e de efeitos de confinamento. Tais características tornam esses sistemas plataformas versáteis para a engenharia de materiais e o desenvolvimento de novas tecnologias. (Baig; Kammakakam; Falath, 2021; Hughes et al., 2025; Rahman et al., 2024).

### 1.1. Óxido de titânio ( $TiO_2$ )

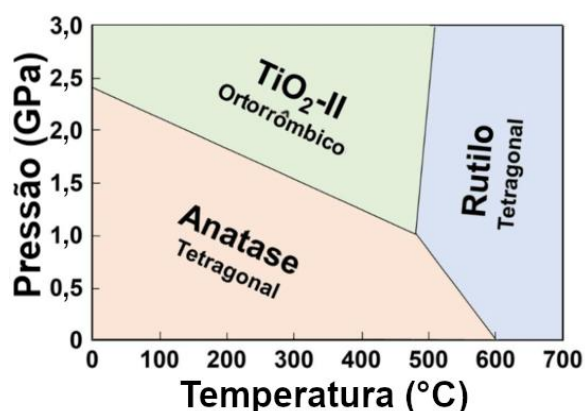
O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é um semicondutor de óxido binário cujas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais o tornam fundamental para aplicações em energia e meio ambiente. Seu uso abrange desde células fotovoltaicas e baterias de íons lítio até revestimentos autolimpantes e processos fotocatalíticos (Haider; Jameel; Al-Hussaini, 2019). A viabilidade técnica do  $TiO_2$  é motivada por sua estabilidade química, biocompatibilidade e custo acessível (Diasanayake et al., 2016).

Este material é classificado como um semicondutor do tipo N devido à presença de impurezas intrínsecas, especificamente vacâncias de oxigênio. Tais vacâncias atuam como doadores de elétrons, criando níveis de energia rasos próximos à banda de condução e favorecendo o transporte eletrônico (Albarakati; Matter, 2023; Stephen, 2020). Na natureza, o  $TiO_2$  manifesta-se em diferentes polimorfos conforme as condições ambientais: rutilo, anatase, brookita e srilankita (estrutura também chamada de  $TiO_2$  tipo  $PbO_2$  ou  $TiO_2-II$ ) (Hiroi, 2022; Xie; Gu; Chen, 2023).

A estrutura cristalina final é determinada pela rota de síntese e pelas condições de tratamento térmico, variando em função da pressão e temperatura, conforme o

diagrama de fase apresentado na **Figura 1** (Akrami et al., 2021). Embora diversos polimorfos sejam relatados, as três fases de maior relevância tecnológica são a anatase (tetragonal), o rutilo (tetragonal) e a brookita (ortorrômbica) (Hiroi, 2022; Xie; Gu; Chen, 2023).

**Figura 1** - Diagrama de fase cristalina do  $TiO_2$ : Pressão versus Temperatura.

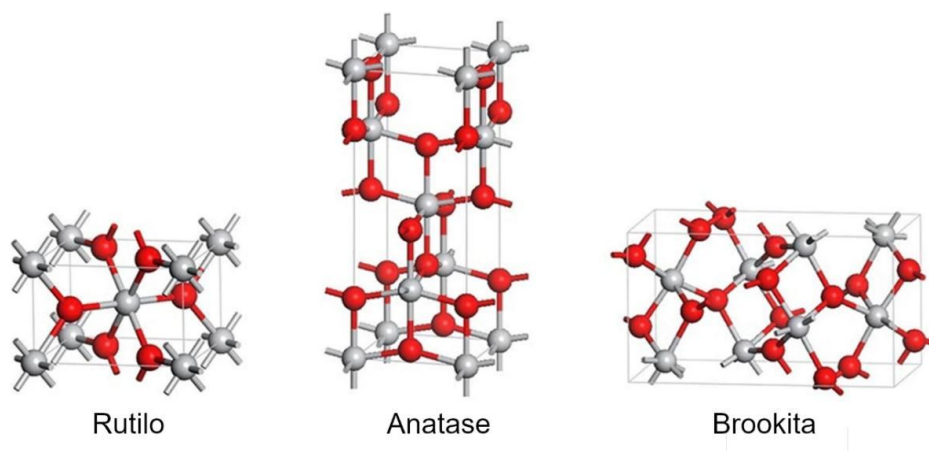


Fonte: Adaptada pelo autor com base na fonte: (Akrami et al., 2021).

Estruturalmente, essas fases são constituídas por octaedros de  $Ti^{4+}$  coordenados a seis ânions  $O^{2-}$  ( $TiO_6$ ), mas diferem na simetria local e no modo de conexão desses poliedros, apresentados na **Figura 2** (Baranowska-Wójcik et al., 2020; Hu et al., 2014; Samat et al., 2016). No rutilo, os octaedros apresentam simetria local  $D_{2h}$  e compartilham duas arestas. A anatase exibe maior distorção octaédrica ( $D_{2d}$ ), conectando-se por quatro arestas. A brookita possui uma estrutura ortorrômbica mais complexa ( $C_1$ ), na qual os octaedros compartilham tanto vértices quanto arestas (Gunawidjaja; Anderson; Eilers, 2018; Harada et al., 2000; Płacheta et al., 2023).

As distâncias interatômicas também variam entre os polimorfos. Na anatase, as distâncias  $Ti-Ti$  são maiores e as distâncias  $Ti-O$  são menores em comparação ao rutilo. Essas variações resultam em diferentes densidades de massa e estruturas de bandas eletrônicas. Devido às suas propriedades intrínsecas de transporte de carga, a fase anatase é frequentemente a mais investigada para aplicações ópticas e catalíticas (Scarpelli et al., 2018; Stephen, 2020).

**Figura 2** - Posicionamento dos octaedros de  $TiO_6$  que formam as estruturas cristalinas do  $TiO_2$ : rutilo, anatase e brookita. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio (O) e as esferas cinzas os átomos de titânio (Ti).



Fonte: Adaptada pelo autor com base na fonte: (Baranowska-Wójcik et al., 2020; Samat et al., 2016)

A estabilidade das fases cristalinas do  $TiO_2$  é um fator determinante para o desempenho óptico dos materiais. Embora o rutilo seja a única fase termodinamicamente estável em condições de pressão e temperatura ambiente, as fases anatase e brookita são cineticamente estáveis, permanecendo em equilíbrio metaestável por longos períodos em baixas temperaturas (Hanaor; Sorrell, 2011; Luttrell et al., 2014; Stephen, 2020).

As janelas de temperatura citadas na literatura para as transições de fase são referenciais e dependem do método de processamento. Por exemplo, em sistemas sintetizados via sol-gel, o  $TiO_2$  apresenta-se majoritariamente amorfo em temperaturas inferiores a 300 °C, enquanto a cristalização da fase anatase é comumente observada entre 350 °C e 700 °C (Stephen, 2020). Entretanto, essa transição pode ser antecipada ou retardada: o uso de precursores específicos ou a presença de impurezas altera a barreira energética para a nucleação, podendo estabilizar a anatase em temperaturas superiores a 800 °C ou favorecer a conversão para rutilo precocemente (Hanaor; Sorrell, 2011; Luttrell et al., 2014; Scarpelli et al., 2018; Stephen, 2020).

O controle dessas transições é crítico na dopagem com  $TR^{3+}$ , uma vez que a rede da anatase oferece sítios de coordenação que favorecem a dispersão do  $Eu^{3+}$ , reduzindo processos de supressão luminescente em comparação ao material amorfo ou à fase rutilo (Arantes et al., 2019; Arantes, 2019; Jaramillo-Fierro; León, 2023; Tri

Tuan et al., 2022). Contudo, o  $TiO_2$  macroscópico apresenta uma elevada taxa de recombinação dos pares elétron-buraco e instabilidade cinética da fase anatase em altas temperaturas, o que resulta na transformação irreversível para rutilo, acompanhada do crescimento de grão e redução da área superficial ativa (Hanaor; Sorrell, 2011).

A introdução de dopantes na rede influencia diretamente a estabilidade das fases. O uso de espécies de terras raras ( $TR^{3+}$ ) pode elevar a temperatura de transição anatase-rutilo, deslocando a conversão para a faixa de 500 °C a 1000 °C. Acima de 500 °C, os lantanídeos tendem a se localizar nas interfaces dos grãos de anatase, dificultando a nucleação e retardando o crescimento dos cristais de rutilo (Đorđević; Milićević; Dramićanin, 2017).

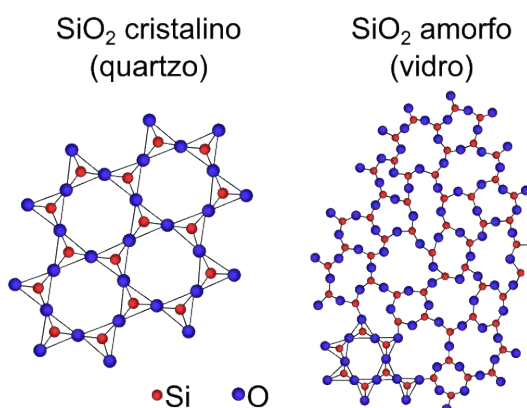
Em temperaturas extremas ou concentrações elevadas de dopante, pode ocorrer a formação de fases secundárias de titanatos com estrutura pirocloro ( $TR_2Ti_2O_7$ ). A segregação dessas fases é mais pronunciada para íons de menor raio iônico. Em contrapartida, quando espécies de maior raio iônico — como o  $La^{3+}$  — ocupam sítios na rede ou superfície, a mobilidade iônica é reduzida, tornando a formação de titanatos menos provável e favorecendo a retenção da fase anatase (Đorđević; Milićević; Dramićanin, 2017).

## 1.2. Óxido de silício ( $SiO_2$ )

O dióxido de silício ( $SiO_2$ ), ou sílica, destaca-se como um dos compostos de maior abundância na crosta terrestre, sendo o constituinte fundamental de diversos minerais e vidros tecnológicos. Suas propriedades ópticas e eletrônicas têm sido objeto de estudos intensivos, fundamentando o desenvolvimento de dispositivos que variam de fibras ópticas de baixa perda a dielétricos de porta em estruturas metal-óxido-semicondutor (MOS) (Nishikawa, 2001). Estruturalmente, o  $SiO_2$  organiza-se na forma de tectossilicatos, consistindo em unidades tetraédricas  $[SiO_4]^{4-}$  interligadas pelos vértices. Embora a estequiometria sugira uma rede saturada, a conectividade entre os átomos de silício e oxigênio permite a formação de redes tridimensionais complexas, cujas propriedades são definidas pela natureza das ligações  $Si-O-Si$  (Anas Boussaa et al., 2016).

A sílica distingue-se entre o estado cristalino (como o quartzo) e o estado vítreo ou amorfo ( $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ ), apresentados na **Figura 3**. No quartzo, os tetraedros apresentam ordem de longo alcance com ângulos  $\text{Si-O-Si}$  de aproximadamente  $144^\circ$ . Já na sílica amorfa, a ausência de simetria translacional resulta em uma distribuição variada de ângulos de ligação, tipicamente entre  $145^\circ$  e  $150^\circ$  (Khouchaf et al., 2020). Devido ao seu caráter majoritariamente amorfo e elevada inércia térmica, o  $\text{SiO}_2$  atua como um suporte mecânico capaz de isolar domínios de outros óxidos semicondutores. Essa característica é fundamental para o controle da dispersão de dopantes, pois a rede de sílica inibe a sinterização e a agregação de fases cristalinas adjacentes, como a do  $\text{TiO}_2$  anatase (Stephen, 2020).

**Figura 3** - O diagrama de esferas e bastões da estrutura da sílica cristalina (quartzo) e sílica amorfa (vidro)



Fonte: Adaptada pelo autor com base na fonte: (Anas Boussaa et al., 2016)

A confiabilidade óptica do  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  depende da densidade de defeitos intrínsecos de rede, que podem criar estados eletrônicos dentro do seu amplo *band gap* (aproximadamente 9 eV). A irradiação ou o tratamento térmico do material pode resultar na formação de centros de defeitos, como oxigênios não-ligantes ou vacâncias, que atuam como armadilhas de carga. Esses defeitos introduzem níveis de energia intermediários entre a banda de valência e a banda de condução, permitindo transições eletrônicas que não ocorreriam na estrutura ideal (Nishikawa, 2001).

Em sistemas dopados, o  $\text{SiO}_2$  funciona como uma matriz hospedeira onde o alinhamento de níveis de energia entre os defeitos intrínsecos da rede e os estados

eletrônicos dos dopantes define o perfil de emissão. A capacidade da sílica de apresentar luminescência e fosforescência duradoura decorre da estabilização de estados excitados (como os estados tripleto) por meio de fixação física na rede rígida ou pela transferência de energia mediada por defeitos (Chen et al., 2024).

O entendimento dessas interações permite ajustar as características ópticas do composto. Por exemplo, a transferência de energia entre estados excitados singleto ( $S_1$ ) e tripleto ( $T_1$ ) do dopante e os níveis de energia dos defeitos da sílica possibilita o controle do tempo de vida da luminescência e da pureza de cor. Em micropartículas tratadas hidrotêrmicamente, a criação de defeitos emissivos favorece estados híbridos que facilitam a canalização de energia para o centro ativador, resultando em um aumento na eficiência quântica do sistema dopado (Chen et al., 2024).

### 1.3. Sistema binário de sílica-titânia ( $SiO_2-TiO_2$ )

A combinação dos óxidos de silício e titânio em uma matriz binária permite o desenvolvimento de materiais que herdam a estabilidade térmica, química e mecânica da sílica ( $SiO_2$ ), aliada às propriedades fotocatalíticas e ao elevado índice de refração do dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) (Rosales et al., 2021; Wang et al., 2020). Diferente dos óxidos puros, o sistema misto  $SiO_2-TiO_2$  possibilita o controle da dispersão de sítios ativos e a modulação da cristalinidade da fase anatase, fatores fundamentais para aplicações em guias de onda ópticos, sensores bioquímicos e dispositivos luminescentes (Karasiński et al., 2022; Zhao; Yu; Cheng, 2005). Além da funcionalidade técnica, ambos os óxidos apresentam baixo custo e alta transparência nas regiões do visível e infravermelho próximo (Rosales et al., 2021; Wang et al., 2020).

Historicamente, o desenvolvimento de guias de onda baseados em  $SiO_2-TiO_2$  via método sol-gel consolidou-se pela alta sensibilidade óptica proporcionada pelo índice de refração do titânio em contraste com a baixa perda por espalhamento da sílica (Karasiński et al., 2022). Entretanto, a manutenção da homogeneidade óptica é um desafio: teores de titânio acima de 20% em peso favorecem uma cristalização acentuada, o que pode levar à segregação de fases de  $TiO_2$ , elevando a rugosidade superficial e as perdas por espalhamento (*scattering*). Nesse sentido, o controle da nanocristalização e a análise da estequiometria são variáveis críticas para garantir a

estabilidade temporal, com estudos demonstrando que a integridade dessas matrizes pode ser mantida por períodos superiores a uma década (Karasiński et al., 2022).

A engenharia deste sistema fundamenta-se na sinergia entre o elevado índice de refração do  $TiO_2$  ( $n \approx 2,55$ ) e a baixa perda óptica do  $SiO_2$  ( $n \approx 1,45$ ). Essa combinação permite a fabricação de camadas com propriedades ópticas ajustáveis, tornando-as plataformas adequadas para optoeletrônica e revestimentos antirreflexo em células solares (Karasiński et al., 2022; Ye et al., 2013). Enquanto o  $TiO_2$  puro tende a uma cristalização que resulta em perdas por espalhamento, a introdução da rede de sílica possibilita a formação de ligações heteronucleares  $Si-O-Ti$  na interface dos domínios, atuando como um agente inibidor (Zhao; Yu; Cheng, 2005). A rede de  $SiO_2$  restringe a mobilidade das espécies  $Ti-O$ , prevenindo a nucleação e retardando o crescimento dos grãos de titânia. Como resultado, a temperatura da transição anatase-rutilo é deslocada para patamares superiores, permitindo que a matriz permaneça majoritariamente amorfa ou com nanocristais de anatase altamente dispersos mesmo sob tratamento térmico (Karasiński et al., 2022; Zhao; Yu; Cheng, 2005).

Para a caracterização estrutural desses sistemas, a Espectroscopia Raman é uma ferramenta diagnóstica essencial para mapear efeitos de tamanho nos nanocristais. De acordo com o modelo de confinamento de fônons, a interrupção da periodicidade da rede na superfície das nanopartículas promove o relaxamento das regras de seleção de conservação do momento do vetor de onda ( $q \approx 0$ ) (Bersani; Lottici; Ding, 1998; Sangeetha et al., 2021). Experimentalmente, este fenômeno manifesta-se pelo deslocamento do modo principal  $E_g$  da fase anatase (originalmente em  $144\text{ cm}^{-1}$ ) para frequências mais elevadas (*blueshift*), acompanhado de um alargamento assimétrico da banda e diminuição de intensidade. A forma de linha e a posição vibracional dessas bandas são sensíveis às dimensões dos cristais e à presença de defeitos estruturais, permitindo correlacionar o perfil espectral com o confinamento espacial do  $TiO_2$  na matriz binária (Bersani; Lottici; Ding, 1998).

No âmbito do grupo de pesquisa DeMITeR, investigações sobre matrizes de  $TiO_2$  e sistemas binários de  $SiO_2-TiO_2$  têm consolidado o uso desses materiais em aplicações fotônicas e biológicas. Estudos conduzidos por Arantes (2019) demonstraram que a codopagem estratégica (1% de  $Tb^{3+}$  e 3% de  $Eu^{3+}$ ) em  $TiO_2$  promove um processo eficiente de transferência de energia, resultando em emissão

intensa no vermelho (614 nm) via efeito de *downshifting*. Além do potencial para conversão de energia em células solares, ensaios *in vitro* revelaram baixa citotoxicidade desses materiais, mantendo a viabilidade celular em concentrações otimizadas (Arantes, 2019; Buarque Cruz, 2018).

Expandindo a estabilidade estrutural desses sistemas, Buarque Cruz (2018) investigou o óxido binário  $SiO_2-TiO_2$  dopado com lantanídeos ( $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Dy^{3+}$ ). A autora comprovou que a rede de sílica atua como uma barreira mecânica que estabiliza as fases metaestáveis do  $TiO_2$  (anatase e brookita), inibindo o crescimento de cristalitos e a transição para rutilo sob altas temperaturas. O trabalho focou na otimização da luminescência explorando os fenômenos de *downconversion* e *upconversion*. Essa conversão espectral, aliada à transferência de elétrons facilitada pela coexistência de fases, mostrou-se uma estratégia promissora para o desenvolvimento de amplificadores ópticos e para o aumento da eficiência em células solares sensibilizadas por corantes (CSNS) (Buarque Cruz, 2018).

#### 1.4. Precursores químicos e o método sol-gel

A síntese de materiais com propriedades luminescentes para dispositivos optoeletrônicos e sensores exige metodologias que assegurem homogeneidade química e controle estrutural (Sohail, 2025). O método sol-gel destaca-se como uma rota química em solução para a obtenção de matrizes de óxidos binários, como o sistema  $SiO_2-TiO_2$ , devido à sua capacidade de promover a dispersão dos precursores em escala molecular antes da solidificação (Utomo; Sentanuhady; Muflikhun, 2024).

Fundamentalmente, o processo consiste na transformação de um sistema coloidal líquido, denominado "sol", em uma fase sólida denominada "gel", que se caracteriza por uma rede contínua de partículas com poros preenchidos por solvente. Essa versatilidade permite a produção de diversos formatos de materiais, como pós ultrafinos, filmes finos, fibras cerâmicas, membranas microporosas e aerogéis de alta porosidade (Utomo; Sentanuhady; Muflikhun, 2024).

A etapa final para a consolidação da estrutura sólida envolve o processamento térmico (calcinação) e a secagem, conforme ilustrado na **Figura 4** (El-Khawaga; Zidan; El-Mageed, 2023). A remoção do solvente em condições supercríticas resulta em aerogéis de baixa densidade, enquanto o tratamento térmico convencional do gel

úmido conduz à formação de materiais cerâmicos densos. A morfologia final é dependente do ajuste de parâmetros como a viscosidade do sol e a taxa de evaporação (Ullattil; Periyat, 2017).

**Figura 4** - Representação esquemática do processo de síntese sol-gel.



Fonte: Adaptada pelo autor com base na fonte: (El-Khawaga; Zidan; El-Mageed, 2023)

#### 1.4.1. Mecanismos reacionais e precursores

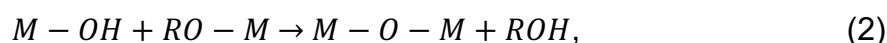
Os precursores moleculares, como alcóxidos metálicos ou sais inorgânicos, constituem a base da síntese sol-gel (Brinker; Scherer, 1990). Na obtenção da matriz  $SiO_2-TiO_2$ , o controle desses reagentes é determinante para assegurar a formação de ligações heterogêneas ( $Si-O-Ti$ ). O ortossilicato de tetraetila (TEOS,  $Si(OEt)_4$  - Et: grupo etílico) é o precursor de sílica mais utilizado devido à sua cinética de hidrólise moderada (Airoidi; Farias, 2004; Calabrese et al., 2023; Chang et al., 2023).

Em contrapartida, precursores de titânio, como o tetraisopropóxido de titânio (TTIP,  $Ti(OiPr)_4$  - *iPr*: grupo isopropóxido), apresentam elevada reatividade em comparação aos silanos. Essa discrepância cinética exige o controle das condições reacionais, como a ordem de adição e o uso de catalisadores ácidos (como o  $HCl$ ), para sincronizar as taxas de hidrólise e condensação. Tal gerenciamento minimiza a segregação de fases e promove a formação de redes híbridas uniformes (Airoidi; Farias, 2004; Calabrese et al., 2023; Chang et al., 2023).

Alguns estudos exploram o uso de sais inorgânicos, como o  $TiCl_3$ , visando um controle mais rigoroso da cristalinidade (Fernandes, 2025). No que tange à otimização das propriedades luminescentes, a eficiência do método está diretamente relacionada à promoção da co-condensação e à minimização da segregação de fases (Sanchez; Ribot, 1993).

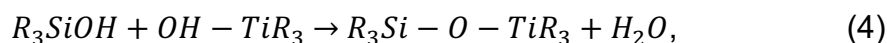
Para contornar a reatividade intrinsecamente superior do titânio, uma estratégia eficaz é a pré-hidrólise controlada do precursor de sílica. A adição incremental de um catalisador ácido, como o  $HCl$ , ao TEOS permite o início da formação da rede de sílica antes da introdução do precursor de titânio (Leadley, 1998). Esse gerenciamento cinético, baseado no ajuste da ordem de adição dos reagentes, é essencial para garantir a formação de pontes  $Si-O-Ti$ , fundamentais para a integridade das propriedades ópticas e estruturais do material final (Jaramillo-Fierro; León, 2023; Sirsat, 2026).

Do ponto de vista químico, a formação da rede compósita ocorre por meio de reações de hidrólise (Eq. 1) e condensação (Eq. 2 e Eq. 3). A hidrólise inicial do grupo alcóxido ( $M-OR$ ) gera grupos hidroxila ( $M-OH$ ) e libera álcool ( $ROH$ ) como subproduto (Lenza; Vasconcelos, 2002). A seguir são apresentadas as equações de 1 a 3:



no qual  $M$  é o centro metálico ( $Si$  ou  $Ti$ , por exemplo),  $O$  é o oxigênio,  $H$  é o hidrogênio e  $R$  é um grupo alquila, como metil, etil, etc.

A condensação é a etapa crucial de polimerização que estabelece as ligações oxo ( $M-O-M$ ), compondo o esqueleto do gel (Sanchez; Ribot; Lebeau, 1999; Sanchez; Ribot, 1993). As reações de autocondensação formam ligações  $Si-O-Si$  e  $Ti-O-Ti$ , enquanto a homogeneidade em nível molecular é alcançada pela co-condensação entre as espécies hidrolisadas de  $Si$  e  $Ti$  (Hiratsuka; Santilli; Pulcinelli, 1995). A equação 4 (Eq. 4) apresenta a ligação heteronuclear ( $Si-O-Ti$ ) resultante:



A formação dessas ligações  $Si-O-Ti$  é crítica: elas agem inibindo o crescimento

de cristalitos de  $TiO_2$  e retardando a transição da fase anatase para rutilo em altas temperaturas. Este controle estrutural é determinante para a funcionalidade do dióxido de titânio e para a estabilização do ambiente químico local das espécies dopantes, influenciando diretamente a intensidade e o tempo de vida da luminescência (Fernandes, 2025).

