



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA - IF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Efeito da concentração de Eu^{3+} e do tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de matrizes de titanato de sódio almejando termometria óptica

Daiane Maria Medeiros da Silva

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obter o grau de Mestre em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

Coorientador:
Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

Maceió

Agosto de 2022

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

“Efeito da concentração de Eu^{3+} e do tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de matrizes de titanato de sódio almejando termometria óptica”

por

Daiane Maria Medeiros da Silva

A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Wagner Ferreira da Silva (coorientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Anielle Christine Almeida Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; e Nelson Guilherme Castelli Astrath, da Universidade Estadual de Maringá, consideram a candidata aprovada com grau “A”.

Maceió, 05 de agosto de 2022.

Documento assinado digitalmente



CARLOS JACINTO DA SILVA
Data: 06/08/2022 15:27:14-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

Documento assinado digitalmente



WAGNER FERREIRA DA SILVA
Data: 06/08/2022 09:22:29-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Wagner Ferreira da Silva

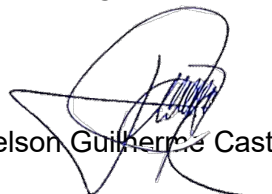
Documento assinado digitalmente



ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA SILVA
Data: 05/08/2022 16:58:35-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof^{da} Dr^{da} Anielle Christine Almeida Silva

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath



Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

S586e Silva, Daiane Maria Medeiros da.
Efeito da concentração de Eu^{3+} e do tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de matrizes de titanato de sódio almejando termometria óptica / Daiane Maria Medeiros da Silva. – 2022.
62 f. : il. color.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.
Coorientador: Wagner Ferreira da Silva.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas.
Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 57-62.

1. Trititanato de sódio. 2. Hexatitanato de sódio. 3. Termômetro luminescente. I. Título.

CDU: 53

Dedico este trabalho aos meus pais, Flávio e Clemilda.

Agradecimentos

Meu amor pelo céu é um fato, amo observá-lo, admirar a lua, as estrelas, e tudo que o compõe. Em minhas observações, ainda criança, percebi que eram nos momentos de maior escuridão que as estrelas ficavam ainda mais esplêndidas e o céu, por sua vez, magnífico... Da mesma forma, existem pessoas que agraciam o céu da minha vida com suas presenças, e que nos bastidores, distante da agitação do mundo, me mostram que é no escuro o auge da grandiosidade de suas existências. Aqui, agradeço a estas pessoas por serem e estarem presentes...

Ao Autor da minha vida, por me proporcionar um céu e a graça de ter tantas estrelas em minha volta e poder ser estrela pra alguém. Por não me deixar sozinha, me dando provas, todos os dias, do seu amor incondicional por mim. Toda honra e glória à Ele.

A minha família, meu coração fora do corpo, minha mãe Clemilda, meu pai Flávio, minha irmã Danielle, somente nós sabemos o que passamos durante o meu período do mestrado. Eu devo muito a vocês... Obrigada por segurarem na minha mão em cada crise, e por me defenderem com unhas e dentes.

Ao meu parceiro, Alisson Marques, a pessoa medicinal que me abriga e me compreende. Que esteve comigo o tempo inteiro, e me ajudou a suportar coisas que eu não tinha ideia que suportaria. Obrigada por trazer tranquilidade a esta pessoa enérgica e ansiosa que vos fala.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Jacinto, pelo acolhimento e compreensão. Por todo suporte e por ser sempre tão solícito mesmo extremamente atarefado. Que bom que te escolhi.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Wagner Ferreira, por me salvar no processo de escrita desta dissertação, ai de mim sem seu auxílio... Obrigada por toda paciência e por me instruir sem me julgar.

Ao Prof. Dr. Tasso Sales, que me acompanhou durante todo o processo no laboratório, me apresentando um mundo novo, sempre com muita paciência e disponibilidade. Obrigada por todo apoio.

À Profa. Anielle Almeida Silva por fornecer as amostras que trabalhei nessa dissertação. Muitíssimo obrigado pela ajuda e colaboração.

A todos os meus amigos que me acompanharam durante esse processo, uns mais de perto, outros de longe, já que durante a pandemia as coisas não ocorreram da forma que gostaríamos. Obrigada por entenderem e respeitarem minhas escolhas e, muitas vezes, minha ausência, e por vibrarem com minhas conquistas.

Aos meus amigos do IFAL - Arapiraca e UFAL – Arapiraca, EJC – Arapiraca, IF-UFAL e as minhas “roommates”, muitíssimo obrigada! Cada um, do seu jeito, marcou esse período na minha vida de uma forma especial.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado para que eu pudesse realizar este trabalho.

A todos que duvidaram de mim, e acabaram sendo meus maiores incentivadores.