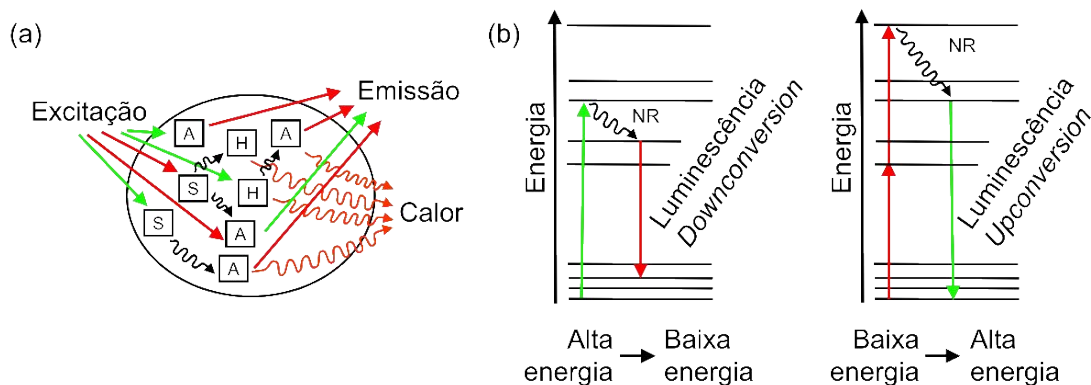
### 1.5. Terras raras: aspectos históricos e propriedades gerais

Os elementos Terras Raras (*TR*) constituem um grupo de 17 elementos químicos que engloba os 15 lantanídeos (número atômico de 57 a 71), além do ítrio (*Y*) e do escândio (*Sc*), devido às acentuadas similaridades químicas e ocorrência mineralógica (Gschneidner; Eyring, 1987). A designação histórica "terras raras" remonta aos séculos XVIII e XIX, quando estes foram isolados na forma de óxidos metálicos. Contudo, o adjetivo "raras" é considerado uma imprecisão, visto que muitos desses elementos, como o Cério, apresentam abundância na crosta terrestre superior à de metais como o cobre ou o zinco (Haxel; Hedrick; Orris, 2002).

A classificação reflete a complexidade dos processos de separação e purificação, decorrente das propriedades químicas similares entre as espécies. Essa dificuldade é exemplificada pela etimologia do Lantânio (*La*), derivada do grego lanthanon ("escondido"), em alusão ao desafio de seu isolamento inicial (Shinjoh, 2006).

Materiais que convertem energia absorvida (como radiação UV ou elétrons) em radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho são denominados fósforos (ou materiais luminescentes). Geralmente, esses sistemas são compostos por uma matriz hospedeira isolante ou semicondutora dopada com ativadores. A luminescência de espécies *TR* pode ser acionada pela absorção direta de luz pelo ativador (A), pela rede hospedeira (H) com posterior transferência, ou por sensibilizadores (S) incorporados à matriz, como apresentados na **Figura 5** (Đorđević; Milićević; Dramićanin, 2017).

**Figura 5** – (a) Excitação direta e indireta com transferência de energia resultando em emissão de luz ou calor, por ativadores (A), hospedeiros (H) e sensibilizadores (S). (b) Mecanismos básicos de luminescência de *downconversion* e *upconversion*.



Fonte: Adaptada pelo autor com base na fonte: (Đorđević; Milićević; Dramićanin, 2017)

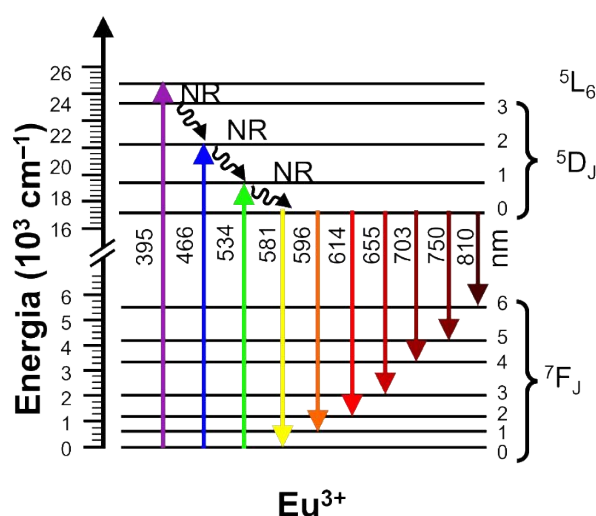
### 1.5.1. O európio ( $Eu^{3+}$ ) e o lantânio ( $La^{3+}$ ) no sistema binário

Do ponto de vista estrutural e óptico, os elementos *TR* destacam-se pelas transições eletrônicas na subcamada  $4f$  (transições  $f-f$ ). Para o propósito de luminescência, o Európio é o elemento de maior interesse. Em seu estado trivalente ( $Eu^{3+}$ ), ele emite luz vermelha de banda estreita, sendo a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  a mais proeminente e sensível ao ambiente local, centrada em aproximadamente 613 nm (Buarque et al., 2018).

A emissão de cores no espectro visível (laranja, vermelho e vermelho profundo) é em decorrência das transições do estado metaestável  ${}^5D_0$  para um conjunto de níveis de energia  ${}^7F_J$  ( $J = 0 \dots 6$ ) mais baixos, onde  ${}^7F_0$  é estado fundamental. O estado metaestável  ${}^5D_0$  apresenta tempo de vida na ordem de milissegundos e baixo relaxamento não radiativo, o que favorece rendimentos quânticos elevados mesmo em matrizes com frequências de fônon significativas (Loiko et al., 2021). Em contraste, o Lantânio ( $La^{3+}$ ) é tipicamente não luminescente em sua configuração trivalente estável, atuando como um componente estrutural. Devido ao seu elevado raio iônico, o  $La^{3+}$  auxilia na estabilização da estrutura cristalina hospedeira e na dispersão dos centros ativos, minimizando a agregação de dopantes (Airoldi; Farias, 2004; Jia et al., 2000).

As intensas bandas de absorção do  $\text{Eu}^{3+}$  nas regiões do azul e ultravioleta permitem sua excitação eficaz. Quando incorporadas em matrizes sólidas, essas espécies exibem linhas de emissão estreitas atribuídas a transições intra- $4f$ , as quais são protegidas das influências externas pelas subcamadas preenchidas  $5s^2$  e  $5p^6$  (Kachkanov et al., 2011; Loiko et al., 2021). Na **Figura 6** são apresentadas transições radiativas e não-radiativas do  $\text{Eu}^{3+}$  (Loiko et al., 2021).

**Figura 6** – Esquema de níveis de energia de íons  $\text{Eu}^{3+}$  mostrando possíveis transições de bombeamento e laser. NR (relaxamento não radiativo).

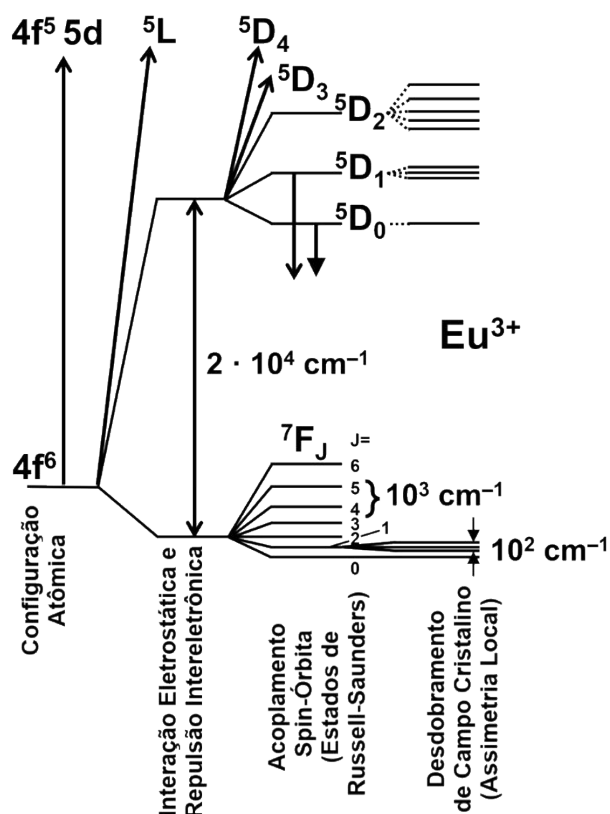


Fonte: Adaptada pelo autor com base na fonte: (Loiko et al., 2021)

### 1.5.2. Interações eletrônicas e simetria local

A diversidade de níveis de energia para as espécies  $TR$  decorre das interações na configuração eletrônica  $4f^n$ . Para sistemas com múltiplos elétrons, como o  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ), a degenerescência da configuração é removida por influências como a repulsão intereletrônica, o acoplamento spin-órbita e a perturbação do campo ligante. Conforme ilustrado na **Figura 7**, onde se observam os desdobramentos sucessivos provocados pela Interação Eletrostática (definindo os termos espectroscópicos), pelo Acoplamento Spin-Órbita (definindo os níveis de energia multipletos como o  ${}^7F_J$ ) e, por fim, pelo Desdobramento de Campo Cristalino (gerando as componentes finas sensíveis à assimetria local) (Kachkanov et al., 2011).

**Figura 7** – Diagrama de energia parcial de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ) ilustrando a magnitude relativa do desdobramento da configuração  $4f^6$  provocado sucessivamente pela: Interação Eletrostática (Repulsão Intereletrônica), Acoplamento Spin-Órbita (Estados Multipletos, como o  ${}^7F_J$ ), Desdobramento de Campo Cristalino (Assimetria Local e Simetria Pontual). As setas descendentes indicam as transições luminescentes radiativas a partir dos estados excitados  ${}^5D_0$  e  ${}^5D_1$ .



Fonte: Adaptada pelo autor com base na fonte: (Binnemans, 2015)

Dentre as principais interações, a repulsão eletrônica ocorre devido à interação eletrostática entre os elétrons na subcamada  $4f$ , definindo os termos espectroscópicos; o acoplamento spin-órbita resulta da interação entre o momento magnético de spin e o momento magnético orbital do elétron, desdobrando os termos em níveis de energia específicos (como o  ${}^7F_J$ ); e a perturbação do campo ligante advém das interações entre os elétrons  $4f$  e os elétrons dos ligantes (oxigênios da rede de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ ), gerando o desdobramento dos níveis em subníveis de campo cristalino. Em casos específicos de caracterização, observa-se ainda o efeito Zeeman, caracterizado pela divisão dos níveis de energia em resposta a um campo magnético externo (Kachkanov et al., 2011; Khan; Khan, 2018; Saurel et al., 2009).

As espécies de  $Eu^{3+}$  funcionam como marcadores estruturais devido à hipersensibilidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Esta transição é permitida por dipolo elétrico e sua intensidade varia conforme a assimetria e a distorção do sítio de coordenação (Loiko et al., 2021). A análise dos espectros de emissão permite correlacionar o número de componentes observados com o desdobramento do campo cristalino, possibilitando a dedução da simetria pontual do sítio ocupado pelo dopante. Observando as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0 \dots 4$ ), o confronto dos espectros de emissão com os dados da **Tabela 1** permite determinar a simetria local do sítio ocupado pelo  $Eu^{3+}$  (Binnemans, 2015).

**Tabela 1** – Correlação do número de componentes do campo cristalino para as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 1-4$ ) presentes nos espectros de luminescência para íon  $Eu^{3+}$  em locais de diferentes simetrias pontuais.

Grupo Pontual	${}^7F_0$	${}^7F_1$	${}^7F_2$	${}^7F_3$	${}^7F_4$	Grupo Pontual	${}^7F_0$	${}^7F_1$	${}^7F_2$	${}^7F_3$	${}^7F_4$
<b>C<sub>1</sub></b>	1	3	5	7	9	<b>C<sub>4h</sub></b>	0	2	0	0	0
<b>C<sub>s</sub></b>	1	3	5	7	9	<b>C<sub>4v</sub></b>	1	2	2	2	4
<b>C<sub>2</sub></b>	1	3	5	7	9	<b>D<sub>4h</sub></b>	0	2	0	0	0
<b>C<sub>2v</sub></b>	1	3	4	5	7	<b>D<sub>4d</sub></b>	0	2	0	1	2
<b>C<sub>i</sub></b>	0	3	0	0	0	<b>S<sub>4</sub></b>	0	2	3	4	4
<b>C<sub>2h</sub></b>	0	3	0	0	0	<b>D<sub>4</sub></b>	0	2	1	3	3
<b>D<sub>2</sub></b>	0	3	3	6	6	<b>C<sub>6</sub></b>	1	2	2	2	2
<b>D<sub>2h</sub></b>	0	3	0	0	0	<b>C<sub>6v</sub></b>	1	2	2	2	2
<b>D<sub>2d</sub></b>	0	2	2	3	3	<b>D<sub>6</sub></b>	0	2	1	2	1
<b>D<sub>3</sub></b>	0	2	2	4	4	<b>C<sub>6h</sub></b>	0	2	0	0	0
<b>C<sub>3</sub></b>	1	2	3	5	6	<b>D<sub>6h</sub></b>	0	2	0	0	0
<b>C<sub>3v</sub></b>	1	2	3	3	5	<b>T</b>	0	1	1	2	2
<b>C<sub>3h</sub></b>	0	2	1	3	4	<b>T<sub>d</sub></b>	0	1	1	1	1
<b>C<sub>3i</sub></b>	0	2	0	0	0	<b>T<sub>h</sub></b>	0	1	0	0	0
<b>D<sub>3d</sub></b>	0	2	0	0	0	<b>O</b>	0	1	0	1	1
<b>D<sub>3h</sub></b>	0	2	1	2	3	<b>O<sub>h</sub></b>	0	1	0	0	0
<b>C<sub>4</sub></b>	1	2	2	3	5	<b>I<sub>h</sub></b>	0	1	0	0	0

Fonte: Adaptada pelo autor com base na fonte: (Binnemans, 2015).

### 1.5.3. Sinergia na matriz $SiO_2-TiO_2$ e o papel do lantânio

A inserção de  $Eu^{3+}$  em matrizes híbridas  $SiO_2-TiO_2$  via sol-gel permite o desenvolvimento de materiais para fotônica e optoeletrônica. O sistema  $SiO_2-TiO_2:Eu^{3+}$  tem sido aplicado em guias de onda planares e como camadas modificadoras de espectro em células solares, onde a emissão vermelha otimiza a conversão de fótons (Buarque et al., 2018; Chang et al., 2017; Gopinath R. J. et al.,

2020; Sanchez; Ribot, 1993). O lantânio, por sua vez, atua como estabilizador e modificador de rede, reduzindo a mobilidade iônica e favorecendo a retenção da fase anatase, o que é determinante para a integridade estrutural do sistema (Shinjoh, 2006).

Para que o  $Eu^{3+}$  manifeste emissões intensas, é necessária a inserção em uma matriz que minimize desativações não radiativas. O sistema binário combina a estabilidade e a baixa energia de fônon da sílica com as propriedades de transferência de energia da titânia. A rede de  $SiO_2$  isola os sítios de  $Eu^{3+}$  de grupos hidroxila residuais (causadores de *quenching*), enquanto a fase  $TiO_2$  pode atuar como sensibilizadora, transferindo energia de excitação para o ativador (Airoldi; Farias, 2004; Chang et al., 2017; Gopinath R. J. et al., 2020; Jia et al., 2000; Sanchez; Ribot; Lebeau, 1999).

A formação efetiva de ligações *Si-O-Ti* assegura a dispersão molecular dos dopantes, reduzindo a supressão por concentração decorrente da agregação. Essa configuração otimiza a transferência de energia da matriz para o ativador, resultando em um incremento na intensidade de emissão e no rendimento quântico do material final (Dawngliana; Fanai; Rai, 2024).

## 2. OBJETIVOS

Diante do cenário exposto, este trabalho tem como objetivo geral investigar a influência da dopagem com  $Eu^{3+}$  e da codopagem com  $La^{3+}$  nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de compósitos binários de  $SiO_2-TiO_2$  obtidos via método sol-gel.

Para o alcance do objetivo principal, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  dopadas com  $Eu^{3+}$  e codopadas com diferentes concentrações de  $La^{3+}$ ;
- Avaliar a influência do teor de lantânio na estabilização da fase cristalina anatase e na inibição do crescimento de grãos de  $TiO_2$ ;
- Investigar o impacto do tratamento térmico *in situ* sobre a evolução estrutural e a cristalização da matriz hospedeira;
- Analisar o comportamento luminescente do sistema através de espectroscopia de emissão e excitação, correlacionando a simetria local do sítio do  $Eu^{3+}$  com a presença do  $La^{3+}$ ;
- Discutir o potencial de aplicação desses materiais como sondas luminescentes e sensores térmicos para monitoramento em ambientes biológicos ou processos industriais.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os compósitos de  $SiO_2-TiO_2$  dopados com  $Eu^{3+}$  (4 mol%) e codopados com diferentes concentrações de  $La^{3+}$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,3; 1,0$  e  $5,0$  mol%) foram sintetizados via método sol-gel, seguindo procedimentos consolidados na literatura (Arantes et al., 2019; Buarque Cruz, 2018; Jesus et al., 2021; Pena et al., 2016).

#### 3.1. Preparação e padronização das soluções de lantanídeos ( $Eu^{3+}$ e $La^{3+}$ )

Para o preparo da solução estoque de  $Eu^{3+}$ , pesou-se 1,23 g de óxido de európio ( $Eu_2O_3$ , Sigma-Aldrich, 99,99%) em balança analítica. A massa foi transferida para um béquer com 20,0 mL de água destilada, mantido sob aquecimento (90 °C) e agitação magnética. A dissolução foi auxiliada pela adição gradativa de solução de  $HCl$  1%. Durante a evaporação, adicionou-se água e  $HCl$  1% até a completa solubilização do sólido.

Após a dissolução total e a eliminação do excesso de ácido por evaporação, realizou-se a troca de solvente mediante cinco adições sucessivas de etanol anidro (P.A. 99,5%), mantendo o volume em aproximadamente 20 mL. A solução final foi transferida para um balão volumétrico de 25,0 mL, aferido com etanol anidro.

A padronização foi realizada via titulação complexométrica com EDTA 0,01 mol ( $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ , Ácido etilenodiaminotetracético, Teor complexométrico de 99% a 101%), utilizando laranja de xilenol como indicador em tampão acetato (pH 5,6). Este procedimento é essencial para garantir a estequiometria nominal das dopagens pretendidas (Arantes, 2019). Um procedimento análogo foi aplicado para a obtenção da solução de  $La^{3+}$ , partindo-se de 1,87 g de cloreto de lantânio (III) heptaidratado ( $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ , Sigma-Aldrich, 99,999%).

#### 3.2. Síntese da matriz binária $SiO_2-TiO_2$ dopada com lantanídeos ( $Eu^{3+}$ e $La^{3+}$ )

A matriz binária  $SiO_2-TiO_2$  foi sintetizada via método sol-gel, utilizando ortossilicato de tetraetila (TEOS,  $Si(OC_2H_5)_4$ , Sigma-Aldrich, 99,5%) e ortotitanato

de tetra-isopropila (TTIP,  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ , Sigma-Aldrich, 97%) como precursores de sílica e titânia, respectivamente. A razão molar  $Si:Ti$  foi mantida em 70:30 (2,33), com concentração total de  $[Si^{4+} + Ti^{4+}]$  de em  $0,445 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em um volume reacional de 20 mL, seguindo protocolos estabelecidos (Buarque Cruz, 2018).

O procedimento consistiu na preparação de duas soluções distintas em etanol anidro, correspondentes a metade do volume final cada (10 mL). Na primeira, o TEOS foi diluído em etanol contendo  $HCl$  1% (razão 1:50 v/v em relação ao TEOS) para catalisar a hidrólise. Na segunda, o TTIP foi solubilizado em etanol juntamente com as alíquotas da solução estoque de lantanídeos ( $Eu^{3+}$  e  $La^{3+}$ ), conforme as proporções descritas na **Tabela 2**.

Ambas as soluções foram mantidas sob agitação por 10 minutos. Posteriormente, as misturas foram combinadas e homogeneizadas por mais 10 minutos em temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Os sóis obtidos foram submetidos a secagem a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas para a obtenção dos xerogéis. O material resultante foi pulverizado em almofariz de ágata e calcinado a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, sob taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

As concentrações de dopagem foram calculadas em relação à quantidade de matéria total de  $[Si^{4+} + Ti^{4+}]$ , onde 100% corresponde à soma molar de  $Si^{4+}$  e  $Ti^{4+}$ . Para as amostras contendo európio, a concentração foi fixada em 4 mol%, baseando-se em otimizações prévias do grupo de pesquisa (Arantes et al., 2019; Buarque Cruz, 2018; Jesus et al., 2021; Pena et al., 2016). A concentração de  $La^{3+}$  variou entre 0,1 e 5 mol%, conforme detalhado na **Tabela 2**. As quantidades de  $SiO_2$  e  $TiO_2$ , bem como os volumes dos precursores TEOS e TTIP, foram mantidos constantes em todas as sínteses.

A opção pelo uso de percentual em peso (wt%) segue as convenções para a caracterização de soluções sólidas, permitindo uma correlação direta entre a carga mássica de lantanídeos e as modificações estruturais na rede vítrea (Callister; Rethwisch, 2014; Shelby, 2005). As concentrações de  $Eu^{3+}$  e  $La^{3+}$ , convertidas em relação à massa total da matriz final  $SiO_2-TiO_2$  e apresentadas na **Tabela 3**, fundamentam-se na classificação usual da literatura de materiais. Segundo esses critérios, teores de aditivos inferiores a 10-15 wt% são definidos como dopantes, garantindo a preservação das propriedades intrínsecas da matriz hospedeira.

**Tabela 2** - Quantidades de precursores usadas para sintetizar compósitos de  $SiO_2-TiO_2$  dopados ( $Eu^{3+}$ : 0,0 - 4,0 mol%,  $La^{3+}$ : 0,0 - 5,0 mol%) através do método sol-gel.

Amostra	Matriz: $SiO_2-TiO_2$				Dopantes			
	TEOS (0,93 g/mL)		TTIP (0,96 g/mL)		$[Eu^{3+}]$ (0,045 mol/L)		$[La^{3+}]$ (0,356 mol/L)	
	mL	$\times 10^{-7}$ mol	mL	$10^{-7}$ mol	mL	$\times 10^{-7}$ mol	$\mu$ L	$\times 10^{-7}$ mol
ST	1,41	62300	0,82	26700	-----	-----	-----	-----
ST4Eu	1,41	62300	0,82	26700	7,91	3560	-----	-----
ST4Eu0,1La	1,41	62300	0,82	26700	7,91	3560	25	89
ST4Eu0,3La	1,41	62300	0,82	26700	7,91	3560	75	267
ST4Eu1La	1,41	62300	0,82	26700	7,91	3560	250	890
ST4Eu5La	1,41	62300	0,82	26700	7,91	3560	1250	4450

Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

**Tabela 3** - Quantidades de precursores em percentual em peso (wt%) usadas para sintetizar compósitos de  $SiO_2-TiO_2$  dopados através do método sol-gel, calculados em relação à massa da matriz final de óxidos ( $\approx 0,5875$  g).

Amostra	wt% Eu	wt% La
ST	0,00	0,00
ST4Eu	9,21	0,00
ST4Eu0,1La	9,21	0,21
ST4Eu0,3La	9,21	0,63
ST4Eu1La	9,21	2,10
ST4Eu5La	9,21	10,52

Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

A título de exemplificação do cálculo de conversão, para a amostra ST4Eu0,1La, empregou-se 1,41 mL de TEOS ( $6,23 \times 10^{-3}$  mol) e 0,82 mL de TTIP ( $2,67 \times 10^{-3}$  mol) na síntese da matriz. A dopagem foi realizada com 7,91 mL da solução de  $Eu^{3+}$  ( $3,56 \times 10^{-4}$  mol) e 25  $\mu$ L da solução de  $La^{3+}$  ( $8,9 \times 10^{-6}$  mol), resultando em concentrações aproximadas de 9,21 wt% de  $Eu$  e 0,21 wt% de  $La$  em relação à massa total da matriz binária ( $SiO_2-TiO_2$ ).

### 3.3. Caracterização dos materiais

Para investigar a influência da rede da matriz  $SiO_2-TiO_2$  e o comportamento óptico dos centros emissores, as amostras foram submetidas às técnicas de caracterização descritas a seguir.

#### 3.3.1. Caracterização estrutural e vibracional

##### 3.3.1.1. Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) é utilizada para identificar as fases cristalinas presentes (anatase, rutilo ou brookita) e possibilita determinar o tamanho médio dos cristalitos por meio da equação de Scherrer. Esta técnica é fundamental para observar como a sílica inibe a cristalização da titânia no sistema binário. O DRX foi realizado em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, equipado com uma fonte de radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), visando a caracterização da estrutura cristalina e a identificação das fases presentes.

##### 3.3.1.2. Espectroscopia Raman (RAMAN)

A espectroscopia Raman (RAMAN) é uma técnica complementar ao DRX, sendo sensível a mudanças de curto alcance na rede cristalina. O método permite detectar modos vibracionais específicos do  $TiO_2$  e possíveis distorções estruturais causadas pela matriz de  $SiO_2$  e pela presença dos dopantes. As análises foram realizadas na faixa de  $70-4000 \text{ cm}^{-1}$  utilizando um espectrômetro Raman confocal LabRAM HR Evolution (HORIBA), com um laser de excitação de 532 nm.

A técnica foi aplicada para identificar as fases presentes com base nas vibrações características dos grupos  $Ti-O$ ,  $Si-O-Si$  e  $Si-O-Ti$ . O monitoramento da evolução desses modos vibracionais oferece informações sobre a organização estrutural do material. A espectroscopia Raman, por ser uma ferramenta analítica sensível a simetrias locais, é adequada para o propósito de correlacionar a estrutura da rede com as propriedades ópticas observadas.

### 3.3.1.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foca na identificação das ligações químicas e grupos funcionais. O objetivo principal é confirmar a formação das ligações heteronucleares *Ti-O-Si*, que comprovam a hibridização da matriz binária, além de monitorar a remoção de grupos orgânicos e água após o processo de calcinação.

Os espectros de FTIR foram registrados na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21, para amostras preparadas em pastilhas de *KBr*. O FTIR foi utilizado para caracterizar as amostras calcinadas e fornecer evidências adicionais da integração química entre os óxidos na matriz *SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>*.

### 3.3.2. Propriedades ópticas

#### 3.3.2.1. Reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa (DRS) é empregada para determinar o *band gap* óptico ( $E_g$ ) do material. Através da função de Kubelka-Munk e do gráfico de Tauc, avalia-se como a mistura dos óxidos e a presença de defeitos (energia de Urbach) alteram o perfil de absorção de energia do sistema. Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, equipado com um acessório DRA-2500. O DRS foi utilizado para investigar as propriedades ópticas dos compósitos sintetizados, particularmente em relação à largura da banda proibida (*band gap*).

#### 3.3.2.2. Fotoluminescência (PL)

A técnica de fotoluminescência (PL) é utilizada para estudar a eficiência de emissão dos lantanídeos dopantes (Por exemplo:  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,

etc.). Os espectros de excitação e emissão permitem analisar a simetria do sítio ocupado e os mecanismos de transferência de energia da matriz para o centro emissor. As medições foram realizadas sob excitação em 532 nm, utilizando o espectrômetro Raman confocal LabRAM HR Evolution (HORIBA). Os espectros de emissão foram coletados na faixa de 535 a 750 nm para investigar o comportamento emissivo dos compósitos codopados com  $Eu^{3+}$  e  $La^{3+}$ .

As medições de PL dependentes da temperatura foram realizadas utilizando um estágio de aquecimento (Linkam TS1500) para avaliar o comportamento da luminescência sob condições térmicas variáveis. Esses procedimentos experimentais foram essenciais para investigar os efeitos resultantes nas propriedades estruturais e ópticas dos materiais  $SiO_2-TiO_2$  sintetizados.

Na análise do tempo de vida de luminescência, os sinais ópticos foram coletados por um fotodetector de silício (sensível na faixa de 300–1100 nm), acoplado a uma fonte de excitação a laser de 532 nm (potência de 70 mW), um filtro óptico passa-alta de 550 nm e um chopper mecânico ajustável.

### **3.3.3. Morfologia e microestrutura**

#### **3.3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

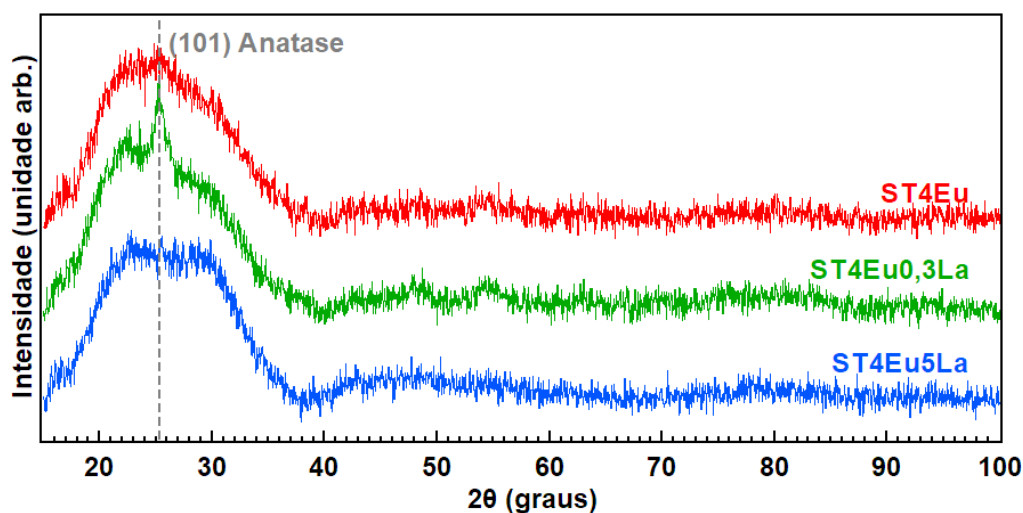
A microscopia eletrônica de varredura é empregada para observar a morfologia superficial, a homogeneidade das amostras e a distribuição de aglomerados. Quando acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a técnica permite realizar o mapeamento elementar para confirmar a distribuição de  $Si$ ,  $Ti$  e dos lantanídeos na estrutura. As imagens de MEV foram adquiridas em um microscópio TESCAN VEGA 3 operado a 20 kV com um detector de elétrons secundários e sistema EDS Oxford Instruments (modelo x-act) acoplado para análise composicional.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Análise por difração de raios-X (DRX)

As amostras em forma de pó foram inicialmente caracterizadas por DRX para avaliar as propriedades estruturais. Nessa técnica, as fases cristalinas são identificadas por meio da comparação dos difratogramas obtidos com padrões de referência do banco de dados *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

**Figura 8** - Difratogramas de raios-X das matrizes binárias  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizadas via sol-gel e tratadas termicamente a 750 °C por 4h, dopadas com 4 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  e diferentes concentrações de  $\text{La}^{3+}$  (0,3 e 5 mol%).



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

Os padrões de DRX apresentados na **Figura 8** exibem uma banda larga na faixa de  $2\theta$  de 15° a 35°, indicativa de uma estrutura predominantemente amorfa (Zemnukhova et al., 2015). O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) manifesta-se tipicamente nos polimorfos anatase (metaestável) e rutilo (termodinamicamente estável), ambos com simetria tetragonal. A fase anatase geralmente se forma em temperaturas inferiores devido à menor restrição geométrica para a organização de seus octaedros e à menor energia livre superficial em comparação ao rutilo (Mohamed; Mkhaliid, 2010; Premkumar et al., 2023).

A transição de fase anatase-rutilo é um processo reconstrutivo que ocorre via

nucleação e crescimento a partir da interface de planos cristalográficos específicos, como os planos {112} da anatase. Este processo envolve a quebra de ligações e a contração da rede ao longo do eixo *c*. A incorporação de lantanídeos ( $Eu^{3+}$  e  $La^{3+}$ ) na estrutura atua como um mecanismo de estabilização da fase anatase, retardando a cinética de transformação (Antić et al., 2012; Đorđević; Milićević; Dramićanin, 2017; Premkumar et al., 2023).

Esse efeito decorre da segregação desses elementos nos contornos de grão e de sua inserção em sítios da rede de  $TiO_2$ , o que gera distorções estruturais e redução da mobilidade atômica. Conseqüentemente, a presença dos dopantes eleva a barreira energética para a reorganização cristalina, inibindo a nucleação da fase rutilo mesmo em temperaturas elevadas (Alonso et al., 2023; Berkani et al., 2012).

A fase anatase é identificada pelo plano cristalográfico (101) em  $2\theta = 25,3^\circ$  (ICDD nº 21-1272), observada de forma incipiente na **Figura 8**. A estabilidade térmica desta fase e a ausência de sinais de rutilo são reforçadas pela formação de ligações *Si-O-Ti* na interface da matriz binária. Essas ligações promovem a desordem de longo alcance e acentuam o caráter amorfo do sistema (Arantes et al., 2019; Chellappa; Thejaswini; Vijayalakshmi, 2017; Govindhan; Pragathiswaran, 2016).

O alargamento e a baixa intensidade deste sinal são acentuados pela dopagem com  $Eu^{3+}$  e  $La^{3+}$ . Este fenômeno decorre da incompatibilidade volumétrica entre os dopantes e os sítios da rede de  $TiO_2$ . Enquanto o  $Ti^{4+}$  possui raio iônico de 0,0605 nm (coordenação VI), o  $Eu^{3+}$  (0,0947 nm) e o  $La^{3+}$  (0,1032 nm) apresentam raios significativamente maiores, dificultando a substituição isomórfica (Shannon, 1976).

Cálculos de volume intersticial revelam que os espaços disponíveis na estrutura anatase e na rede de  $SiO_2$  são limitados para acomodar elementos de tais dimensões sem gerar distensões severas. Como consequência, os lantanídeos tendem a ocupar sítios intersticiais ou a se segregarem na superfície dos nanocristalitos e na junção  $SiO_2-TiO_2$ . Essa localização preferencial, aliada à formação de vacâncias de oxigênio para compensação de carga, atua como uma barreira química que inibe o crescimento dos cristais (Avram et al., 2021; Gaggero et al., 2021).

A análise volumétrica apresentada na **Tabela 4** reforça a dificuldade de substituição do  $Ti^{4+}$  ( $0,93 \text{ \AA}^3$ ) pelos dopantes  $Eu^{3+}$  ( $3,56 \text{ \AA}^3$ ) e  $La^{3+}$  ( $4,60 \text{ \AA}^3$ ), cujos volumes iônicos excedem o espaço disponível no sítio octaédrico da anatase ( $\approx 1,1 \text{ \AA}^3$ ). Mesmo os sítios intersticiais da rede cristalina ( $\approx 2,1 \text{ \AA}^3$ ) mostram-se insuficientes para acomodar tais espécies sem gerar tensões estruturais. Assim, os lantanídeos localizam-se preferencialmente nos vazios da rede amorfa de sílica ou na interface  $SiO_2-TiO_2$ , onde os volumes intersticiais ( $\approx 2,5$  a  $3,5 \text{ \AA}^3$ ) são maiores, agindo como inibidores da cristalização (Avram et al., 2021; Gaggero et al., 2021; Jaramillo-Fierro; León, 2023; Kingery; Bowen; Uhlmann, 1976; Shannon, 1976).

**Tabela 4** - Comparação entre volumes iônicos dos dopantes e volumes dos sítios disponíveis na matriz  $SiO_2-TiO_2$ .

Espécie / Sítio da Rede	Raio Iônico (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Referência
Íon $Ti^{4+}$ (Matriz)	0,605	0,93	(Shannon, 1976)
Íon $Eu^{3+}$ (Dopante)	0,947	3,56	(Shannon, 1976)
Íon $La^{3+}$ (Dopante)	1,032	4,60	(Shannon, 1976)
Sítio Octaédrico (Anatase)	-----	~1,10	(Kavan et al., 1996)
Sítio Intersticial (Anatase)	-----	~2,10	(Kavan et al., 1996)
Vazio na Rede de $SiO_2$	-----	2,50 – 3,50	(Nakayama; Shackelford, 1990)

Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados das referências citadas (2025).

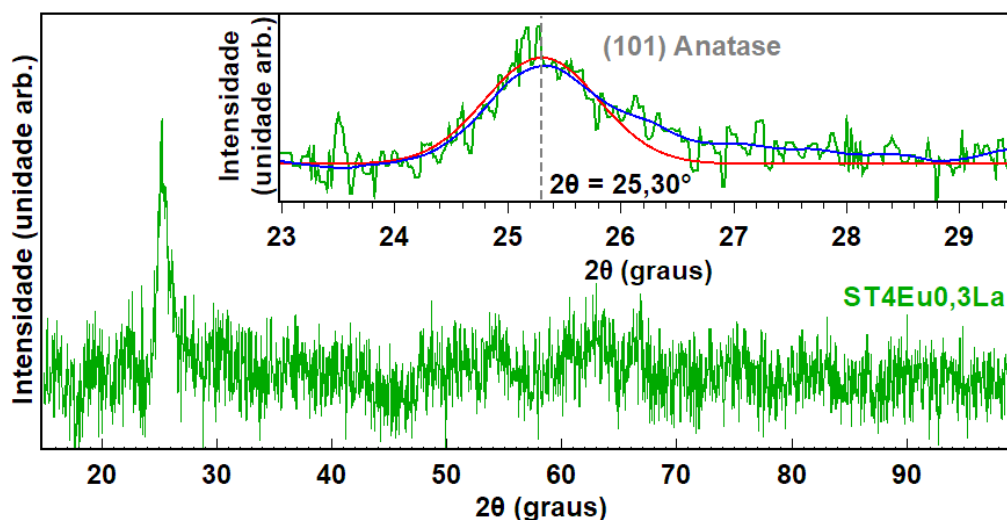
Embora o tratamento térmico pudesse promover a formação de fases secundárias, como  $La_2O_3$  ou  $Eu_2O_3$ , os difratogramas não apresentam evidências de tais espécies. Esta ausência pode ser atribuída ao limite de detecção instrumental da técnica de DRX (frequentemente  $> 3 - 5 \text{ wt\%}$ ) e à elevada razão Si/Ti da matriz que favorece a dispersão dos dopantes. Na amostra ST4Eu0,3La, a detecção de um sinal incipiente da fase anatase confirma a presença de domínios cristalinos reduzidos dentro da matriz predominantemente amorfa.

Neste trabalho, a utilização do termo 'domínios cristalinos' para referir-se às regiões de ordem estrutural de  $TiO_2$  (fase anatase) dispersas na matriz amorfa de  $SiO_2$ . Diferente do conceito de 'partícula', que implica em entidades fisicamente isoladas, o termo 'domínio' descreve com maior precisão a natureza de um sistema binário nanoestruturado, onde a fase cristalina encontra-se confinada e quimicamente integrada à rede vítrea hospedeira, limitando a extensão da ordem

de longo alcance.

A formação de ligações *La-O-Ti* e *Eu-O-Ti* na superfície do  $TiO_2$  é reportada como fator impeditivo ao crescimento de domínios cristalinos (Jaramillo-Fierro; León, 2023). Na **Figura 9**, o ajuste Gaussiano aplicado ao halo de difração permitiu isolar a contribuição correspondente ao plano (101) da fase anatase ( $2\theta \approx 25,3^\circ$ ). O alargamento e a reduzida intensidade dessa banda confirmam a natureza nanocristalina de curto alcance do material. Este perfil sugere que os cristalitos possuem dimensões reduzidas, atuando como núcleos dispersos na matriz vítrea (Bendaoued; Salhi, 2025).

**Figura 9** - Difratograma de raios-X da matriz binária  $SiO_2-TiO_2$  sintetizada pelo método sol-gel e tratada termicamente a  $750^\circ C$  por 4 h, dopada com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e 0,3 mol% de  $La^{3+}$ . O painel superior à direita apresenta o ajuste gaussiano usado para determinar a posição central do pico e a curva suavizada do difratograma.



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

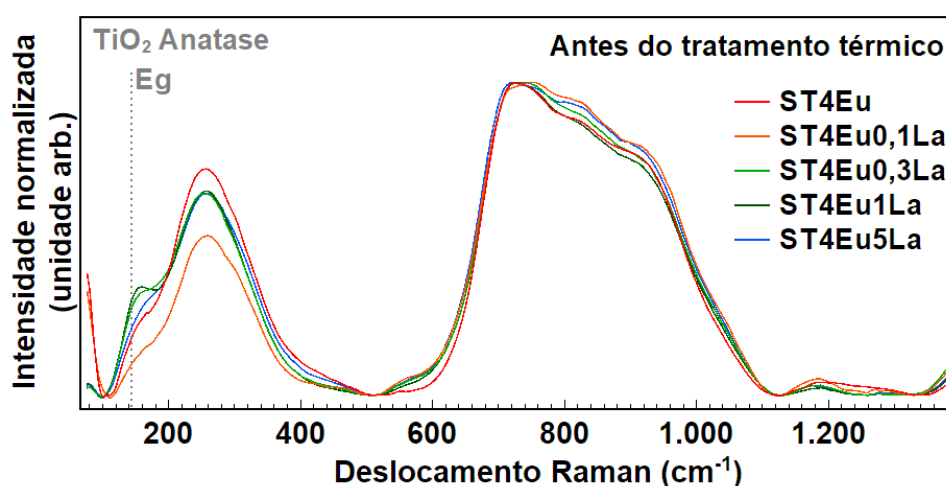
Com o aumento da concentração de  $La^{3+}$ , observa-se a supressão do sinal da fase anatase, que se torna virtualmente indistinguível do ruído de fundo na amostra ST4Eu5La. Este comportamento evidencia que a incorporação de maiores teores de lantânio acentua a desordem estrutural, dificultando a organização da rede em longo alcance. A introdução desse elemento promove distorções nos agrupamentos estruturais locais, elevando a barreira energética para a nucleação e consolidando o caráter vítreo-amorfo do material.

A largura das bandas indica que a organização da fase anatase ocorre em escala nanométrica ou restrita a arranjos de curto alcance, com dimensões situadas abaixo do limite de detecção do DRX (tipicamente  $< 5$  nm). A incorporação dos lantanídeos atua como fator de supressão do crescimento desses núcleos, estabilizando a fase anatase em nanodispersão na matriz de sílica. Tais indícios de organização local serão correlacionados com os dados de espectroscopia Raman e fotoluminescência (PL), que possuem sensibilidade superior para detectar vibrações de rede e simetria de sítios em escalas moleculares.

#### 4.2. Análise por espectroscopia Raman (RAMAN)

As amostras em forma de pó foram caracterizadas por espectroscopia Raman para avaliar as propriedades vibracionais e estruturais locais. Os espectros obtidos para as amostras secas (**Figura 10**) e calcinadas a  $750$  °C (**Figura 11**) apresentam perfis distintos, refletindo a evolução da organização da rede com o tratamento térmico.

**Figura 10** - Espectros de espalhamento Raman das matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, não tratadas termicamente, dopadas com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%).



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

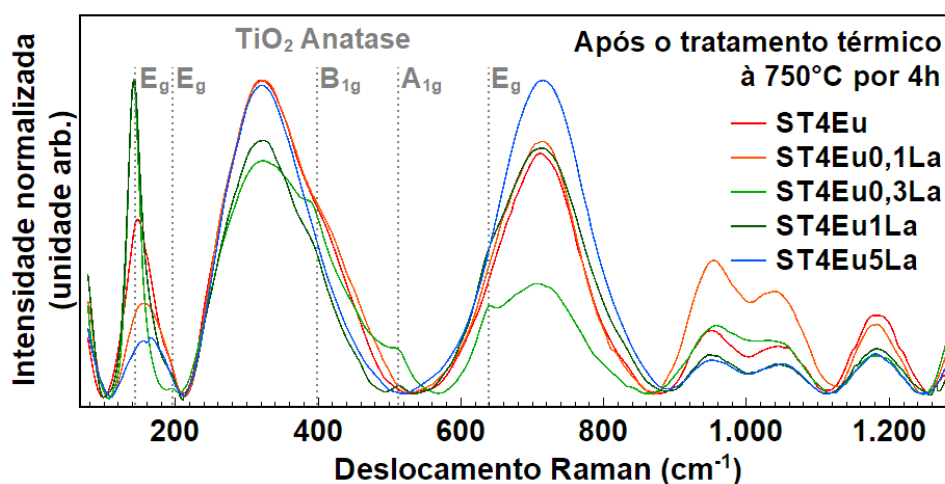
Em comparação ao valor de referência para o  $TiO_2$  anatase em estado macroscópico (bulk), tipicamente reportado em torno de  $144$   $cm^{-1}$ , as amostras da

**Figura 10** apresentam o modo principal  $E_g$  deslocado para números de onda maiores (direita). Esse comportamento (blueshift) é atribuído ao efeito de confinamento de fônons, indicando que a presença do  $Eu^{3+}$  e a interação com a rede de  $SiO_2$  atuam, desde as etapas iniciais da síntese, como limitadores para o crescimento dos núcleos de titânia (Choi; Jung; Kim, 2005).

Nos espectros normalizados, observa-se que este modo vibracional manifesta-se como uma inflexão com perfil assimétrico na banda intensa e larga centrada em aproximadamente  $320\text{ cm}^{-1}$ . Esse perfil de sobreposição sugere que os domínios de  $TiO_2$  já se encontram dispersos na matriz de sílica, embora subjacentes às transições eletrônicas do  $Eu^{3+}$ , que permanecem detectáveis mesmo diante da presença de grupos  $-OH$  e solventes residuais na estrutura do xerogel (Berkani et al., 2012).

Dentre as amostras analisadas nesta etapa, as composições ST4Eu0,3La e ST4Eu1,0La destacam-se por apresentar as maiores intensidades relativas para esse modo vibracional. Esse comportamento indica que teores intermediários de lantânio favorecem uma organização local incipiente dos nanodomínios de titânia e uma interação mais efetiva entre esses centros e os dopantes distribuídos na matriz vítrea, servindo como precursores para a ordem estrutural que será consolidada após o tratamento térmico a  $750\text{ °C}$  (Bellardita et al., 2018; Tri Tuan et al., 2022).

**Figura 11** - Espectros de espalhamento Raman de matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel e tratadas termicamente a  $750\text{ °C}$  por 4 h, dopadas com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1; 0,3; 1 e 5 mol%).



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

A transição do estado de xerogel para o material calcinado é marcada por processos de decomposição térmica e rearranjo estrutural. O tratamento térmico é fundamental para a eliminação de espécies orgânicas remanescentes dos precursores alcóxidos (TEOS e TTIP) e de solventes aprisionados nos poros da rede amorfa. Além disso, o aquecimento promove a desidratação e a desidroxilação da matriz, reduzindo a densidade de grupos silanol ( $Si-OH$ ) e titanol ( $Ti-OH$ ), que atuam como centros de supressão (*quenching*) da luminescência (Berkani et al., 2012; Fneich et al., 2018, 2021).

À medida que os desativadores são removidos, ocorre a condensação da rede de sílica e a difusão das espécies de titânio, favorecendo a nucleação e o crescimento dos domínios de anatase dispersos na matriz vítrea. Esse processo de consolidação estrutural reduz a desordem de curto alcance e permite que as vibrações coletivas da rede sejam detectadas com maior clareza via espalhamento Raman (Avram et al., 2021).

O tratamento térmico a 750 °C promove uma evolução no perfil espectral, resultando na intensificação dos modos vibracionais da fase anatase (**Figura 11**) (Cardoso et al., 2019). As bandas em 197 ( $E_g$ ), 399 ( $B_{1g}$ ), 513 ( $A_{1g}$ ) e 639  $cm^{-1}$  ( $E_g$ ), tornam-se visíveis após a calcinação, embora com intensidades reduzidas devido à alta dispersão na matriz de sílica. A banda  $E_g$  em torno de 144  $cm^{-1}$  permanece como o principal indicador da cristalinidade local (Arantes et al., 2019; Tri Tuan et al., 2022).

A posição e o perfil da banda  $E_g$  revelam informações sobre o estado tensional e a dimensão dos domínios de  $TiO_2$ . Nas amostras ST4Eu0,3La e ST4Eu1,0La, observa-se um deslocamento desta banda para frequências menores (esquerda). Esse comportamento é associado a tensões de compressão na rede cristalina, fenômeno mais evidente em cristais com dimensões que se aproximam do comportamento macroscópico (*bulk*), onde a interface com a matriz de sílica promove a contração do volume da célula unitária.

Esta observação é corroborada pelos resultados de DRX, nos quais a amostra ST4Eu0,3La apresentou um sinal incipiente referente ao plano (101) da fase anatase, indicando a presença de domínios cristalinos com maior ordenamento ou dimensões superiores em comparação às demais amostras codopadas. A

convergência entre o surgimento desse pico de difração e o deslocamento Raman para o vermelho (*redshift*) reforça a hipótese de que, em teores reduzidos, o lantânio permite uma organização local mais efetiva da fase  $TiO_2$  antes que o efeito de desordem estrutural se torne dominante em concentrações mais elevadas (Avram et al., 2021; Bersani; Lottici; Ding, 1998; Choi; Jung; Kim, 2005).

Em contrapartida, as amostras ST (sem dopantes), ST4Eu, ST4Eu0,1La e ST4Eu5La apresentam um deslocamento da banda  $E_g$  para a direita (**Figura 12**). Utilizando a correlação entre o deslocamento da banda e o tamanho de partícula proposta por Choi, Jung e Kim (2005), estimou-se que os domínios de  $TiO_2$  para as amostras ST, ST4Eu e ST4Eu0,1La possuem dimensões de aproximadamente de 8 a 10, 7 a 9 e 3,5 a 4,5 nm, respectivamente, conforme detalhado na **Tabela 5**. Para a amostra ST4Eu5La, o tamanho estimado situa-se abaixo de 3 nm, reforçando o papel do codopante na restrição do crescimento cristalino (Bersani; Lottici; Ding, 1998; Choi; Jung; Kim, 2005; Sangeetha et al., 2021).

**Tabela 5** - Comparação entre volumes iônicos dos dopantes e volumes dos sítios disponíveis na matriz  $SiO_2-TiO_2$ .

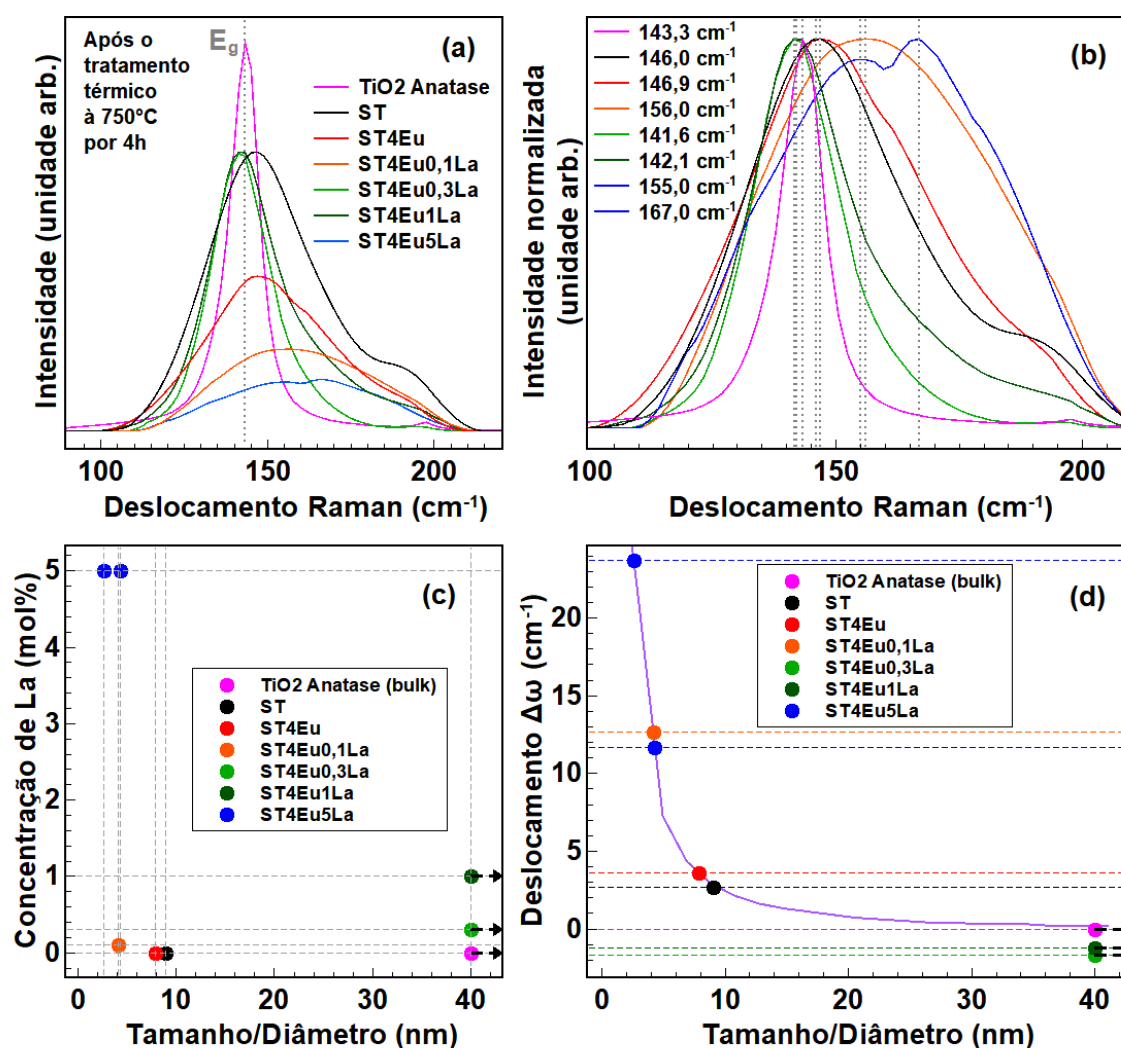
Amostra	Máximo da banda $E_g$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\omega$ (Relativo a $143,3\ cm^{-1}$ )	Tamanho estimado (nm)
$TiO_2$ anatase	143,3	0,0 (Referência*)	> 100 (Bulk)
ST	146,0	+2,7	≈ 8 – 10
ST4Eu	146,9	+3,6	≈ 7 – 9
ST4Eu0,1La	156,0	+12,7	≈ 3,5 – 4,5
ST4Eu0,3La	141,6	-1,7	> 40
ST4Eu1La	142,1	-1,2	> 40
ST4Eu5La	155,0	+11,7	≈ 4 – 5
	167,0	+23,7	< 3

Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

A análise gráfica do deslocamento em função da concentração de  $La^{3+}$ , apresentada na **Figura 12**, ilustra a transição entre os regimes de confinamento e tensão na rede, permitindo correlacionar as modificações espectrais diretamente

com a escala nanométrica dos domínios dispersos. Essa redução sistemática nas dimensões dos núcleos de anatase é coerente com a natureza amorfa observada nos difratogramas de raios X para teores elevados de dopagem.

**Figura 12** - Espectros de espalhamento Raman de matrizes binárias de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  dopadas com 4 mol% de  $\text{Eu}^{3+}$  e diferentes concentrações de  $\text{La}^{3+}$  (0,1; 0,3; 1 e 5 mol%), com destaque na banda principal  $E_g$  do  $\text{TiO}_2$  (a) não normalizados e (b) normalizados. Estimativa do (d) tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$  com base no deslocamento da banda  $E_g$  e (c) comparativo dos tamanhos com relação a concentração de  $\text{La}^{3+}$ .



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

Particularmente na amostra ST4Eu5La, a análise revela a coexistência de duas contribuições na região do modo  $E_g$ . Esse perfil sugere uma distribuição bimodal de tamanhos, indicando a presença de domínios com dimensões em torno

de 4 a 5 nm dispersos em uma matriz de grãos ainda menores ( $< 3$  nm). Essa heterogeneidade reforça o papel do  $La^{3+}$  como um agente que, em concentrações elevadas, promove desordem estrutural acentuada e impede o crescimento uniforme dos núcleos de anatase (Choi; Jung; Kim, 2005).

Essa distribuição bimodal de tamanhos decorre da segregação do  $La^{3+}$  em altas concentrações, o que cria ambientes químicos distintos para a nucleação da titânia. O acúmulo do codopante na interface entre os óxidos de silício e titânio impõe barreiras cinéticas severas, resultando em uma população de nanodomínios cujo crescimento é precocemente interrompido (dimensões  $< 3$  nm).

Simultaneamente, a existência de regiões com menor densidade local de dopante permite que uma fração minoritária de núcleos atinja dimensões ligeiramente superiores (4 a 5 nm), gerando a sobreposição de sinais observada no espectro Raman. Essa coexistência de diferentes escalas nanométricas em uma mesma matriz vítrea evidência que o sistema  $SiO_2-TiO_2$  dopado com lantanídeos não é estruturalmente homogêneo, mas sim composto por uma dispersão de domínios cristalinos com variados graus de confinamento e desordem (Choi; Jung; Kim, 2005; Tri Tuan et al., 2022).

Além dos modos do  $TiO_2$ , observa-se uma banda larga em aproximadamente  $940\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações de estiramento das ligações heteronucleares  $Si-O-Ti$ . A presença deste sinal confirma a formação da matriz híbrida e a integração entre os tetraedros de  $SiO_4$  e octaedros de  $TiO_6$ . Vibrações na região de  $980\text{ cm}^{-1}$  também indicam a presença de grupos silanol ( $Si-OH$ ) residuais, que atuam como centros de supressão (*quenching*) da luminescência do  $Eu^{3+}$  (Alessi et al., 2013; Fneich et al., 2018; Limbach et al., 2017).

Nesse contexto, o tratamento térmico a  $750\text{ °C}$  é fundamental para reduzir a densidade desses grupos, favorecendo a desidratação e a condensação da matriz. Embora a banda de  $980\text{ cm}^{-1}$  ainda apresente contribuição residual nos espectros das amostras calcinadas (**Figura 11**), a redução expressiva em sua intensidade relativa confirma a eficácia do tratamento na eliminação de supressores de luminescência.

O patamar de  $750\text{ °C}$  representa, portanto, um compromisso técnico: assegura a redução de hidroxilas para criar um ambiente propício à emissão radiativa do  $Eu^{3+}$ , ao mesmo tempo em que preserva a fase anatase e mantém as

dimensões nanométricas dos domínios, evitando a rutilização e o crescimento excessivo de grãos que prejudicariam a transparência e a eficiência óptica do sistema (Buarque Cruz, 2018; Fneich et al., 2021).

A interpretação dos espectros de espalhamento Raman em sistemas dopados com terras-raras torna-se mais complexa devido à sobreposição de sinais de luminescência provenientes do  $Eu^{3+}$ . Sob excitação por laser, os elétrons do íon  $Eu^{3+}$  são promovidos a estados excitados de maior energia, tais como  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_2$ ,  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_4$ ,  ${}^5L_6$  ou  ${}^5G_2$ .

Entretanto, em decorrência da elevada energia de fônons característica das matrizes de  $SiO_2-TiO_2$ , as transições radiativas diretas desses níveis superiores para o estado fundamental tornam-se ineficientes. Predomina, nestas condições, o relaxamento não radiativo via fônons (decaimento multipfônion) até o nível emissor  ${}^5D_0$ . A partir deste estado metaestável, ocorrem as transições radiativas para os níveis inferiores  ${}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$  e  $5$ ), resultando na luminescência característica do  $Eu^{3+}$  que pode ser detectada concomitantemente ao sinal Raman (Gopinath R. J. et al., 2020).

A interpretação espectroscópica é complementada pela observação de bandas em  $260$  e  $720\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 10**) e  $320$  e  $720\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 11**), que sugerem a ocorrência de acoplamento elétron-fônion. Nesses pontos, a energia de relaxamento dos estados excitados do  $Eu^{3+}$  se acopla a modos vibracionais locais da rede hospedeira. Em suma, a análise Raman confirma a formação da matriz binária e a fase anatase como constituinte cristalino, evidenciando que a codopagem com  $La^{3+}$  modula diretamente o tamanho dos domínios e a desordem estrutural do sistema.

#### **4.3. Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

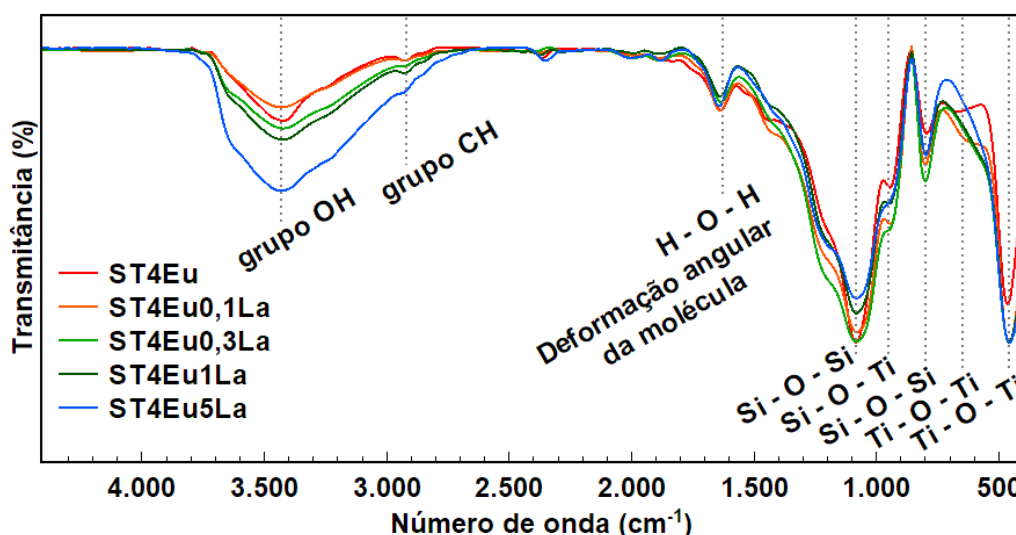
Os espectros de FTIR das matrizes binárias dopadas com  $Eu^{3+}$  e codopadas com  $La^{3+}$ , calcinadas a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , são apresentados na **Figura 13**. A análise espectral confirma a formação da rede vítrea de  $SiO_2$  e a efetiva integração dos domínios de  $TiO_2$  na estrutura híbrida.

A predominância da sílica no material é evidenciada pelas bandas intensas

em aproximadamente 795 e 1080  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico das ligações  $\text{Si-O-Si}$ , respectivamente. A banda larga na região de 1050-1100  $\text{cm}^{-1}$  é característica do reticulado de sílica amorfa, que atua como hospedeiro para os demais componentes do sistema (Jesus et al., 2021; Zemnukhova et al., 2015).

A incorporação do dióxido de titânio é confirmada pelas bandas em 455 e 647  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes às vibrações de estiramento  $\text{Ti-O-Ti}$  na rede de  $\text{TiO}_2$  anatase (Ahmad et al., 2021; Chellappa; Thejaswini; Vijayalakshmi, 2017; Gohari et al., 2020). De maneira crucial para a homogeneidade do sistema, observa-se uma banda em torno de 948  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento das ligações heteronucleares  $\text{Si-O-Ti}$ . A presença deste sinal comprova a formação de ligações cruzadas (*cross-linking*) entre as redes de sílica e titânia, indicando uma excelente interação interfacial entre as fases. Essa conectividade química desempenha um papel fundamental na estabilização térmica da fase anatase, dificultando a segregação macroscópica e a rutilização, o que corrobora os dados obtidos por DRX e Raman (Huang et al., 2012).

**Figura 13** - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das matrizes binárias  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, dopadas com 4 mol% de  $\text{Eu}^{3+}$  e diferentes concentrações de  $\text{La}^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%) tratadas termicamente a 750 °C.



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

No que tange aos centros luminescentes, bandas de absorção largas centradas em  $3430\text{ cm}^{-1}$  (estiramento) e uma contribuição em  $1625\text{ cm}^{-1}$  (deformação) confirmam a presença de grupos hidroxila (*O-H*) e moléculas de água coordenadas à superfície dos nanodomínios (Chellappa; Thejaswini; Vijayalakshmi, 2017; Hosseini; Sadeghi; Khazaei, 2017). Em consonância com a discussão de Raman, os grupos hidroxila detectados atuam como supressores de luminescência, promovendo o relaxamento não radiativo do  $\text{Eu}^{3+}$ . Observa-se que a intensidade relativa da banda em  $3430\text{ cm}^{-1}$  apresenta um aumento progressivo conforme a concentração de  $\text{La}^{3+}$  é elevada. Esse fenômeno sugere que teores mais altos de lantânio favorecem uma maior adsorção de hidroxilas superficiais, o que está intrinsecamente ligado à maior desordem estrutural e à redução das dimensões dos domínios de titânia nas amostras com 5 mol% de dopante (Rocha et al., 2015; Tanabe, 2002).

Além disso, as bandas associadas ao  $\text{TiO}_2$  apresentam um alargamento progressivo com a elevação do teor de  $\text{La}^{3+}$ . Esse efeito é atribuído à sobreposição com modos vibracionais das ligações *La-O* e à introdução de tensões na rede. A incorporação do  $\text{La}^{3+}$  induz defeitos estruturais que podem levar ao encurtamento das ligações *Ti-O* vizinhas, alterando o comportamento vibracional local (Jaramillo-Fierro; León, 2023).

Entretanto, as amostras ST4Eu0,3La e ST4Eu1,0La apresentam um comportamento singular. Nestas composições, observa-se uma maior definição e intensidade nas bandas associadas ao  $\text{TiO}_2$  (em torno de  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ), o que corrobora os dados de DRX e Raman ao indicar a formação de domínios cristalinos de maiores dimensões. Esse crescimento controlado sugere que, em concentrações intermediárias, o lantânio pode atuar como um agente facilitador da organização local antes que o efeito de restrição por excesso de dopante se torne predominante.

A análise das intensidades relativas entre as fases também revela modificações importantes na constituição da matriz híbrida. Enquanto as amostras com teores intermediários de  $\text{La}^{3+}$  (0,3 a 1,0 mol%) exibem bandas de  $\text{TiO}_2$  mais pronunciadas, observa-se uma redução na absorção das bandas de sílica (em aproximadamente  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) tanto para a amostra ST4Eu1,0La quanto para a ST4Eu5La. No caso da amostra com 5 mol% de  $\text{La}^{3+}$ , essa menor absorção do  $\text{SiO}_2$ , combinada ao alargamento das bandas de  $\text{TiO}_2$ , indica uma matriz com maior

desordem estrutural e uma possível saturação da rede por espécies de lantânio, que induzem tensões e distorções nas ligações *Si-O-Si* e *Ti-O-Ti* (Jaramillo-Fierro; León, 2023).

Essas variações nas intensidades de absorção confirmam que a incorporação do  $La^{3+}$  não ocorre de forma linear, mas modula a conectividade da rede *Si-O-Ti* e a partição entre os domínios cristalinos e a matriz vítrea de forma dependente da concentração.

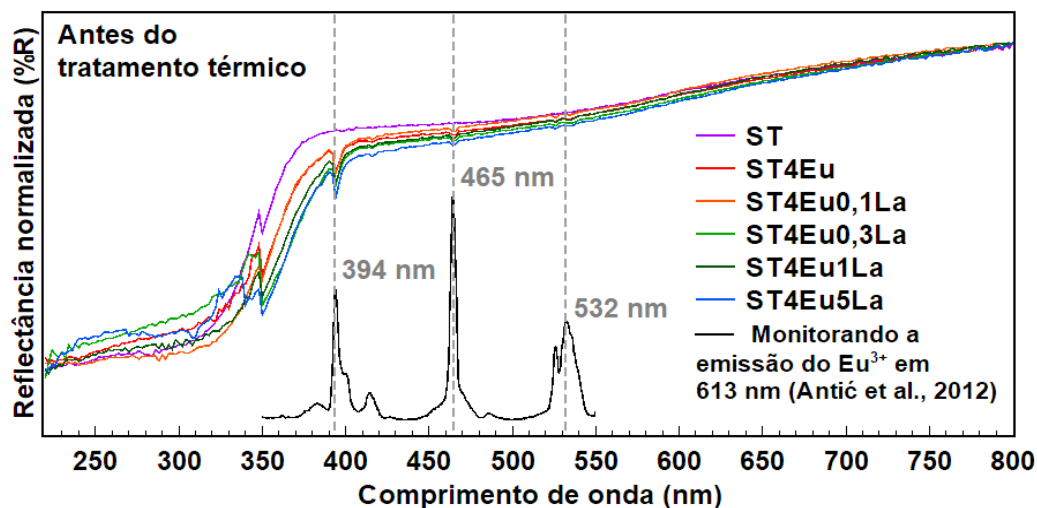
Por fim, a manutenção do caráter amorfo da sílica e a fina dispersão dos nanodomínios de titânia sugerem que o material possui potencial para aplicações ópticas, como revestimentos antirreflexo. A capacidade dessas matrizes em modular o índice de refração e reduzir perdas por reflexão é essencial para aprimorar a captação de luz em dispositivos fotovoltaicos (Rathanasamy et al., 2022). Em suma, os resultados de FTIR ratificam a formação de uma estrutura híbrida *SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>* quimicamente integrada, cujas propriedades estruturais e higroscópicas são diretamente moduladas pela concentração de lantanídeos.

#### 4.4. Análise por reflectância difusa (DRS)

As **Figura 14** e **Figura 15** apresentam os espectros de reflectância difusa (DRS) das matrizes *SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>* nos estados de xerogel e calcinado, respectivamente. Em ambos os casos, observa-se uma queda abrupta na reflectância (ou absorção pronunciada) na região do ultravioleta ( $\lambda < 400$  nm), característica da transição eletrônica fundamental da banda de valência para a banda de condução do *TiO<sub>2</sub>*.

Nas amostras não tratadas termicamente (**Figura 14**), a absorção na região do visível é mínima. No entanto, após a calcinação a 750 °C (**Figura 15**), nota-se um aumento na absorção nesta faixa. Esse comportamento é atribuído à densificação estrutural e à eliminação de resíduos orgânicos e solventes, processos que promovem o aumento do índice de refração efetivo e a consolidação dos domínios de titânia, intensificando a interação da radiação com a matéria (Fardo, 2019; Mojab; Eshaghi, 2015).

**Figura 14** - Espectros de reflectância difusa de matrizes binárias de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, sem tratamento térmico. São apresentadas as matrizes não dopadas e aquelas dopadas com 4 mol% de  $\text{Eu}^{3+}$  e diferentes concentrações de  $\text{La}^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%).

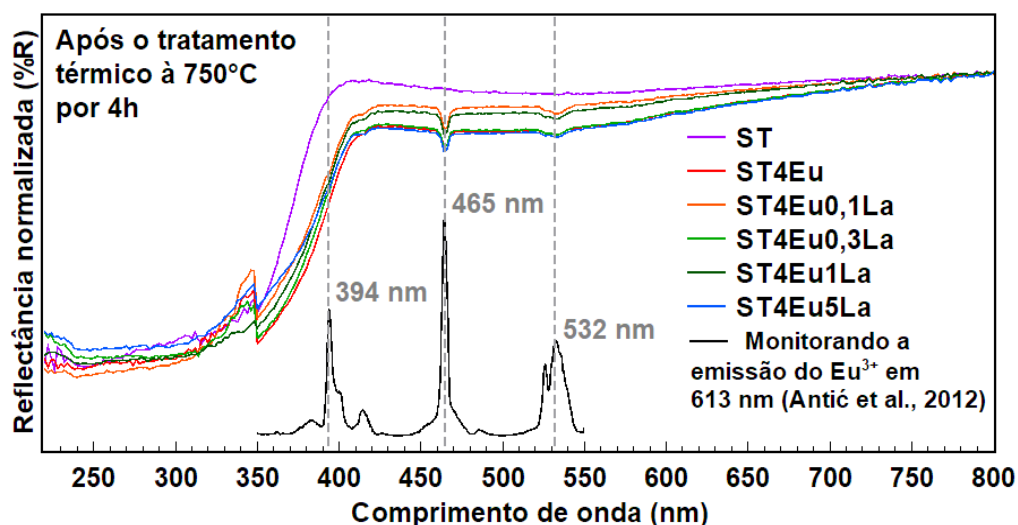


Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

Observa-se um deslocamento para o vermelho (*redshift*) na borda de absorção fundamental à medida que o teor de  $\text{La}^{3+}$  aumenta, tanto para os xerogéis quanto para os materiais calcinados. Na literatura, esse fenômeno é frequentemente associado a transições de transferência de carga entre os orbitais  $4f$  dos íons lantanídeos e as bandas de energia do semicondutor hospedeiro ( $\text{TiO}_2$ ), sugerindo uma modulação na estrutura de bandas eletrônicas devido à dopagem (Jaramillo-Fierro; León, 2023). Tais desvios são particularmente interessantes para aplicações que demandam o aproveitamento da radiação na faixa do visível, como a fotocatalise sob luz solar.

Além da absorção intrínseca da matriz, detectam-se bandas estreitas e bem definidas na região do visível, atribuídas às transições eletrônicas intra- $4f$  de íon  $\text{Eu}^{3+}$ . A presença desses sinais nos espectros DRS confirma a incorporação efetiva do dopante na rede  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (Krishnapriya et al., 2021; Sun et al., 2016).

**Figura 15** - Espectros de reflectância difusa de matrizes binárias  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, tratadas termicamente a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4h, não dopadas e dopadas com 4 mol% de  $\text{Eu}^{3+}$  e diferentes concentrações de  $\text{La}^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%).



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

Para correlacionar as bandas de absorção detectadas no DRS com o comportamento luminescente do material, as **Figura 14** e **Figura 15** incluem, em seus respectivos eixos inferiores, um espectro de excitação de referência (linha tracejada). Este espectro destaca a variação da intensidade da emissão principal  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (em 613 nm) em função do comprimento de onda de excitação (Antić et al., 2012).

Nota-se uma excelente concordância entre os picos de absorção observados nos espectros de reflectância e os máximos de excitação em aproximadamente 394, 465 e 532 nm, correspondentes às transições de absorção  ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$  e  ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$ , respectivamente (Krishnapriya et al., 2021; Sun et al., 2016). Essa sobreposição espectral evidencia que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  absorve fótons de forma mais eficiente nessas regiões do visível, promovendo elétrons para níveis de energia superiores. Subsequentemente, ocorre o relaxamento não radiativo até o nível metaestável  ${}^5D_0$ , culminando na emissão característica em 613 nm. A persistência dessa correlação tanto no xerogel quanto no material calcinado reforça a estabilidade do sítio de coordenação do európio frente ao tratamento térmico.

#### 4.4.1. Estimativa da largura de banda (*band gap*)

O *band gap* óptica ( $E_g$ ) de um semicondutor corresponde à energia mínima necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução. Este parâmetro é crucial na definição do comportamento óptico e eletrônico dos materiais, sendo determinante em aplicações como fotocatalise e dispositivos optoeletrônicos. No presente estudo, os valores de  $E_g$  das matrizes  $SiO_2-TiO_2$  foram estimados a partir dos espectros de reflectância difusa, utilizando a função de Kubelka-Munk em conjunto com o método de Tauc.

Modelos teóricos indicam que a natureza da transição eletrônica no  $TiO_2$  varia de acordo com sua fase polimórfica: as fases rutilo e brookita exibem transições diretas, enquanto a anatase apresenta tipicamente transições indiretas. No entanto, a introdução de dopantes como  $Eu^{3+}$  e  $La^{3+}$  modifica a estrutura de bandas, criando níveis de defeitos (como vacâncias de oxigênio ou estados  $4f/5d$  localizados) que atuam como estados doadores ou aceitadores. Esses estados podem induzir alterações no caráter das transições eletrônicas e na densidade de estados próximo às bordas das bandas (Buarque Cruz, 2018).

##### 4.4.1.1. Fundamentação metodológica para o método de Kubelka-Munk

Com o intuito de investigar o efeito dos agentes de melhoria de desempenho, calcularam-se as bandas proibidas ópticas (direta e indireta) dos materiais sintetizados. Para tanto, empregou-se a abordagem inicialmente proposta por Tauc, Grigorovici e Vancu (1966). O método de Tauc utiliza espectros de absorção óptica para estimar o *band gap* óptico em materiais amorfos e desordenados, abordagem posteriormente refinada por Davis e Mott (Tauc; Grigorovici; Vancu, 1966). Embora desenvolvido para materiais amorfos, o método é amplamente aplicado hoje para determinar o *band gap* direto e indireto em diversos sólidos, como semicondutores policristalinos e filmes finos. O método de Tauc pressupõe que o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) depende da energia do fóton ( $h\nu$ ), conforme expresso na equação 5 (Eq. 5):

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g), \quad (5)$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $4,13566743 \times 10^{-15}$  eV.s),  $\nu$  é a frequência do fóton,  $E_g$  é o *band gap* óptica (eV) e  $B$  é uma constante dependente do material. O fator  $1/\gamma$  depende da natureza da transição eletrônica e é igual a  $1/2$  para uma transição direta e 2 para uma transição indireta.

Como as medições de reflectância difusa fornecem a refletância ( $R$ ) em vez de absorvância direta, aplica-se a função de remissão de Kubelka-Munk (1931) para converter os dados (Makuła; Pacia; Macyk, 2018). A função é definida conforme a equação 6 (Eq. 6):

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (6)$$

onde  $R$  é a reflectância absoluta da amostra,  $S$  é o coeficiente de espalhamento da amostra e  $K$  é o coeficiente de absorção. Substituindo  $F(R)$  no lugar de  $\alpha$  na expressão de Tauc (Eq. 5), obtém-se a relação (equação 7) utilizada para a construção dos gráficos (Eq. 7):

$$(F(R) \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g), \quad (7)$$

A energia do *band gap* foi determinada pela extrapolação linear da região de maior inclinação do gráfico de  $[F(R) \cdot hv]^{1/\gamma}$  em função da energia do fóton ( $h\nu$ ). A interseção da reta extrapolada com o eixo de energia fornece uma estimativa de  $E_g$ . Os valores de  $h\nu$  em elétron-volts (eV) foram convertidos a partir do comprimento de onda ( $\lambda$ ) pela equação 8 (Eq. 8):

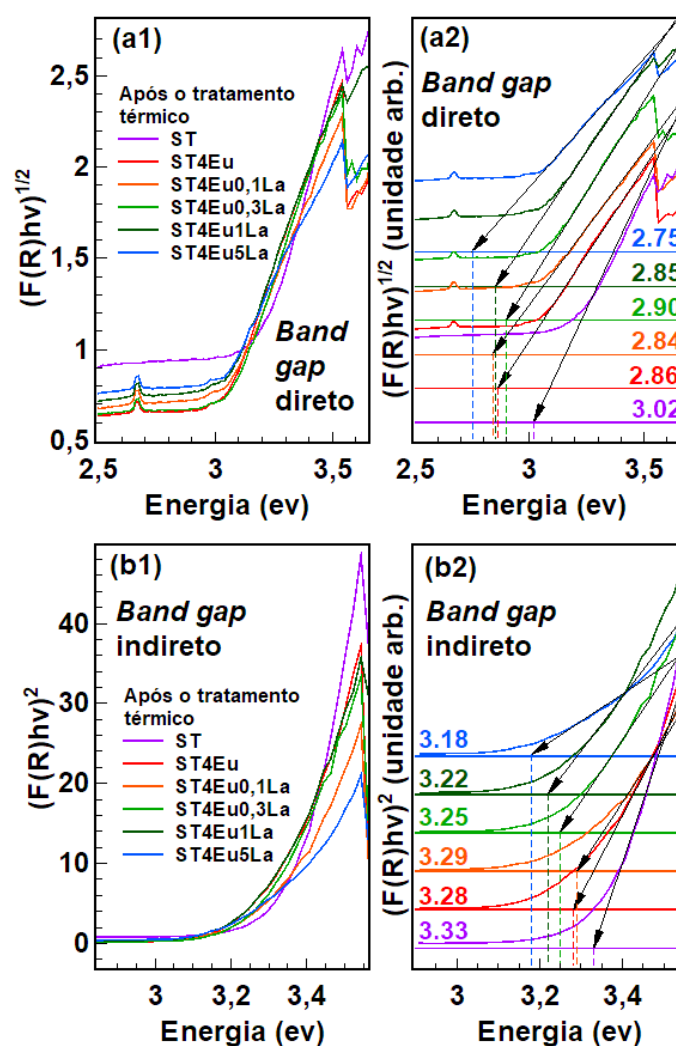
$$E = h\nu = \frac{1240}{\lambda}, \quad (8)$$

#### 4.4.1.2. Análise dos resultados para *band gap* direto e indireto

Os valores de *band gap* óptico ( $E_g$ ) foram estimados a partir dos espectros de absorção convertidos pela função de Kubelka-Munk (**Figura 16**). Enquanto o  $\text{SiO}_2$  atua como um isolante de *gap* largo (8,9 eV), o comportamento semicondutor do sistema é governado pelo  $\text{TiO}_2$ , que apresenta valores de referência de 3,2 eV

para a fase anatase e 3,0 eV para a fase rutilo (Engelhorn et al., 2015; Govindhan; Pragathiswaran, 2016; Kadri et al., 2023).

**Figura 16** – Espectros de absorção gerados com a função de Kubelka-Munk [Eq.7] versus energia do fóton  $h\nu$  (eV) e determinação do *band gap* com base em espectros de reflectância difusa de matrizes binárias  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, tratadas termicamente a 750 °C por 4h, não dopadas e dopadas com 4 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  e diferentes concentrações de  $\text{La}^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%).



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

Neste estudo, os valores obtidos variaram entre 2,75 e 3,33 eV, evidenciando que a presença de íons de terras-raras modula significativamente a largura de banda. Para o *band gap* direto, os valores encontrados foram de 3,02 eV (ST), 2,86 eV (ST4Eu), 2,84 eV (ST4Eu0,1La), 2,90 eV (ST4Eu0,3La), 2,85 eV (ST4Eu1La) e

2,75 eV (ST4Eu5La). Nota-se que para as concentrações de 0,3 e 1,0 mol% de  $La^{3+}$ , houve um leve incremento no  $E_g$  direto antes da redução acentuada para a amostra com 5% de dopante. Esse comportamento é consistente com as análises estruturais de DRX e Raman, sugerindo que, nestas concentrações intermediárias, o maior ordenamento dos domínios de  $TiO_2$  promove uma estabilização da estrutura eletrônica, elevando discretamente a energia necessária para a transição direta.

Em contrapartida, os valores para o *band gap* indireto exibiram uma tendência de decréscimo contínuo com o aumento da concentração de  $La^{3+}$ : 3,33 eV (ST), 3,28 eV (ST4Eu), 3,29 eV (ST4Eu0,1La), 3,25 eV (ST4Eu0,3La), 3,22 eV (ST4Eu1La) e 3,18 eV (ST4Eu5La). Embora a fase anatase seja tipicamente associada a transições indiretas, os valores obtidos situam-se ligeiramente acima do padrão de 3,2 eV. A ausência da variação observada nas amostras 0,3 e 1,0 La para o modelo indireto sugere que essa modalidade de transição é menos sensível às flutuações de cristalinidade local, sendo mais influenciada pelo aumento global da densidade de estados de impureza na rede (Tri Tuan et al., 2022).

A redução nos valores do  $E_g$  com a dopagem é atribuída à formação de níveis intermediários de energia entre as bandas de valência e condução. A contribuição dos orbitais  $5d$  e  $4f$  desocupados do lantânio facilita a criação de subníveis próximos ao nível de Fermi, permitindo que elétrons sejam promovidos com menor energia (Garg et al., 2023). Sugere-se que o aumento da concentração de  $La^{3+}$  eleve a densidade desses estados de defeito, particularmente na borda da banda de valência, o que pode tornar a transição eletrônica "mais direta" por natureza devido à quebra de simetria e desordem estrutural (He et al., 2024; Ye; Zuo; Cao, 2023).

Essas modificações na ordem estrutural local e a introdução de defeitos, consistentes com a literatura, resultam em propriedades ópticas ajustáveis (Jaramillo-Fierro; León, 2023). Com uma lacuna de energia reduzida, as matrizes tornam-se capazes de absorver comprimentos de onda de menor energia e exibem potencial redução na taxa de recombinação de portadores de carga. Tais características consolidam estas amostras codopadas como candidatas promissoras para aplicações em fotocatalise, sensores ópticos e dispositivos emissores de luz.

#### 4.4.2. Determinação da energia de Urbach

A análise da DRS, além de estimar o *band gap* via método de Tauc/Kubelka-Munk, permite investigar a ordem estrutural do semicondutor através da "Cauda de Urbach". Em materiais reais, a borda de absorção fundamental não é perfeitamente abrupta; ela manifesta um decaimento exponencial abaixo da energia de  $E_g$ . Esse fenômeno está intrinsecamente associado à desordem estrutural, flutuações de potencial térmico e presença de estados de defeitos localizados na rede (Faleiro et al., 2025; Míndroui et al., 2023; Shirpay, 2025).

##### 4.4.2.1. Fundamentação metodológica para energia de Urbach

A Energia de Urbach ( $E_U$ ) é o parâmetro que quantifica o grau de desordem total no material. A investigação da  $E_U$  complementa a análise do  $E_g$ , fornecendo um indicador crucial da qualidade cristalográfica e da homogeneidade do compósito  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizado (AL-Shomar, 2021; Choudhury; Choudhury, 2014).

Para o cálculo, utiliza-se a relação entre o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e a energia do fóton ( $h\nu$ ) na região da cauda (equação 9) (Landi et al., 2022; Mishra et al., 2019). A seguir temos a expressão inicial da energia de Urbach (Eq. 9):

$$F(R) \approx \alpha(E, T) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_0}{E_U}\right), \quad (9)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia do fóton ( $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da luz incidente),  $\alpha_0$  é uma constante, e  $E_U$  é a energia de Urbach. Para a determinação experimental, lineariza-se a equação (Eq. 9) aplicando o logaritmo natural sobre a função de Kubelka-Munk,  $F(R)$ , que é proporcional ao coeficiente de absorção (equação 10):

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{1}{E_U} (h\nu - E_0), \quad (10)$$

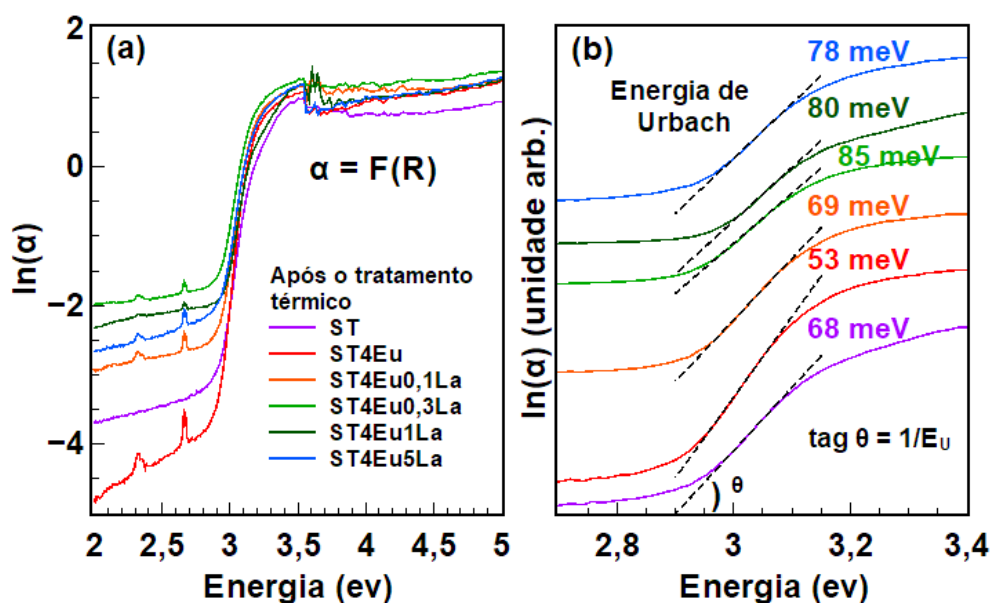
Dessa forma, a equação obtida (Eq. 10) é comparada com a equação de uma linha reta ( $y = mx + c$ ), onde a energia de Urbach é equivalente ao inverso da inclinação da reta ( $E_U = 1/m$ ) ajustada no gráfico de  $\ln[F(R)]$  versus  $h\nu$ .

#### 4.4.2.2. Análise dos resultados para energia de Urbach

A determinação experimental da energia de Urbach requer o tratamento dos dados de reflectância difusa para isolar a região de absorção exponencial. Para tanto, os espectros foram convertidos utilizando a função de Kubelka-Munk e, em seguida, transformados em uma escala logarítmica em função da energia do fóton ( $h\nu$ ), conforme preconiza a equação (Eq. 10).

Na **Figura 17(a)**, são apresentados os espectros linearizados do logaritmo natural do coeficiente de absorção versus a energia. Esta representação permite identificar a região da "cauda" logo abaixo da borda de absorção fundamental. Para garantir a precisão do cálculo, a **Figura 17(b)** apresenta uma ampliação detalhada dessa região, onde foram realizados os ajustes lineares (regressões) cujas inclinações ( $1/E_U$ ) fornecem os valores quantitativos da desordem eletrônica para cada composição do sistema  $SiO_2-TiO_2$ .

**Figura 17** – (a) Espectros de coeficiente de absorção linearizados versus energia do fóton  $h\nu$  (eV) e (b) determinação da energia de Urbach com base em espectros de reflectância difusa de matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas via método sol-gel, tratadas termicamente a 750 °C por 4h, não dopadas e dopadas com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%).



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

Os valores de energia de Urbach obtidos a partir dos ajustes lineares na **Figura 17(b)** revelam a evolução da desordem eletrônica no sistema em função da dopagem. Para a matriz baseada em  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sem dopantes (ST), o valor de  $E_U$  encontrado foi de **68 meV**. Com a introdução de 4 mol% de  $\text{Eu}^{3+}$  (amostra ST4Eu), observa-se uma redução para **53 meV**, indicando que o európio promove uma organização relativa nos estados de energia da rede de titânia.

A codopagem com lantânio, contudo, reverte essa tendência de ordenamento. Os valores de  $E_U$  elevam-se para **69 meV** (0,1 mol% La), atingindo o patamar máximo de **85 meV** para a amostra ST4Eu0,3La. Este aumento expressivo na energia de Urbach coincide com o regime onde os domínios de  $\text{TiO}_2$  apresentam maior crescimento, sugerindo que, embora os cristais sejam maiores, eles possuem uma alta densidade de defeitos estruturais e estados localizados na cauda de banda.

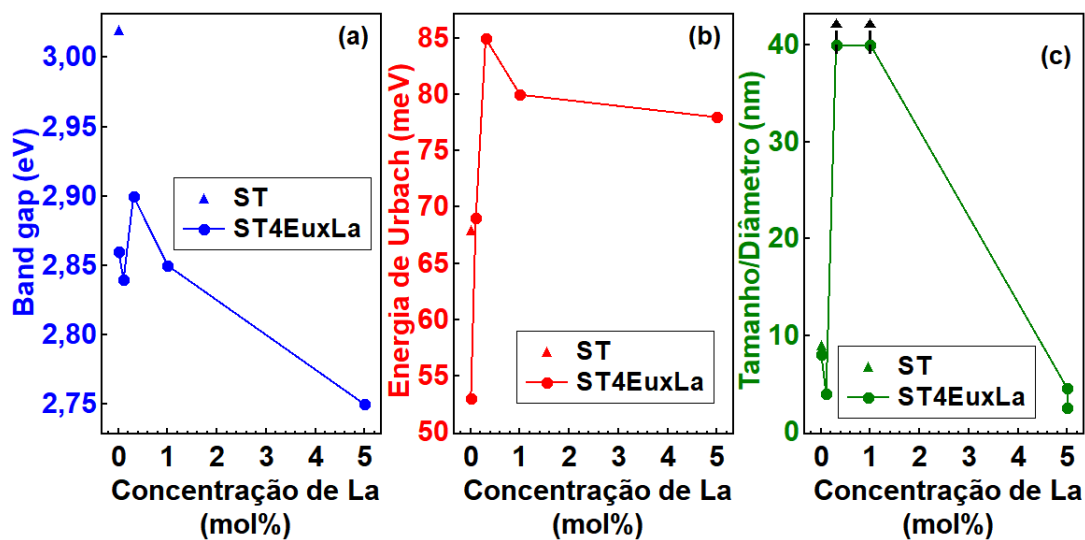
Para teores mais elevados de codopante, observa-se uma sutil estabilização nos valores de desordem, com **80 meV** para a amostra ST4Eu1,0La e **78 meV** para a ST4Eu5,0La. Embora ocorra essa leve redução em relação ao pico de 0,3 mol%, os valores permanecem substancialmente superiores aos da matriz puramente dopada com európio, ratificando o papel do lantânio como um modificador de rede que induz desordem estrutural e rompe a simetria local do sistema.

A **Figura 18** apresenta um comparativo fundamental entre a evolução da energia de Urbach ( $E_U$ ), o *band gap* óptico ( $E_g$ ) e o tamanho dos domínios de  $\text{TiO}_2$  em função da concentração de  $\text{La}^{3+}$ . A análise integrada desses parâmetros permite compreender como a dopagem modula a microestrutura e a resposta óptica do compósito.

Conforme observado na **Figura 18(a)**, a adição inicial de  $\text{Eu}^{3+}$  atua como um agente de ordenamento relativo na estrutura eletrônica, reduzindo a  $E_U$  em relação à matriz pura (ST). No entanto, a codopagem com lantânio inverte sistematicamente essa tendência. O comportamento da amostra com 0,3 mol% de La é particularmente revelador: embora ela apresente o maior crescimento dos domínios de  $\text{TiO}_2$ , atingindo dimensões próximas ao comportamento *bulk* (**Figura 18(c)**), ela também manifesta o valor máximo de desordem eletrônica ( $E_U$ ). Esse paradoxo sugere que o crescimento dos cristais, neste regime de concentração, ocorre sob forte influência de tensões interfaciais e defeitos pontuais (como vacâncias de

oxigênio), que geram estados localizados na cauda de banda.

**Figura 18** – Dados comparativos: (a) Energia de Urbach em função da concentração  $La^{3+}$ , (b) *Band gap* direto em função da concentração  $La^{3+}$  e (c) tamanho dos domínios de  $TiO_2$  em função da concentração  $La^{3+}$ . ▲ Representa o compósito ST sem dopantes e ● representa o compósito dopado com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e diferentes concentrações de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%).



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

Essa desordem estrutural máxima em 0,3 mol% de  $La$  correlaciona-se com a inflexão observada no *band gap* direto (**Figura 18(b)**), onde o valor de  $E_g$  sofre um leve acréscimo antes de retomar a tendência de queda para concentrações mais elevadas. Para teores de 1,0 e 5,0 mol% de  $La$ , a redução contínua do tamanho dos domínios cristalinos (confinamento) e o aumento da densidade de estados de impureza levam ao estreitamento final do *band gap* e à estabilização da energia de Urbach em patamares elevados.

Em suma, a análise da **Figura 18** ratifica que a codopagem com  $La^{3+}$  rompe a simetria local do sistema de forma não linear. As vacâncias de oxigênio e as distorções de rede, induzidas pela substituição iônica e pelo estresse interfacial, criam estados localizados que estreitam o *band gap* e expandem a cauda de Urbach. Essa desordem induzida é o fator principal que modula as propriedades eletrônicas, estabelecendo um ambiente local para o  $Eu^{3+}$  com menor simetria e maior densidade de defeitos. Tais condições são altamente favoráveis para quebrar

as regras de seleção eletrônica do lantanídeo, potencializando as transições luminescentes que serão discutidas a seguir (Choudhury; Choudhury, 2014; Faleiro et al., 2025).

#### 4.5. Análise por fotoluminescência (PL)

Os espectros de luminescência dos íons  $Eu^{3+}$  são caracterizados por linhas finas e bem definidas, permitindo uma análise rigorosa das intensidades relativas das transições, que refletem diretamente o ambiente de coordenação local ao redor do íon (Binnemans, 2015). Neste estudo, as matrizes dopadas com  $Eu^{3+}$  e codopadas com  $La^{3+}$  foram analisadas sob excitação em 532 nm, conforme apresentado nas **Figura 19** e **Figura 20**.

Após a irradiação com energia superior ao nível emissor  $^5D_0$ , ocorre a excitação dos níveis de energia mais elevados do  $Eu^{3+}$  ou da própria matriz hospedeira. Esse processo é seguido por relaxamentos não radiativos e processos de migração de energia na rede até o completo povoamento do nível metaestável  $^5D_0$ , a partir do qual ocorrem as emissões radiativas características (Buarque Cruz, 2018; Lis, 2002; Paul; Mohanta, 2013).

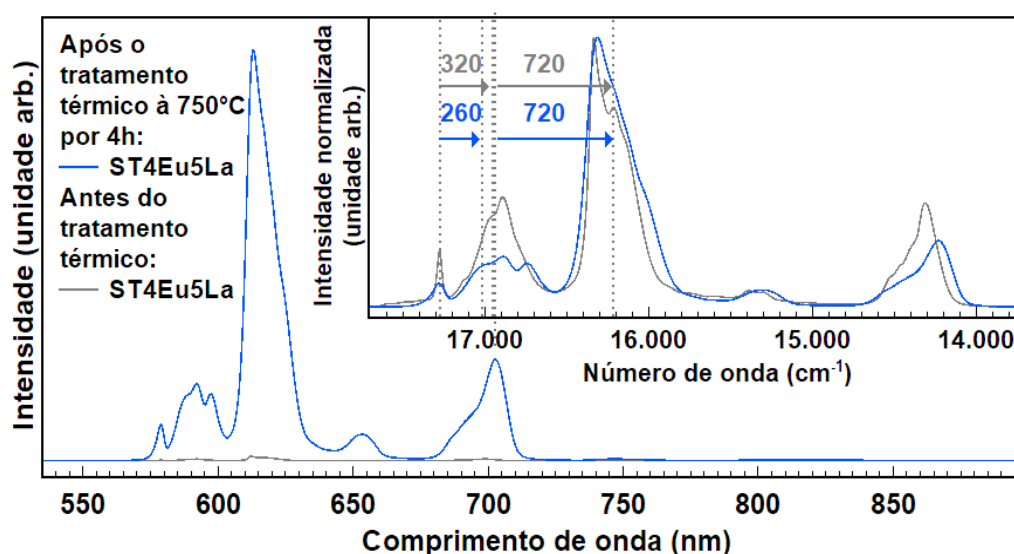
A **Figura 19** destaca uma disparidade significativa na intensidade de emissão para a amostra ST4Eu5La ao comparar os estados de xerogel e calcinado. No material não tratado, a baixa eficiência de luminescência é atribuída à presença de moléculas de ligantes orgânicos e grupos hidroxila remanescentes. As vibrações harmônicas dessas espécies promovem o *quenching* (extinção) da emissão, dissipando a energia de excitação na forma de calor (Hasegawa et al., 2022).

Com o tratamento térmico a 750 °C, a eliminação desses supressores e a consolidação da rede  $SiO_2-TiO_2$  resultaram em um aumento drástico na performance óptica. A variação da intensidade de emissão para a amostra ST4Eu5La após a calcinação foi de aproximadamente 100 vezes, o que representa um incremento de 9.900% (ou um fator de  $10^2$ ) em relação ao seu estado inicial de xerogel.

Em complemento às análises de espectroscopia Raman, foram identificadas características associadas ao acoplamento elétron-fônon, em contraste com as transições eletrônicas puras do  $Eu^{3+}$ . Conforme observado nas **Figura 10** e **Figura**

11, as transições vibrônicas (combinação de estados vibracionais e eletrônicos) manifestam-se como bandas em 260 e 720  $\text{cm}^{-1}$  para o xerogel, e em 320 e 720  $\text{cm}^{-1}$  após a calcinação (Gopinath R. J. et al., 2020).

**Figura 19** - Espectros de fotoluminescência de matrizes binárias de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, dopadas com 4% molar de  $\text{Eu}^{3+}$  e 5% molar de  $\text{La}^{3+}$ , sem tratamento térmico (linha cinza) e tratadas termicamente a 750 °C por 4 h (linha azul), excitadas a 532 nm. Os espectros apresentados no painel superior à direita foram normalizados por intensidade e plotados em função do número de onda, o que é ideal para comparação com modos vibracionais.



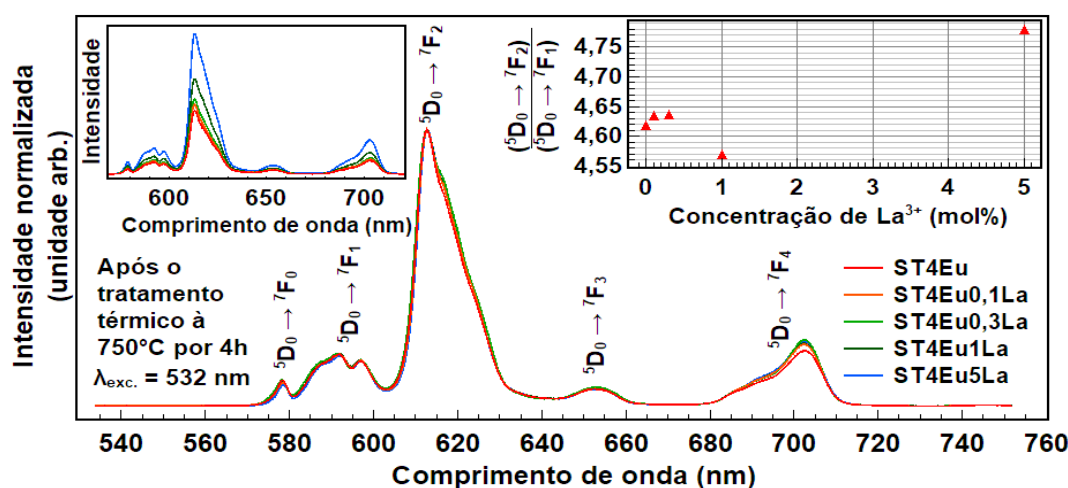
Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

Esses sinais indicam que o excesso de energia dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  excitados se acopla aos modos vibracionais locais da matriz  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . As diferenças de energia entre os estados eletrônicos do lantanídeo mostram-se consistentes com a energia dos fônons envolvidos ( $\hbar\omega$ ), conforme ilustrado no esquema do painel superior da **Figura 19**. Embora a elucidação completa dessas interações demande investigações adicionais, esse acoplamento oferece uma explicação plausível para a modulação da largura de linha e outros fenômenos ópticos observados neste sistema híbrido.

As matrizes sintetizadas exibiram as transições radiativas características originadas no nível emissor  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , especificamente as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ), detalhadas na **Figura 20** (Gopinath R. J. et al., 2020). As

emissões apresentam máximos de intensidade em comprimentos de onda de aproximadamente: 578 ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ), 592 ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ), 612,5 ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ), 653 ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ ) e 702,5 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ). Nota-se, conforme os dados da **Figura 20**, que a variação de intensidade de emissão entre as amostras ST4Eu e ST4Eu5La aumentou em torno de 2,2 vezes (incremento de 120%), evidenciando o papel do codopante na otimização da resposta óptica (Tri Tuan et al., 2022).

**Figura 20** - Espectros de fotoluminescência de matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, tratadas termicamente a 750 °C por 4 h e dopadas com 4 mol% de  $Eu^{3+}$  e concentrações variáveis de  $La^{3+}$  (0,1; 0,3; 1 e 5 mol%). A figura inclui no painel superior à direita um gráfico comparativo da razão de intensidade entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  em função da concentração de  $La^{3+}$ . O painel superior à esquerda exibe os espectros sem normalização de intensidade.



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

A predominância da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  com maior intensidade relativa em comparação às demais transições indica que o íon  $Eu^{3+}$  ocupa sítios de baixa simetria, sem centro de inversão (Reisfeld; Zigansky; Gaft, 2004). A razão de intensidade ( $R_{2/1}$ ) entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  em função da concentração de  $La^{3+}$  é apresentada no painel superior à direita da **Figura 20**. A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  possui caráter de dipolo magnético (permitida por Laporte) e sua intensidade é virtualmente independente do ambiente químico, sendo utilizada como padrão de referência. Em contrapartida, a detecção da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  com apenas um pico bem definido corrobora a ocupação de um sítio de baixa simetria

(grupos pontuais  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ ) ao redor do lantanídeo (Dawngliana; Fanai; Rai, 2024; Lima; Malta; Alves Júnior, 2005).

A simetria esférica do íon livre é perturbada pelo campo cristalino da matriz hospedeira, causando o desdobramento dos termos  $^{2S+1}L_J$  em múltiplos subníveis. Conforme observado na **Figura 20**, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  manifesta-se com a remoção total de sua degenerescência original, indicando a atuação de um campo cristalino relativamente forte e sugerindo que o íon  $Eu^{3+}$  ocupa sítios de baixa simetria local (Binnemans, 2015).

Em contrapartida, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  possui caráter de dipolo elétrico e é classificada como "hipersensível". Sua intensidade é drasticamente influenciada pela assimetria do sítio e pela natureza química dos ligantes circundantes, servindo como uma sonda sensível do ambiente estrutural. Nesse contexto, a razão de intensidades  $R_{2/1}$  atua como um indicador do ambiente de coordenação; um aumento neste valor está associado ao incremento do grau de covalência das ligações  $Eu-O$  e à maior distorção local do sítio. Os resultados indicam que a codopagem com  $La^{3+}$  induz alterações estruturais que quebram a simetria original, intensificando a emissão hipersensível, o que corrobora as análises de DRX e Raman (Binnemans, 2015).

O aumento na razão  $R_{2/1}$  sugere que maiores concentrações de  $La^{3+}$  promovem a formação preferencial de ligações  $Eu^{3+}-O^{2-}-Ti^{4+}$  em detrimento das ligações  $Eu^{3+}-O^{2-}-Si^{4+}$ . Essa preferência ocorre devido ao maior raio iônico e à menor eletronegatividade do  $Ti^{4+}$ , o que favorece um caráter mais covalente para o európio na matriz. Esse fenômeno é consistente com relatos de que o aumento da concentração de titânia em sistemas binários  $SiO_2-TiO_2$  potencializa o grau de covalência e a eficiência radiativa do dopante (You; Nogami, 2004).

A análise detalhada do desdobramento do nível  $^7F_1$ , permite refinar a identificação da simetria local do dopante. Em sítios de alta simetria, como o cúbico ( $O_h$ ) ou icosaédrica ( $I_h$ ), este nível permaneceria triplamente degenerado. No  $TiO_2$  anatase puro, o sítio de simetria  $D_{2d}$  resultaria na divisão do nível  $^7F_1$  em apenas um dubleto e um singleto (totalizando 2 componentes), além de manter a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  estritamente proibida por regras de seleção de grupo pontual.

No entanto, os espectros da **Figura 20** revelam o desdobramento da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  em três singletos claramente resolvidos. De acordo com a

correlação apresentada na **Tabela 1**, esse perfil espectral — caracterizado pela presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  e pela detecção de 3 componentes para o nível  ${}^7F_1$  — descarta definitivamente a simetria  $D_{2d}$ .

Essas evidências confirmam a ocupação de sítios de baixa simetria ( $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ ), onde a degenerescência é totalmente removida pelo campo cristalino. A quebra total de simetria e a ausência de um centro de inversão são reafirmadas pela elevada intensidade da banda hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  que, conforme a **Tabela 1**, deve apresentar 5 componentes em ambientes de simetria  $C_1$ ,  $C_s$  ou  $C_2$ , o que é consistente com o alargamento e perfil observado nos espectros experimentais (Avram et al., 2021; Binnemans, 2015).

Esse perfil espectral é característico de íons  $Eu^{3+}$  localizados em sítios superficiais ou ambientes altamente distorcidos, onde o entorno químico é desordenado. Tal observação sugere que a presença do  $La^{3+}$  estabiliza cristais de dimensões reduzidas e promove a desordem estrutural da matriz, impedindo que o európio se aloje em sítios de alta simetria da rede cristalina (Łysień et al., 2019). Em suma, a codopagem modulada permite o controle das propriedades ópticas através da engenharia do ambiente local, consolidando o potencial destes materiais para dispositivos emissores de luz e sensores ópticos de alta sensibilidade.

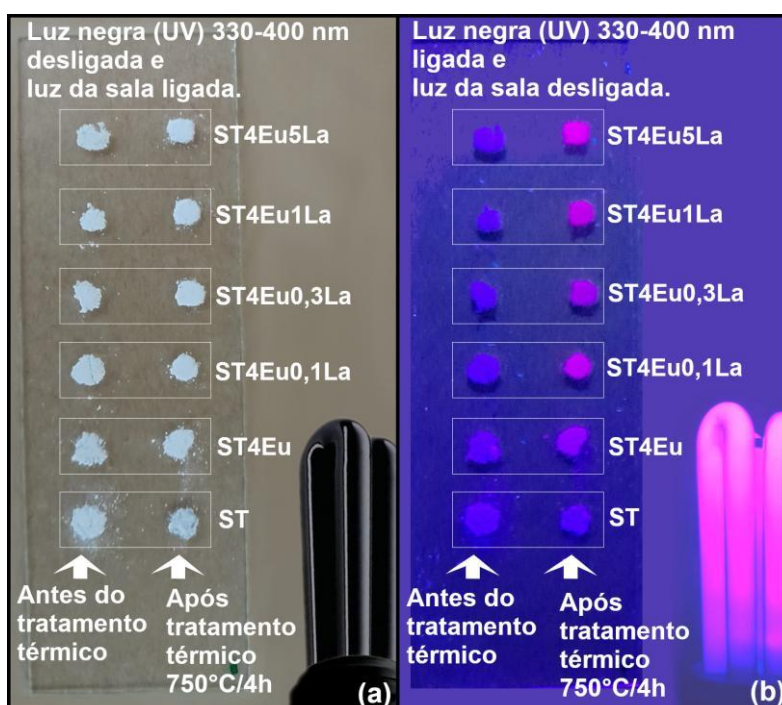
#### 4.6. Estabilidade térmica e monitoramento da emissão

A eficiência da luminescência das matrizes  $SiO_2-TiO_2$  foi avaliada através da correlação entre a intensidade máxima de emissão e os tempos de vida de luminescência ( $\tau$ ) do nível emissor  ${}^5D_0$  do  $Eu^{3+}$ . Enquanto o aumento na intensidade de emissão (**Figura 20**) evidencia a otimização da coleta de fótons e a redução da simetria local — facilitada pela desordem induzida pelo  $La^{3+}$ , conforme discutido na análise de Urbach — o incremento sistemático nos valores de  $\tau$  confirma a redução das taxas de decaimento não radiativo.

Este comportamento pode ser visualizado na **Figura 21**, que apresenta as amostras sob iluminação UV-A. Observa-se um aumento notável no brilho característico da emissão vermelha com o incremento da concentração de  $La^{3+}$ , validando macroscopicamente os resultados espectroscópicos. Notadamente, as amostras com 0,3 e 1,0 mol% de  $La$  apresentam uma sutil variação nessa tendência

de brilho, com a amostra de 0,3 mol% exibindo uma redução visual em comparação às demais codopadas (0,1, 1,0 e 5,0 mol%). Como discutido anteriormente, este teor de lantânio favorece domínios de  $TiO_2$  maiores e mais ordenados, o que pode alterar a seção de choque de absorção ou a eficiência de transferência de energia matriz-dopante em comparação às amostras com maior desordem estrutural.

**Figura 21** - Matrizes binárias  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel, não dopadas e dopadas com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e concentrações variáveis de  $La^{3+}$  (0,1, 0,3, 1 e 5 mol%), ambas não tratadas e tratadas termicamente a 750 °C por 4h, (a) sob iluminação ambiente de uma lâmpada fluorescente branca fria e (b) sob iluminação de luz negra UV-A (330–400nm).



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

#### 4.6.1. Tempos de vida de luminescência ( $\tau$ )

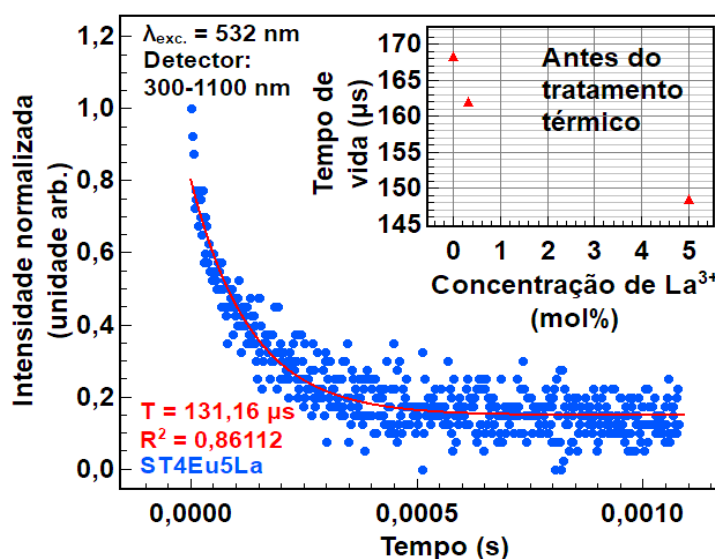
O aprimoramento das propriedades ópticas resultante do tratamento térmico e da codopagem é corroborado pelos dados de tempo de vida apresentados nas **Figura 22** e **Figura 23**. As curvas de decaimento foram ajustadas por um modelo monoexponencial (Eq. 11), indicando que os íons  $Eu^{3+}$  ocupam ambientes químicos relativamente homogêneos quanto à taxa de decaimento:

$$I(t) = A \cdot e^{(-t/\tau)}, \quad (11)$$

onde  $I(t)$  é a intensidade de luminescência no instante  $t$ ,  $A$  é um fator pré-exponencial,  $t$  é o tempo e  $\tau$  é o tempo de vida do estado excitado (Chen et al., 2015).

Para as amostras no estado de xerogel (não tratadas), no painel superior da **Figura 22** observa-se uma tendência de leve redução nos tempos de vida com a inclusão de lantânio, com valores médios em torno de 159  $\mu\text{s}$  (ST4Eu: 168  $\mu\text{s}$ ; ST4Eu0,3La: 161  $\mu\text{s}$ ; ST4Eu5La: 148  $\mu\text{s}$ ). O ajuste das curvas monoexponenciais produziu um bom coeficiente de determinação ( $R^2 \approx 0,861$ ), confirmando a consistência do modelo adotado para o decaimento dessas matrizes híbridas.

**Figura 22** - Curva de tempo de vida monoexponencial no estado excitado para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  da matriz binária  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizada pelo método sol-gel, dopada com 4 mol% de  $\text{Eu}^{3+}$  e 5 mol% de  $\text{La}^{3+}$ , sem tratamento térmico, excitada a 532 nm. O painel superior à direita mostra a variação do tempo de vida no estado excitado em função da concentração de  $\text{La}^{3+}$ .



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

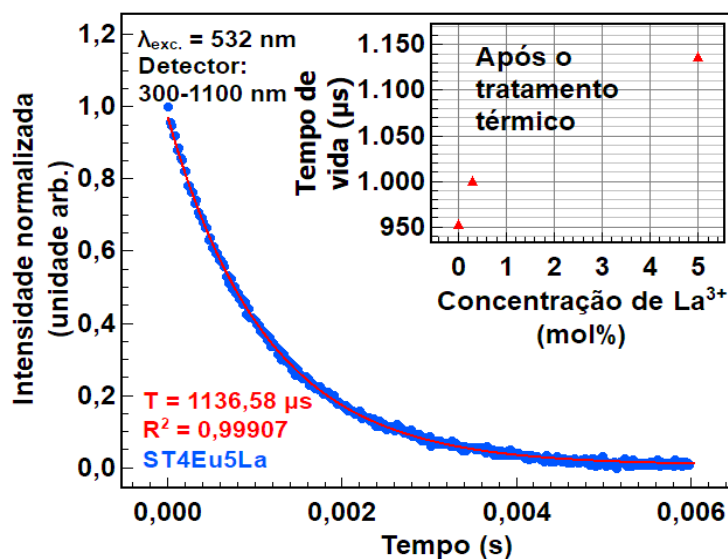
Esses curtos tempos de vida são atribuídos principalmente à alta densidade de grupos  $-\text{OH}$  e resíduos orgânicos remanescentes da síntese sol-gel, que atuam como supressores eficientes da luminescência. Tais espécies inibem a emissão radiativa do  $\text{Eu}^{3+}$  ao promoverem transições não radiativas via relaxação

multifonônica, capturando a energia do estado excitado antes que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ocorra de forma efetiva (Zhang et al., 2020).

Após o tratamento térmico a 750 °C, observa-se um salto significativo nos valores de  $\tau$ , que passam a situar-se na ordem de 1029  $\mu\text{s}$  (painel superior da **Figura 23**). O ajuste das curvas monoexponenciais para estas amostras apresentou um excelente coeficiente de determinação ( $R^2 \approx 0,999$ ), validando a alta precisão do modelo para o estado calcinado. Para as amostras analisadas, os valores foram: 952  $\mu\text{s}$  (ST4Eu), 999  $\mu\text{s}$  (ST4Eu0,3La) e 1136  $\mu\text{s}$  (ST4Eu5La), representando um aumento de aproximadamente 6,5 vezes (547%) em relação ao estado de xerogel.

Este incremento drástico confirma a eficácia da calcinação na eliminação de grupos hidroxila e resíduos orgânicos, além de promover a segregação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios de baixa energia vibracional. Soma-se a isso o fato de que óxidos com baixa energia fonônica, como o sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , apresentam reduzidas taxas de relaxação multifonônica, o que favorece tempos de vida consideravelmente mais longos para o nível emissor  ${}^5D_0$  (Gonçalves et al., 1999).

**Figura 23** - Curva de tempo de vida em estado excitado monoexponencial para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  da matriz binária  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizada pelo método sol-gel, dopada com 4 mol% de  $\text{Eu}^{3+}$  e 5 mol% de  $\text{La}^{3+}$ , após tratamento térmico a 750 °C por 4 h, excitada a 532 nm. O painel superior à direita mostra a variação do tempo de vida em estado excitado em função da concentração de  $\text{La}^{3+}$ .



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

A tendência observada nas amostras ST4Eu, ST4Eu0,3La e ST4Eu5La aponta para um aumento progressivo do tempo de vida com a codopagem. Esse comportamento é consistente com a passivação de defeitos profundos e a estabilização da matriz  $SiO_2-TiO_2$  pelo lantânio, que isola os íons  $Eu^{3+}$  de centros de supressão superficiais e mitiga os efeitos de *quenching* térmico. Complementarmente, no compósito  $SiO_2-TiO_2$  tratado termicamente, as vacâncias de oxigênio no  $TiO_2$  atuam como centros de aprisionamento eficientes para elétrons, contribuindo para o atraso da recombinação elétron-buraco e favorecendo a manutenção do estado excitado (Choudhury 2014).

Nota-se, ainda, que o tempo de vida aumentou proporcionalmente à concentração de  $La^{3+}$ , resultando em emissões com intensidade superior (incremento de aproximadamente 1,2 vezes ou 20% da amostra ST4Eu para a ST4Eu5La). Este resultado é consistente com o apresentado na **Figura 24(b)** e ratifica que a codopagem com lantânio atua na passivação de defeitos da rede, consolidando um material com performance óptica superior e maior rendimento radiativo. Além disso, a variação da energia de Urbach corrobora com a relação equilibrada entre a incorporação de  $La^{3+}$  e a desordem da rede. O aumento da desordem estrutural, evidenciado pela energia de Urbach (**Figura 18(b)**) corrobora a relação equilibrada entre a incorporação de  $La^{3+}$  e a desordem da rede. Essa desordem estrutural induzida, situada na faixa de poucos meV, contribui para a redução do decaimento não radiativo ao isolar sítios em ambientes de baixa simetria. Tal sinergia entre a desordem controlada e a supressão de perdas não radiativas resulta em uma maior eficiência de emissão para o íon  $Eu^{3+}$  (Faleiro et al., 2025).

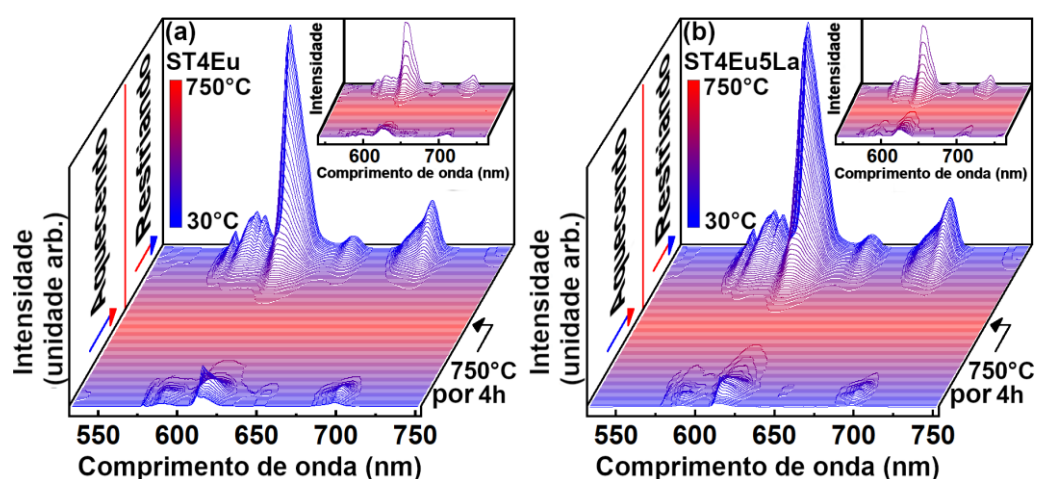
#### **4.6.2. Monitoramento *in situ* da estabilidade térmica e *quenching* de luminescência**

A intensidade das emissões do íon  $Eu^{3+}$  apresentou um aumento significativo em todas as amostras após o tratamento térmico, como exemplificado pela amostra ST4Eu5La na **Figura 19**. Esse incremento é potencializado pela elevação da concentração de  $La^{3+}$ , conforme detalhado na **Figura 20**. Para investigar essa tendência e avaliar o efeito da temperatura na performance óptica, espectros de

fotoluminescência foram coletados in situ durante o ciclo térmico (**Figura 24**).

A **Figura 24** exibe os espectros das amostras ST4Eu e ST4Eu5La em função da temperatura. O experimento foi conduzido partindo de 30 °C com coletas a cada 10 °C, abrangendo as etapas de aquecimento, patamar isotérmico a 750 °C por 4 horas e resfriamento. A manutenção das taxas de aquecimento (20 °C/min) seguiu os parâmetros otimizados de síntese do grupo, permitindo observar a evolução da luminescência durante a consolidação da matriz.

**Figura 24** - Espectros de fotoluminescência de matrizes binárias de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizadas pelo método sol-gel e dopadas com (a) 4 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  e (b) 4 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  e 5 mol%  $\text{La}^{3+}$ . A evolução da luminescência foi monitorada in situ em função da temperatura, incluindo o início e o fim do tratamento térmico a 750 °C por 4 h, e durante o resfriamento à temperatura ambiente. Os painéis superiores à direita de cada espectro destacam a intensidade espectral dentro da faixa de temperatura central durante a evolução da luminescência.



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

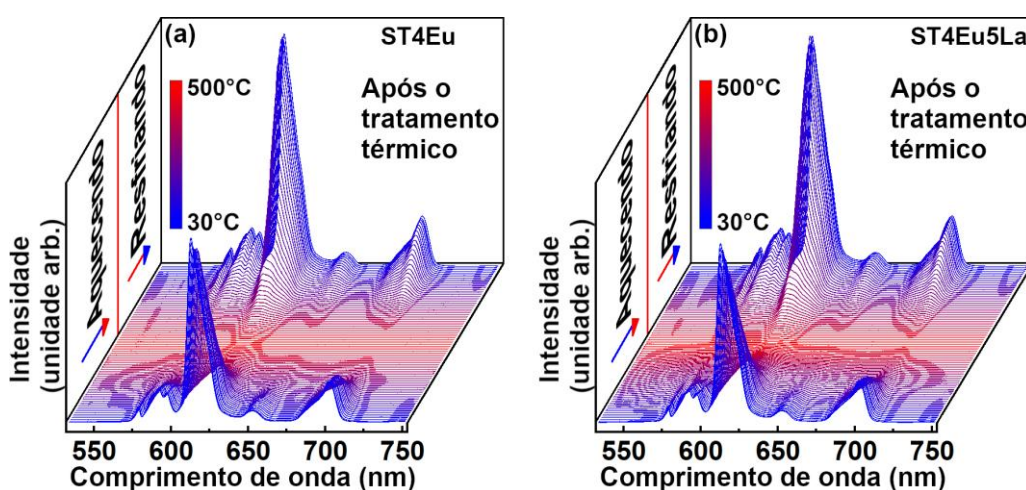
Conforme detalhado anteriormente, as amostras apresentam intensidades absolutas distintas antes da normalização. O aumento da intensidade com a dopagem de  $\text{La}^{3+}$  sugere que este íon atua na passivação de defeitos e na redução de centros de supressão (*quenching*). Para a comparação dos perfis espectrais na **Figura 24**, os dados foram normalizados, revelando que o aumento da temperatura favorece modos vibracionais da rede e relaxamentos não radiativos multifônicos, que reduzem a eficiência da emissão.

O tratamento térmico a 750 °C promoveu a reorganização estrutural da matriz

com cristalização da fase anatase e a eliminação de contaminantes orgânicos, elevando o rendimento radiativo. A introdução de  $La^{3+}$  como modificador de rede reduz o número de centros de supressão mesmo no estado de xerogel. Na **Figura 24(b)**, observa-se que as emissões são mais resilientes à temperatura do que na amostra sem lantânio, com a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  permanecendo detectável em patamares térmicos mais elevados.

A presença de  $La^{3+}$  favorece a formação de ligações  $Si-O-Ti$ , aumentando a estabilidade da fase anatase e induzindo uma desordem estrutural controlada (Chellappa; Thejaswini; Vijayalakshmi, 2017; Govindhan; Pragathiswaran, 2016). Devido à grande diferença de raio iônico em relação ao  $Ti^{4+}$ , os íons  $La^{3+}$  tendem a se dispersar na superfície dos domínios de  $TiO_2$ , aumentando a assimetria do sítio local e a intensidade das transições de dipolo elétrico. Além disso, a vizinhança de íons lantânio isola o  $Eu^{3+}$  em centros de supressão superficiais, conferindo maior estabilidade luminescente (Jaramillo-Fierro; León, 2023).

**Figura 25** - Espectros de fotoluminescência de matrizes binárias de  $SiO_2-TiO_2$  sintetizadas pelo método sol-gel e dopadas com (a) 4 mol%  $Eu^{3+}$  e (b) 4 mol%  $Eu^{3+}$  e 5 mol%  $La^{3+}$ , previamente tratadas termicamente a 750 °C por 4 h. A evolução da luminescência foi monitorada durante o aquecimento até 500 °C e o subsequente resfriamento à temperatura ambiente.



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

As amostras preservam uma estabilidade luminescente razoável até aproximadamente 150 °C. A partir deste ponto, o *quenching* térmico torna-se o

mecanismo dominante de perda de intensidade. O decréscimo gradual da emissão é atribuído ao aumento da frequência de colisões não radiativas e ativação de modos vibracionais, processo comum em materiais luminescentes sob estresse térmico (Bondzior et al., 2022; Wu et al., 2021).

A **Figura 25** apresenta a evolução térmica para as amostras previamente calcinadas. Observa-se que o aumento da energia térmica intensifica os relaxamentos não radiativos, levando à supressão gradual da luminescência até a extinção quase completa em 500 °C (Nikolić; Jovanović; Dramićanin, 2013). Notadamente, a extinção é menos pronunciada na amostra ST4Eu5La, indicando que o lantânio mitiga os efeitos do *quenching* térmico ao estabilizar a rede hospedeira.

A recuperação da intensidade de emissão durante o ciclo de resfriamento confirma a estabilidade estrutural das matrizes e a reversibilidade do processo. Esse comportamento demonstra que o ambiente de baixa simetria do  $Eu^{3+}$  permanece íntegro mesmo após ciclos térmicos severos. Essa robustez posiciona o material ST4Eu5La como um candidato promissor para sensores termométricos de alta sensibilidade ou dispositivos de iluminação de estado sólido (WLEDs) de alta potência (Gopinath R. J. et al., 2020; Jaramillo-Fierro; León, 2023; Nikolić; Jovanović; Dramićanin, 2013).

A sensibilidade da emissão à temperatura e a reversibilidade observada sugerem a viabilidade desses compósitos como sondas térmicas ópticas em ambientes onde métodos convencionais são inviáveis. Portanto, a combinação de luminescência eficiente e estabilidade estrutural torna os sistemas  $SiO_2-TiO_2:Eu^{3+},La^{3+}$  materiais versáteis para uma ampla gama de aplicações optoeletrônicas.

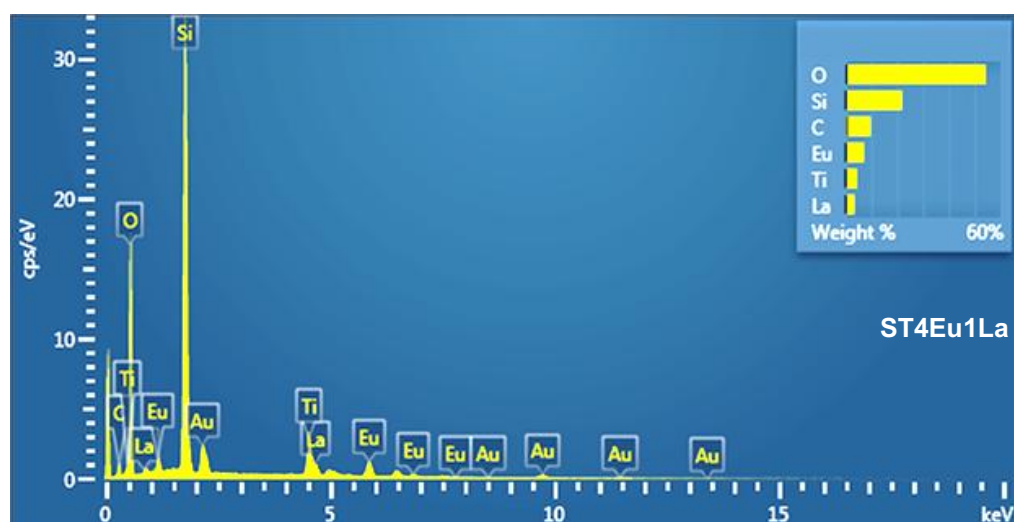
#### **4.7. Morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise morfológica das amostras calcinadas a 750 °C foi realizada por MEV e está apresentada nas **Figura 27** e **Figura 28**. As imagens adquiridas são ampliações de 1000x e 5000x apresentadas em cada linha à esquerda e à direita, respectivamente. As micrografias revelam que os compósitos possuem uma morfologia predominantemente granular e heterogênea, composta por aglomerados

de partículas com formas e tamanhos irregulares. Esse perfil é característico de materiais cerâmicos e vítreos obtidos via método sol-gel, onde a evaporação de solventes e a calcinação resultam em estruturas com porosidade aleatória (Rosales et al., 2021).

Observa-se que a amostra ST4Eu (**Figura 27(b)**) apresenta uma redução no tamanho médio dos aglomerados em comparação à matriz pura ST **Figura 27(a)**. Com a introdução do lantânio (**Figura 27(c)** e **Figura 28**) nota-se uma transição morfológica: as amostras passam a exibir fragmentos maiores e mais densos, com um aspecto nitidamente vítreo e superfícies de fratura semelhantes a placas. Essa característica sugere que a codopagem com  $La^{3+}$  promove uma maior coesão mecânica e densificação da rede  $Si-O-Ti$  durante a sinterização, resultando em materiais mais compactos e, conseqüentemente, mais resistentes aos processos de trituração manual.

**Figura 26** – EDS da amostra ST4Eu1La, matriz binária  $SiO_2-TiO_2$  dopada com 4 mol%  $Eu^{3+}$  e 1 mol%  $La^{3+}$  sintetizada pelo método sol-gel e tratada termicamente a 750 °C por 4h. O resultado representa uma das regiões obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra ST4Eu1La.



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

Como exemplificação da constituição elementar dos materiais, a **Figura 26** apresenta o espectro de EDS da amostra ST4Eu1La. Os resultados confirmam a presença qualitativa de todos os precursores pretendidos na síntese ( $Si$ ,  $Ti$ ,  $O$ ,  $Eu$  e

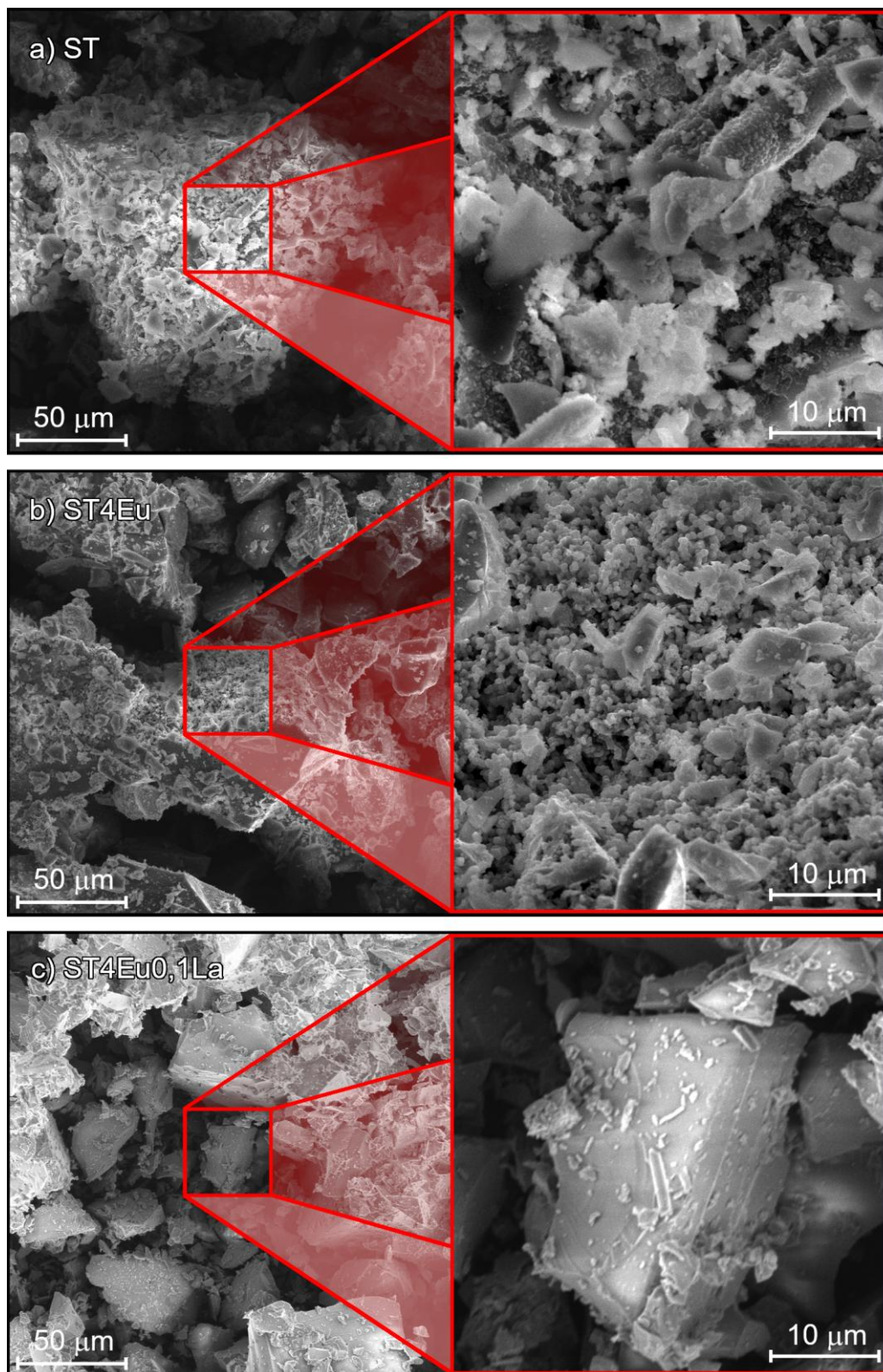
*La*). É importante ressaltar que, devido à natureza heterogênea da dispersão dos dopantes e à formação de domínios locais de  $TiO_2$  na superfície da sílica, o EDS é utilizado aqui estritamente como uma prova de conceito da incorporação dos elementos, e não para fins de quantificação estequiométrica rigorosa, dada a variação composicional entre diferentes regiões da superfície.

Consistente com trabalhos anteriores do grupo, a presença de íons lantanídeos na superfície dos aglomerados de  $TiO_2$  desempenha um papel fundamental na evolução da microestrutura. A interação desses íons com a rede de titânia atua como uma barreira física e química, que inibe o contato direto entre cristalitos vizinhos (Arantes et al., 2019). No MEV, isso se traduz na formação de aglomerados onde os microcristais de  $TiO_2$ , impedidos de crescer de forma coalescente, permanecem distribuídos com orientações aleatórias e tamanhos variados.

Essa inibição do crescimento cristalino, causada pelos defeitos introduzidos pelo  $La^{3+}$ , altera as distâncias interatômicas e a estabilidade das ligações  $Ti-O-Ti$ , refletindo-se na morfologia irregular observada. Tais características estão em estrita concordância com o alargamento das bandas nos espectros de DRX e Raman, reforçando a natureza desordenada e heterogênea do sistema (Jaramillo-Fierro; León, 2023).

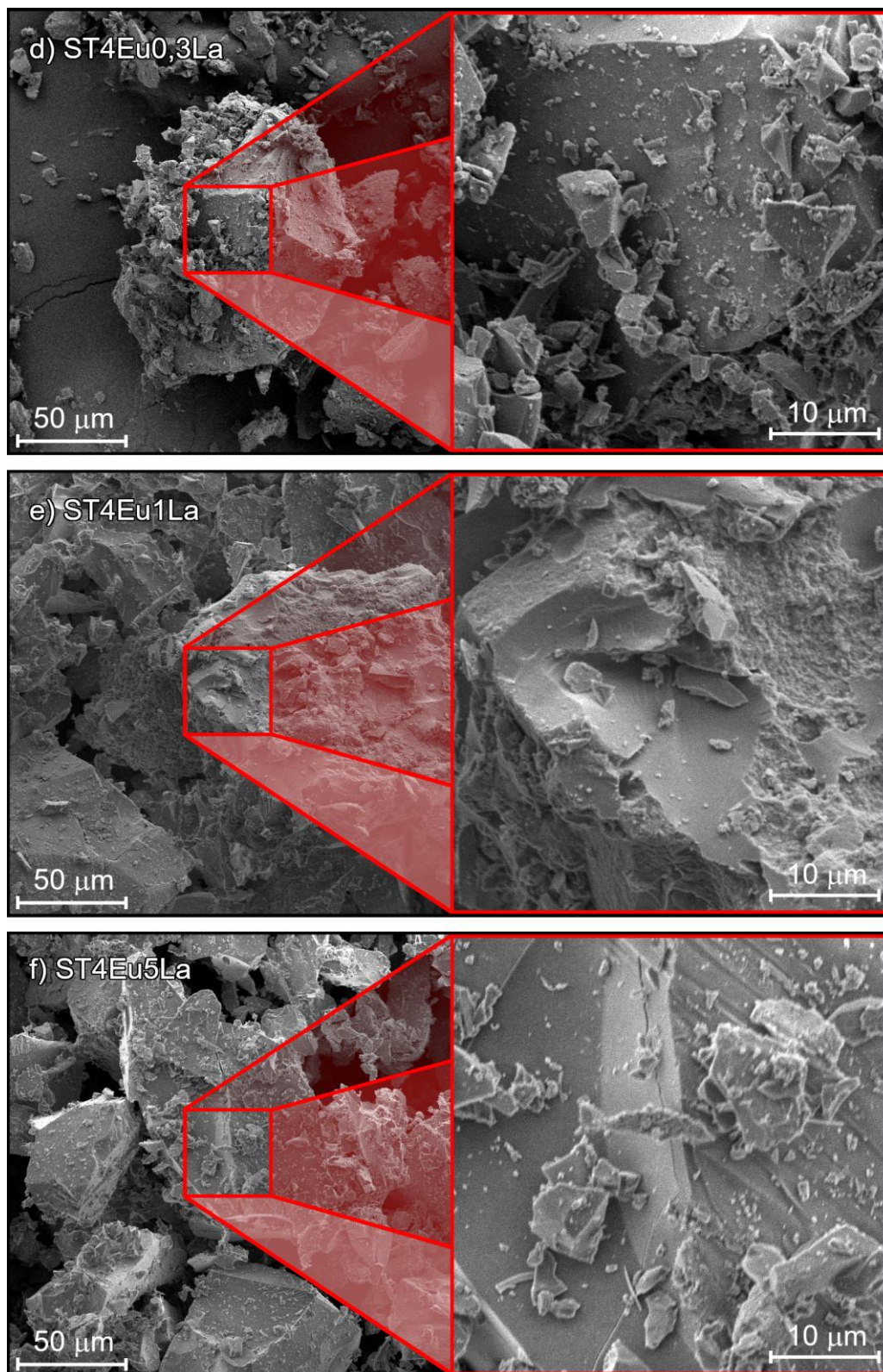
Por fim, a combinação de uma elevada área superficial efetiva e a presença de sítios ativos distribuídos nos aglomerados favorece a interação do material com o meio externo. Essas propriedades microestruturais, aliadas à estabilidade térmica e luminescente discutida anteriormente, tornam esses compósitos candidatos promissores para aplicações em catálise e dispositivos fotônicos, onde o controle da interface sólido-gás ou sólido-líquido é essencial para o desempenho do dispositivo.

**Figura 27** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de matrizes binárias  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizadas pelo método sol-gel e tratadas termicamente a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4h: (a) não dopadas, (b) dopadas com 4 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  e (c) dopadas com 4 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  e 0,1 mol%  $\text{La}^{3+}$ .



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

**Figura 28** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de matrizes binárias  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizadas pelo método sol-gel e tratadas termicamente a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4h, dopadas com 4 mol% de  $\text{Eu}^{3+}$  e concentrações variáveis de  $\text{La}^{3+}$ : (d) 0,3, (e) 1 e (f) 5 mol%.



Fonte: elaborado pelo autor com base nos dados gerados na pesquisa (2025).

## CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou que a síntese pelo método sol-gel, seguida de tratamento térmico a 750 °C por 4 horas, foi eficaz na obtenção de compósitos binários de  $SiO_2-TiO_2$  dopados com  $Eu^{3+}$  e codopados com  $La^{3+}$ . A caracterização estrutural por DRX e Raman confirmou a estabilização da fase anatase do  $TiO_2$ , dispersa em uma matriz de sílica amorfa. As análises de FTIR e Raman evidenciaram a formação de ligações cruzadas  $Si-O-Ti$ , fundamentais para a interconectividade da matriz híbrida.

A codopagem com lantânio revelou um comportamento não linear e dependente da concentração sobre a morfologia e as propriedades eletrônicas do sistema. As amostras com 0,3 e 1,0 mol% de  $La$  apresentaram um regime singular, com a formação de domínios cristalinos de maiores dimensões (comportamento bulk), o que resultou em um incremento discreto no *band gap* direto e uma oscilação na energia de Urbach. Para as demais concentrações, o lantânio atuou como um inibidor do crescimento cristalino, preservando domínios reduzidos e aumentando a densidade de defeitos estruturais.

No âmbito das propriedades ópticas, a espectroscopia de reflectância difusa (DRS) demonstrou que o *band gap* do  $TiO_2$  é ajustável conforme a composição, variando entre 2,75 e 3,02 eV, adquirindo-se um caráter de transição eletrônica mais direto com o aumento da desordem. A análise da energia de Urbach confirmou que a desordem estrutural induzida, na faixa de poucos meV, é o fator principal para a quebra da simetria local, favorecendo a eficiência radiativa.

O aprimoramento fotoluminescente foi comprovado pelo aumento de 2,2 vezes (120%) na intensidade de emissão da transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ao comparar a amostra ST4Eu com a ST4Eu5La. A dinâmica do estado excitado revelou um salto de 6,5 vezes (547%) nos tempos de vida ( $\tau$ ) após a calcinação, atingindo valores superiores a 1000  $\mu$ s. Esse incremento, aliado ao desdobramento do nível  ${}^7F_1$  em três singletos e à presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , confirma que os íons  $Eu^{3+}$  ocupam sítios de baixa simetria (como  $C_s$ ,  $C_n$  ou  $C_{nv}$ ), protegidos de supressores hidroxila pela passivação da rede promovida pelo lantânio.

O monitoramento da emissão em função da temperatura evidenciou uma notável estabilidade térmica e reversibilidade do processo luminescente, com a

amostra ST4Eu5La demonstrando maior resiliência ao *quenching* térmico. Tais características, somadas à morfologia granular e densificada observada por MEV, consolidam estes materiais como candidatos promissores para aplicações em termometria óptica de alta sensibilidade, dispositivos emissores de luz (WLEDs) e sistemas de conversão descendente (*down-conversion*) para tecnologias fotovoltaicas e biofotônicas.

## REFERÊNCIAS

ACOSTA, Selene *et al.* Nd<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as Nanothermometer: High Sensitivity in Temperature Evaluation inside Biological Windows. **Sensors**, v. 21, n. 16, p. 5306, 6 ago. 2021. <https://doi.org/10.3390/s21165306>

ADRISS, I. A. S. *et al.* Europium doped titanium dioxide nanocrystalline: synthesis, structure and optical properties. **Albaydha University Journal**, v. 5, n. 1, 2023. <https://doi.org/10.56807/buj.v5i1.361>

AHMAD, Mohamad M. *et al.* Investigation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method for Effectual Photodegradation, Oxidation and Reduction Reaction. **Crystals**, v. 11, n. 12, p. 1456, 2021. <https://doi.org/10.3390/cryst11121456>

AIROLDI, Claudio; FARIAS, Robson Fernandes de. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, fev. 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000100018>

AKRAMI, Saeid *et al.* High-pressure TiO<sub>2</sub>-II polymorph as an active photocatalyst for CO<sub>2</sub> to CO conversion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 298, p. 120566, dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120566>

ALBARAKATI, Alaa Jameel; MATTER, Ibrahim A. N-Type Metal Oxide Semiconductor: Materials and Their Environmental Applications. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 13, n. 6, p. 519, 15 dez. 2023. <https://doi.org/10.33263/BRIAC136.519>

ALESSI, A. *et al.* Raman and IR investigation of silica nanoparticles structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 362, p. 20–24, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.006>

ALONSO, Nicolas *et al.* Luminescence and structural properties of europium doped titania in the 600–750 °C range. **Open Ceramics**, v. 14, p. 100362, jun. 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100362>

AL-SHOMAR, Shereen Mohammad. Synthesis and characterization of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  thin films deposited by spray pyrolysis technique for photocatalytic application. **Materials Research Express**, v. 8, n. 2, p. 026402, 1 fev. 2021. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abe315>

ANAS BOUSSAA, S. *et al.* Valorization of Algerian Sand for Photovoltaic Application. **Acta Physica Polonica A**, v. 130, n. 1, p. 133–137, jul. 2016. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.133>

ANTIĆ, Željka *et al.* Multisite luminescence of rare earth doped  $\text{TiO}_2$  anatase nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2–3, p. 1064–1069, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.016>

ARANTES, Danilo C. *et al.* Effect of structural and  $\text{Eu}^{3+}$  amount in  $\text{TiO}_2$  semiconductor material on downconversion photoluminescence properties. **Optical Materials**, v. 88, p. 522–533, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.020>

ARANTES, Danilo Campiom. **Estudos de materiais a base de  $\text{TiO}_2$  com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  para aplicação em fotônica**. São João del-Rei – MG: [S.n.].

AVRAM, Daniel *et al.* Lanthanide doped  $\text{TiO}_2$ : Coexistence of discrete and continuous dopant distribution in anatase phase. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 851, p. 156849, jan. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156849>

AZLAN, Nurul Farrahani *et al.* A short review on synthesis and characterisation of nano  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  composite for insulation application. **Malaysian Journal of Chemical Engineering and Technology**, 31 out. 2021. <https://doi.org/10.24191/mjcet.v4i2.14972>

BAIG, Nadeem; KAMMAKAKAM, Irshad; FALATH, Wail. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials**

**Advances**, v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 2021. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>

BARANOWSKA-WÓJCIK, Ewa *et al.* Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—a Review. **Biological Trace Element Research**, v. 193, n. 1, p. 118–129, 13 jan. 2020. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01706-6>

BARDAK, Timucin *et al.* The effect of nano-TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> on bonding strength and structural properties of poly (vinyl acetate) composites. **Measurement**, v. 93, p. 80–85, nov. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.07.004>

BELLARDITA, Marianna *et al.* Determination of the crystallinity of TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 312–320, dez. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.042>

BENDAOUED, Ahlem; SALHI, Rached. A comprehensive analysis of the structural, textural, and nanomechanical properties of sol–gel synthesized TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration**, v. 10, n. 1, p. 131–142, 8 fev. 2025. <https://doi.org/10.1007/s41207-024-00685-y>

BERKANI, Oualid *et al.* Effects of heat treatment and TiO<sub>2</sub> content on the optical properties of Eu<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 11, p. 2979–2983, nov. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.06.019>

BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; DING, Xing-Zhao. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO<sub>2</sub> nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 1, p. 73–75, 5 jan. 1998. <https://doi.org/10.1063/1.120648>

BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>

BONDZIOR, Bartosz *et al.* Optimization of Eu<sup>3+</sup>-to-Host Emission Ratio in Double-Perovskite Molybdenites for Highly Sensitive Temperature Sensors. **The Journal**

of **Physical Chemistry C**, v. 126, n. 31, p. 13247–13255, 11 ago. 2022.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02924>

BRINKER, C. Jeffrey.; SCHERER, George W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. [S.l.]: Academic Press, 1990.

BRITES, Carlos D. S. *et al.* Lanthanide-based luminescent molecular thermometers. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 1177, 2011.  
<https://doi.org/10.1039/c0nj01010c>

BUARQUE CRUZ, Juliana Maria Martins. **Materiais à base de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> dopados com íons TR<sup>3+</sup>: Estudo das melhores condições de síntese para obtenção de materiais com o maior potencial de aplicações em dispositivos de alta tecnologia**. São João del-Rei – MG: [S.n.].

BUARQUE, Juliana M. M. *et al.* SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> doped with Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 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, nov. 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.07.007>

BÜNZLI, Jean-Claude G.; PIGUET, Claude. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048, 2005.  
<https://doi.org/10.1039/b406082m>

CALABRESE, Carla *et al.* Novel Sol-Gel Synthesis of TiO<sub>2</sub> Spherical Porous Nanoparticles Assemblies with Photocatalytic Activity. **Nanomaterials**, v. 13, n. 13, p. 1928, 25 jun. 2023. <https://doi.org/10.3390/nano13131928>

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Materials science and engineering : an introduction**. [S.l.]: Wiley, 2014.

CARDOSO, Billy N. *et al.* Tuning Anatase-Rutile Phase Transition Temperature:

TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Applied in Dye-Sensitized Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2019, p. 1–9, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/7183978>

CARLOS, Luís D. *et al.* Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509–534, 2 fev. 2009. <https://doi.org/10.1002/adma.200801635>

CHANG, Cheng *et al.* Review of the sol–gel method in preparing nano TiO<sub>2</sub> for advanced oxidation process. **Nanotechnology Reviews**, v. 12, n. 1, 9 nov. 2023. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2023-0150>

CHANG, Meiqi *et al.* Understanding the remarkable luminescence enhancement via SiO<sub>2</sub> coating on TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanofibers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 26, p. 17063–17074, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7CP01113J>

CHELLAPPA, Maniickam; THEJASWINI, Bezawada; VIJAYALAKSHMI, Uthirapathy. Biocompatibility assessment of SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> composite powder on MG63 osteoblast cell lines for orthopaedic applications. **IET Nanobiotechnology**, v. 11, n. 1, p. 77–82, 2017. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2016.0063>

CHEN, Jian *et al.* Tunable SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Eu phosphor prepared in air via valence state-controlled means. **Optical Materials**, v. 42, p. 80–86, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.12.023>

CHEN, Xue *et al.* Matrix-induced defects and molecular doping in the afterglow of SiO<sub>2</sub> microparticles. **Nature Communications**, v. 15, n. 1, p. 8111, 16 set. 2024. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-51591-4>

CHOI, Hyun Chul; JUNG, Young Mee; KIM, Seung Bin. Size effects in the Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, n. 1, p. 33–38, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2004.05.006>

CHOUDHURY, Biswajit; CHOUDHURY, Amarjyoti. Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase–rutile mixed phase and of rutile phases of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 56, p. 364–371, fev. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.10.014>

DAWNGLIANA, K. M. S.; FANAI, A. L.; RAI, S. Structural and Spectroscopic properties of Eu<sup>3+</sup> doped SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photonic applications. **Optical Materials**, v. 152, p. 115470, jun. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115470>

DE FREITAS SILVA, Guilherme *et al.* Biosensing Based on Upconversion Nanoparticles. *In*: KUMAR, Vijay *et al.* (Orgs.). **Upconversion Nanoparticles (UCNPs) for Functional Applications**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. v. 24 p. 369–403. [https://doi.org/10.1007/978-981-99-3913-8\\_14](https://doi.org/10.1007/978-981-99-3913-8_14)

DE LIMA, Michele S. *et al.* Visible Light-Driven Photocatalysis and Antibacterial Performance of a Cu-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite. **ACS Omega**, v. 9, n. 47, p. 47122–47134, 26 nov. 2024. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c07515>

DIASANAYAKE, M. A. K. L. *et al.* TiO<sub>2</sub> as a Low Cost, Multi Functional Material. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, p. S40–S47, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.006>

DORĐEVIĆ, Vesna; MILIĆEVIĆ, Bojana; DRAMIĆANIN, Miroslav D. Rare Earth-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *In*: **Titanium Dioxide**. [S.l.]: InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68882>

EL-KHAWAGA, Ahmed M.; ZIDAN, Alaa; EL-MAGEED, Ahmed I. A. Abd. Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review. **Journal of Molecular Structure**, v. 1281, p. 135148, jun. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135148>

ENGELHORN, K. *et al.* Electronic structure of warm dense silicon dioxide. **Physical Review B**, v. 91, n. 21, p. 214305, 2015.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214305>

FALEIRO, José Henrique *et al.* The effect of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount in the structural, optical, luminescence properties and covalent/ionic character bonding. **Journal of Luminescence**, v. 286, p. 121348, nov. 2025.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121348>

FARDO, Frederico Meyer. **Filmes finos sol-gel em dupla camada de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, autolimpantes e antirreflexos.** Porto Alegre: [S.n.]. Disponível em:  
[https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/URGS\\_7dc6f3870b4eb4aee66136d23aa54cea](https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/URGS_7dc6f3870b4eb4aee66136d23aa54cea).  
Acesso em: 1 nov. 2025

FERNANDES, Carina Machado Pagani. **Aerogéis fotocatalíticos termoestáveis de SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: Influência de diferentes estruturas de sílica nas propriedades estruturais e na atividade fotocatalítica.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2025. Disponível em:  
<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/265143/PQMC1149-D.pdf>.  
Acesso em: 1 nov. 2025

FNEICH, Hussein *et al.* Europium-Doped Sol-Gel SiO<sub>2</sub>-Based Glasses: Effect of the Europium Source and Content, Magnesium Addition and Thermal Treatment on Their Photoluminescence Properties. **Molecules**, v. 23, n. 7, p. 1768, 2018.  
<https://doi.org/10.3390/molecules23071768>

FNEICH, Hussein *et al.* The Effect of Size and Thermal Treatment on the Photoluminescent Properties of Europium-Doped SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared in One Pot by Sol-Gel. **Materials**, v. 14, n. 7, p. 1607, 2021.  
<https://doi.org/10.3390/ma14071607>

GAGGERO, Elisa *et al.* Cerium-, Europium- and Erbium-Modified ZnO and ZrO<sub>2</sub> for Photocatalytic Water Treatment Applications: A Review. **Catalysts**, v. 11, n. 12, p.

1520, 14 dez. 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11121520>

GARG, Alka B. *et al.* Accurate Determination of the Bandgap Energy of the Rare-Earth Niobate Series. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 14, n. 7, p. 1762–1768, 23 fev. 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c00020>

GARVAS, Maja *et al.* Single cell temperature probed by Eu<sup>+3</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles luminescence. **Nano Select**, v. 2, n. 6, p. 1208–1217, 18 jun. 2021. <https://doi.org/10.1002/nano.202000207>

GHANATI, Soroush Gholami; DOĞAN, Battal; YEŞİLYURT, Murat Kadir. The effects of the usage of silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) and titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) as nano-sized fuel additives on the engine characteristics in diesel engines: a review. **Biofuels**, v. 15, n. 2, p. 229–243, 7 fev. 2024. <https://doi.org/10.1080/17597269.2023.2221882>

GOHARI, Gholamreza *et al.* Titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub> NPs) promote growth and ameliorate salinity stress effects on essential oil profile and biochemical attributes of *Dracocephalum moldavica*. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 912, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57794-1>

GONÇALVES, Rogéria R. *et al.* Optical properties of ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> xerogels and coatings doped with Eu<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup>. **Materials Research**, v. 2, n. 1, p. 11–15, 1999. <https://doi.org/10.1590/S1516-14391999000100003>

GOPINATH R. J., Manju *et al.* Spectroscopic analysis of Eu<sup>3+</sup> doped silica–titania–polydimethylsiloxane hybrid ORMOSILs. **RSC Advances**, v. 10, n. 34, p. 20057–20066, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0RA03073B>

GOVINDHAN, P.; PRAGATHISWARAN, C. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposites towards photocatalytic degradation of rhodamine B and methylene blue. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 8, p. 8778–8785, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4902-x>

GSCHNEIDNER, Karl A.; EYRING, LeRoy. **Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Volume 9.** [S.l.]: North Holland, 1987.

GUAN, Kai-shu; YIN, Yan-sheng. Effect of rare earth addition on super-hydrophilic property of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite film. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, n. 1, p. 10–15, jul. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.01.044>

GUNAWIDJAJA, Ray; ANDERSON, Benjamin R.; EILERS, Hergen. Structural and spectroscopic characterization of irreversible phase changes in rapidly heated precursors of europium-doped titania nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 258, p. 15–23, fev. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.10.001>

HAIDER, Adawiyah J.; JAMEEL, Zainab N.; AL-HUSSAINI, Imad H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications. **Energy Procedia**, v. 157, p. 17–29, jan. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>

HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 8 fev. 2011. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>

HAQUE, Farhana *et al.* Visible-Light-Activated TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts for the Inactivation of Pathogenic Bacteria. **Catalysts**, v. 14, n. 12, p. 855, 25 nov. 2024. <https://doi.org/10.3390/catal14120855>

HARADA, Y. *et al.* Polarization dependence of soft-x-ray Raman scattering at the *L* edge of TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 61, n. 19, p. 12854–12859, 15 maio 2000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12854>

HASEGAWA, Miki *et al.* Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 50, p. 100484, mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484>

HAXEL, Gordon B.; HEDRICK, James B.; ORRIS, Greta J. **Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology**. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>. Acesso em: 1 nov. 2025.

HE, Ming *et al.* First-principles studies on electronic structure and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> doped with Sn. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 26, n. 1–2, p. 42–49, 2024. Disponível em: <https://joam.inoe.ro/articles/first-principles-studies-on-electronic-structure-and-optical-properties-of-anatase-tio2-doped-with-sn/fulltext>. Acesso em: 1 nov. 2025

HIRATSUKA, Renato Satoshi; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, abr. 1995. Disponível em: [http://submission.quimicanova.sbg.org.br/qn/qnol/1995/vol18n2/v18\\_n2\\_08.pdf](http://submission.quimicanova.sbg.org.br/qn/qnol/1995/vol18n2/v18_n2_08.pdf)  
Acesso em: 1 nov. 2025

HIROI, Zenji. Inorganic Structural Chemistry of Titanium Dioxide Polymorphs. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 22, p. 8393–8401, 6 jun. 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00945>

HOSSEINI, Marzieh Sadat; SADEGHI, Mohammad Taghi; KHAZAEI, Masoud. Wettability alteration from superhydrophobic to superhydrophilic via synthesized stable nano-coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 326, p. 79–86, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.032>

HU, Wanbiao *et al.* Atomic-scale control of TiO<sub>6</sub> octahedra through solution chemistry towards giant dielectric response. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 6582, 10 out. 2014. <https://doi.org/10.1038/srep06582>

HUANG, Chiahung *et al.* Synthesis of Neutral / Hydrosol and Its Application as Antireflective Self-Cleaning Thin Film. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–8, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/620764>

HUGHES, Kevin J. *et al.* Nanoscience in Action: Unveiling Emerging Trends in Materials and Applications. **ACS Omega**, v. 10, n. 8, p. 7530–7548, 4 mar. 2025. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c10929>

JARAMILLO-FIERRO, Ximena; LEÓN, Ricardo. Effect of Doping TiO<sub>2</sub> NPs with Lanthanides (La, Ce and Eu) on the Adsorption and Photodegradation of Cyanide—A Comparative Study. **Nanomaterials**, v. 13, n. 6, p. 1068, 2023. <https://doi.org/10.3390/nano13061068>

JESUS, M. A. M. L. *et al.* Micro-mesoporous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Sol-gel synthesis, characterization, and enhanced photodegradation of quinoline. **Ceramics International**, v. 47, n. 17, p. 23844–23850, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.092>

JIA, Weiyi *et al.* Spectroscopic study of Eu<sup>3+</sup>-doped and Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>-codoped SiO<sub>2</sub> sol-gel glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 311, n. 1, p. 11–15, out. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00850-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00850-1)

KACHKANOV, V. *et al.* Zeeman splittings of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> transitions of Eu<sup>3+</sup> ions implanted into GaN. **MRS Proceedings**, v. 1290, p. mrsf10-1290-i03- 06, 2 mar. 2011. <https://doi.org/10.1557/opl.2011.241>

KADRI, Laid *et al.* Optical and Structural Analysis of TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Films Fabricated via Pulsed Laser Deposition Technique. **Nanomaterials**, v. 13, n. 10, p. 1632, 2023. <https://doi.org/10.3390/nano13101632>

KARASIŃSKI, Paweł *et al.* Sol-Gel Derived Silica-Titania Waveguide Films for Applications in Evanescent Wave Sensors—Comprehensive Study. **Materials**, v. 15, n. 21, p. 7641, 31 out. 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15217641>

KAVAN, L. *et al.* Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (Anatase) Electrodes: Surface Morphology, Adsorption, and Electrochemical Properties. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 2, p. 394–400, 1 fev. 1996. <https://doi.org/10.1149/1.1836455>

KHAN, Latif Ullah; KHAN, Zahid U. Rare Earth Luminescence: Electronic Spectroscopy and Applications. *In: Handbook of Materials Characterization*. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 345–404. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_10)

KHOUCHEF, Lahcen *et al.* Study of the Microstructure of Amorphous Silica Nanostructures Using High-Resolution Electron Microscopy, Electron Energy Loss Spectroscopy, X-ray Powder Diffraction, and Electron Pair Distribution Function. **Materials**, v. 13, n. 19, p. 4393, 1 out. 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13194393>

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. Kent.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. [S.l.]: Wiley, 1976.

KRISHNAPRIYA, T. K. *et al.* Eggshell Derived Europium Doped Hydroxyapatite Nanoparticles for Cell Imaging Application. **Journal of Fluorescence**, v. 31, n. 6, p. 1927–1936, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02814-0>

LANDI, Salmon *et al.* Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. **Solid State Communications**, v. 341, p. 114573, jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>

LEADLEY, Jason G. **Sol-Gel-Derived Homogeneous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>**. Guildford: University of Surrey (United Kingdom), 1998.

LENZA, Rubia F. S.; VASCONCELOS, Wander L. Synthesis of Titania-Silica Materials by Sol-Gel. **Materials Research**, v. 5, n. 4, p. 497–502, out. 2002. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392002000400017>

LIMA, Patrícia P.; MALTA, Oscar L.; ALVES JÚNIOR, Severino. Estudo espectroscópico de complexos de Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, out. 2005.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500014>

LIMBACH, René *et al.* The effect of TiO<sub>2</sub> on the structure of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses and its implications for thermal and mechanical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 6–18, set. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.013>

LIS, Stefan. Luminescence spectroscopy of lanthanide(III) ions in solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 341, n. 1–2, p. 45–50, jul. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00055-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00055-5)

LOIKO, Pavel *et al.* Watt-level europium laser at 703 nm. **Optics Letters**, v. 46, n. 11, p. 2702, 1 jun. 2021. <https://doi.org/10.1364/OL.428706>

LOO, Jacky Fong-Chuen *et al.* Upconversion and downconversion nanoparticles for biophotonics and nanomedicine. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 400, p. 213042, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213042>

LUTTRELL, Tim *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 4043, 10 fev. 2014. <https://doi.org/10.1038/srep04043>

ŁYSIEN, M. *et al.* Synthesis and luminescence of Eu<sup>3+</sup> doped nanocrystalline TiO<sub>2</sub> spheres. **Journal of Rare Earths**, v. 37, n. 11, p. 1121–1125, nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.02.007>

MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>

MÎNDROIU, Vasilica Mihaela *et al.* Titanium Dioxide Thin Films Produced on FTO Substrate Using the Sol–Gel Process: The Effect of the Dispersant on Optical,

Surface and Electrochemical Features. **Materials**, v. 16, n. 8, p. 3147, 16 abr. 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16083147>

MISHRA, Vikash *et al.* Investigation of temperature-dependent optical properties of TiO<sub>2</sub> using diffuse reflectance spectroscopy. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 3, p. 241, 18 mar. 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0253-6>

MOELLER, Therald. The Lanthanides. *In: The Chemistry of the Lanthanides*. [S.l.]: Elsevier, 1973. v. 26 p. 1–101. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-018878-2.50005-2>

MOHAMED, R. M.; MKHALID, I. A. The effect of rare earth dopants on the structure, surface texture and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> prepared by sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, n. 1, p. 143–147, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.061>

MOJAB, Mohammadreza; ESHAGHI, Akbar. Calcination temperature effects on optical properties of nano-porous silica thin films. **Journal Ceramics-Silikáty**, v. 59, n. 2, p. 145–148, 2015. Disponível em: [https://www2.irsm.cas.cz/materialy/cs\\_content/2015/Mojab\\_CS\\_2015\\_0000.pdf](https://www2.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2015/Mojab_CS_2015_0000.pdf).

Acesso em: 1 nov. 2025

NAKAYAMA, Glen S.; SHACKELFORD, James F. Solubility and diffusivity of argon in vitreous silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 126, n. 3, p. 249–254, dez. 1990. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90826-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90826-8)

NIKOLIĆ, Marko G.; JOVANOVIĆ, Dragana J.; DRAMIĆANIN, Miroslav D. Temperature dependence of emission and lifetime in Eu<sup>3+</sup>- and Dy<sup>3+</sup>-doped GdVO<sub>4</sub>. **Applied Optics**, v. 52, n. 8, p. 1716, 2013. <https://doi.org/10.1364/AO.52.001716>

NISHIKAWA, Hiroyuki. Structures and properties of amorphous silicon dioxide—Issues on the reliability and novel applications. *In: Silicon-Based Material and Devices*. [S.l.]: Elsevier, 2001. p. 93–122. <https://doi.org/10.1016/B978-012513909->

[0/50014-3](#)

PAUL, Nibedita; MOHANTA, Dambarudhar. Effective optoelectronic and photocatalytic response of Eu<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoscale systems synthesized via a rapid condensation technique. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 11, p. 1471–1480, 14 jun. 2013. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.122>

PENA, Aline L. *et al.* Structural and optical investigations of Eu<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6914–6923, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.077>

PETER G. NELSON. **Introduction to Inorganic Chemistry: Key ideas and their experimental basis.** [S.l.: S.n.].

PLACHETA, Katarzyna *et al.* Evolution of surface properties of titanium oxide thin films. **Applied Surface Science**, v. 608, p. 155046, jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155046>

PRAKASH, Jai *et al.* Novel rare earth metal-doped one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. **Materials Today Sustainability**, v. 13, p. 100066, set. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100066>

PREMKUMAR, Anilkumar *et al.* Evaluation of structural, optical and morphological properties of La doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Ceramics International**, v. 49, n. 11, Part A, p. 16991–16998, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.061>

RAHMAN, Mustafijur *et al.* A review on nanomaterial-based additive manufacturing: dynamics in properties, prospects, and challenges. **Progress in Additive Manufacturing**, v. 9, n. 4, p. 1197–1224, 14 ago. 2024. <https://doi.org/10.1007/s40964-023-00514-8>

RATHANASAMY, Rajasekar *et al.* Influence of Silicon Dioxide-Titanium Dioxide

Antireflective Electro sprayed Coatings on Multicrystalline Silicon Cells. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2022, p. 1–11, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/9444524>

REISFELD, Renata; ZIGANSKY, Elena; GAFT, Michael. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, v. 102, n. 11–12, p. 1319–1330, 10 jun. 2004. <https://doi.org/10.1080/00268970410001728609>

ROCHA, Leonardo Alves *et al.* Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the sol–gel process: structural and optical properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 76, n. 2, p. 260–270, 28 nov. 2015. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3773-6>

ROSALES, A. *et al.* Self-cleaning of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coating: Effect of sonochemical synthetic parameters on the morphological, mechanical, and photocatalytic properties of the films. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 73, p. 105483, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105483>

SAMAT, M. H. *et al.* Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO<sub>2</sub>. **Results in Physics**, v. 6, p. 891–896, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.006>

SANCHEZ, C.; RIBOT, F.; LEBEAU, B. Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 35–44, 1999. <https://doi.org/10.1039/a805538f>

SANCHEZ, Clément; RIBOT, F. Molecular design of hybrid organic-inorganic materials. **Le Journal de Physique IV**, v. 03, n. C7, p. C7-1349-C7-1355, nov. 1993. <https://doi.org/10.1051/jp4:19937207>

SANGEETHA, P. *et al.* Phonon confinement and size effect in Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanocrystal towards Photocatalysis Application. **Journal of the Australian**

**Ceramic Society**, v. 57, n. 2, p. 533–541, 11 abr. 2021.  
<https://doi.org/10.1007/s41779-020-00555-0>

SAUREL, D. *et al.* Effect of confinement on the  $\text{Eu}^{3+}$  emission band  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped nano-glass-ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 12, p. 1575–1577, dez. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.04.100>

SCARPELLI, Francesca *et al.* Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Thin Films: State of the Art. *In: Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. [S.l.]: InTech, 2018.  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.74244>

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1 set. 1976. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2005.

SHINJOH, Hirohumi. Rare earth metals for automotive exhaust catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408–412, p. 1061–1064, fev. 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.151>

SHIRPAY, Ali. Liquid phase deposition of  $\text{TiO}_2$  thin films: influence of annealing temperature on ultraviolet response. **Discover Applied Sciences**, v. 7, n. 7, p. 683, 1 jul. 2025. <https://doi.org/10.1007/s42452-025-07283-9>

SIRSAT, Sonali S. Synthesis of  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  by Sol–Gel Method for Battery Electrode Applications. **International Journal of Innovative Science and Research Technology**, p. 988, 20 fev. 2026. <https://doi.org/10.38124/ijisrt/26feb613>

SOHAIL, Aamir. Progress in nanomaterials: Synthesis, characterization, and applications. **Next Nanotechnology**, v. 8, p. 100263, 2025.  
<https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2025.100263>

SOUZA, Ernesto R.; SIGOLI, Fernando A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841–1847, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900024>

STEPHEN, Lourduraj. Titanium Dioxide Versatile Solid Crystalline: An Overview. *In: Assorted Dimensional Reconfigurable Materials*. [S.l.]: IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92056>

SUN, Wenzhi *et al.* Synthesis and Photoluminescence Properties of a Red-Emitting Phosphor  $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . **ChemistrySelect**, v. 1, n. 3, p. 462–468, 15 mar. 2016. <https://doi.org/10.1002/slct.201600047>

TAKAGI, K. *et al.* Photocatalytic, antifogging mirror. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 19, n. 6, p. 2931–2935, 1 nov. 2001. <https://doi.org/10.1116/1.1415357>

TANABE, Setsuhisa. Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication. **Comptes Rendus. Chimie**, v. 5, n. 12, p. 815–824, 1 dez. 2002. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01449-2](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01449-2)

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 30 jan. 1966. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

TRI TUAN, Nguyen *et al.* Blue-light excitable red-emitting  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  phosphor for WLED applications: Judd-Ofelt analysis and systematic investigation on its optical properties. **Optik**, v. 268, p. 169738, out. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169738>

TUAMA, Alaa Nihad *et al.* A Critical Review of the Evaluation of  $\text{SiO}_2$ -Incorporated  $\text{TiO}_2$  Nanocomposite for Photocatalytic Activity. **Silicon**, v. 16, n. 6, p. 2323–2340, 1 abr. 2024. <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02870-8>

ULLATTIL, Sanjay Gopal; PERIYAT, Pradeepan. Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide. *In: [S.l.: S.n.]*. p. 271–283. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-50144-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-50144-4_9)

UTOMO, Rohadi Satrio Budi; SENTANUHADY, Jayan; MUFLIKHUN, Muhammad Akhsin. TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> nanocomposite via a novel sol-gel method with the addition of an energy monitoring device: Synthesized, characterization and anti-bacterial applications. **Ceramics International**, v. 50, n. 13, p. 23367–23378, jul. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.059>

WANG, Fangke *et al.* Competitive sensitization effect towards Luminescence-tuned Lanthanide-doped TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Core-shell nanoparticles for enhanced responsivity oxygen detection. **Applied Surface Science**, v. 614, p. 156263, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156263>

WANG, Jun *et al.* Microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite materials. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1676, n. 1, p. 012059, 2020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1676/1/012059>

WEI, Yuanchen *et al.* Recent advances in photocatalytic self-cleaning performances of TiO<sub>2</sub>-based building materials. **RSC Advances**, v. 13, n. 30, p. 20584–20597, 2023. <https://doi.org/10.1039/D2RA07839B>

WU, Jinhua; WU, Jiapeng; WANG, Yuhua. Application of upconversion-luminescent materials in photodynamic therapy. *In: Upconversion Nanophosphors. [S.l.]: Elsevier, 2021. p. 375–390. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822842-5.00015-7*

WU, Zhigao *et al.* Formation and enhancement of negative thermal quenching in emission of KGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>@GQDs. **RSC Advances**, v. 11, n. 57, p. 36222–36229, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1RA07413J>

XIE, Xiande; GU, Xiangping; CHEN, Ming. The discovery of TiO<sub>2</sub>-II, the α-PbO<sub>2</sub>-structured high-pressure polymorph of rutile, in the Suizhou L6 chondrite. **Acta**

**Geochimica**, v. 42, n. 1, p. 1–8, 11 fev. 2023. <https://doi.org/10.1007/s11631-022-00585-4>

YE, Hongyong; ZUO, Guangling; CAO, Yinghan. DFT computation of rare earth element doped TiO<sub>2</sub> anatase: Tunable absorption spectra for water splitting application. **Chemical Physics Letters**, v. 828, p. 140720, out. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140720>

YE, Longqiang *et al.* Sol–gel preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> broadband antireflective coating for solar cell cover glass. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 111, p. 160–164, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.12.037>

YOU, Hongpeng; NOGAMI, Masayuki. Optical Properties and Local Structure of Eu<sup>3+</sup> Ions in Sol–Gel TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> Glasses. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 32, p. 12003–12008, 2004. <https://doi.org/10.1021/jp0486245>

ZEMNUKHOVA, Ludmila A. *et al.* Dependence of Porosity of Amorphous Silicon Dioxide Prepared from Rice Straw on Plant Variety. **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 3713–3723, 2015. <https://doi.org/10.15376/biores.10.2.3713-3723>

ZHANG, Xiaojun *et al.* Effect of the Fluorine Substitution for –OH Group on the Luminescence Property of Eu<sup>3+</sup> Doped Hydroxyapatite. **Crystals**, v. 10, n. 3, p. 191, 2020. <https://doi.org/10.3390/cryst10030191>

ZHAO, Li; YU, Jiaguo; CHENG, Bei. Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite microspheres with microporous SiO<sub>2</sub> core/mesoporous TiO<sub>2</sub> shell. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 6, p. 1818–1824, jun. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.024>