RESUMO

A termometria luminescente continua sendo uma importante área de pesquisa devido à crescente demanda por sensores de temperatura cada vez menores, como no caso dos nanotermômetros, e que sejam cada vez mais eficientes, por exemplo, que possuam uma maior emissão e sensibilidade térmica relativa. Com base nisso, desenvolvemos neste trabalho a caracterização estrutural e luminescente de matrizes hospedeiras à base de titanato de sódio, mais especificamente, trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), sendo as matrizes de titanato de sódio puras e dopadas com íons de Eu^{3+} , para investigar seu potencial uso como termômetros luminescentes. O objetivo foi investigar a influência da dopagem com Eu^{3+} e do tratamento térmico (TT) nas propriedades estruturais e luminescentes de matrizes de titanato de sódio. Nos difratogramas de raios-X foi observado que tanto a concentração de íons de Eu^{3+} quanto a variação do TT influencia na transformação de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ para $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Nos espectros de luminescência verificou-se que o aumento da concentração intensificou a intensidade da luminescência, contudo o TT em temperaturas elevadas favoreceu a diminuição da intensidade. A matriz de titanato de sódio dopada com 5% e com TT a 500 °C foi a que apresentou a maior luminescência. Esse mesmo comportamento foi observado nas medidas de tempo de vida. A fim de avaliar o potencial desse material como sensor térmico luminescente, foram realizadas medidas de luminescência em função da temperatura. A máxima sensibilidade térmica relativa obtida foi de aproximadamente 0,34 %C⁻¹ em 25 °C, o que é um valor comparável a outros materiais luminescentes presentes na literatura. Assim, demonstramos que este material, especificamente o hexatitanato de sódio dopado com 5,0 peso% de Eu^{3+} se mostra como potencial candidato para termometria luminescente.

Palavras-chave: Trititanato de Sódio. Hexatitanato de Sódio. Termometria Luminescente. Európio.

ABSTRACT

Luminescent thermometry remains an important area of research due to the growing demand for increasingly smaller temperature sensors, such as nanothermometers, that are increasingly efficient, for example, with higher emission and relative thermal sensitivity. Based on this, we developed in this work the structural and luminescent characterization of host matrices based on titanium oxide, more specifically, sodium trititanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) and sodium hexatitanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), doped with Eu^{3+} ions, to investigate their potential use as luminescence thermometers. The objective was to investigate the influence of Eu^{3+} doping and heat treatment (HT) on the structural and luminescent properties of sodium titanate matrices. In the X-ray diffractograms, it was observed that both the concentration of Eu^{3+} ions and the variation of HT influence the transformation of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ to $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. In the luminescence spectra, it was found that the increase in concentration intensified the luminescence intensity, however the HT at high temperatures favored the decrease in intensity. The matrix of sodium titanate doped with 5 wt.% and with HT at 500 °C showed the highest luminescence. This same behavior was observed in the lifetime measurements. In order to evaluate the potential of this material as a luminescent thermal sensor, measurements of luminescence as a function of temperature were performed. The maximum relative thermal sensitivity obtained was approximately 0.34 %C⁻¹ at 25 °C, which is a value comparable to other luminescent materials present in the literature. Thus, we demonstrate that this material, specifically sodium hexatitanate doped with 5.0 wt.% Eu^{3+} , is a potential candidate for luminescent thermometry.

Keywords: Sodium Trititanate. Sodium Hexatitanate. Luminescent Thermometry. Europium.

PREFÁCIO

Vivenciamos uma revolução tecnológica, que nos permite considerar como uma terceira revolução industrial. Avanços eminentes em ramos como robótica e nano robótica, ganham destaques devido à grande aplicação na fabricação de itens, hoje indispensáveis, como celulares, computadores, cabos de alta qualidade, além de ultraprocessadores, e uma gama de produções que poderiam ser citadas. Tais produções fazem uso de Terras Raras, elementos que, devido ao fato de possuírem características químicas e físicas exclusivas, podem inovar todo um processo de criação industrial, o que os torna fundamentais para alcançar novos avanços tecnológicos.

Um parâmetro cujo conhecimento nos proporciona vastas possibilidades de aplicação em indústrias é a temperatura, crucial em ramos como engenharia, eletrônica, energia, biologia, entre outros. Para aplicações biológicas, aspira-se a utilização de termômetros não invasivos ou pouco invasivos, visando a integridade das amostras analisadas, adentramos então no uso de Nanotermômetros Luminescentes (NTLs), já que são capazes de realizar a medida de forma precisa e não invasiva [1–3]. As nanopartículas podem emitir diferentes intensidades de luz, de acordo com a temperatura a que são sujeitas, sendo assim, elas possuem a capacidade de alterar a cor do material analisado e determinar a temperatura local.

Estaremos então adentrando no mundo da Fotônica, campo da ciência dedicada a estudar a luz, sua dualidade onda-partícula (fóton), sua geração, detecção, emissão, transmissão, manipulação, modelagem, processamento de sinal, amplificação e sensoriamento. Destacaremos aqui a *biofotônica*, área da fotônica que estuda as interações da luz com a matéria biológica, empregada de diversas formas na medicina, inclusive na detecção e tratamento de doenças como câncer [4–7].

No decorrer deste trabalho, especificamente no capítulo 1, falaremos do que se trata os íons terras raras (TRs), evidenciando os íons de Európio (Eu^{3+}), dado que foi o íon TR aqui utilizado. No capítulo 2, discutiremos sobre a matriz hospedeira que fizemos uso, sendo elas, trítitanato de sódio e hexatitanato de sódio, as quais foram dopadas com íons de Eu^{3+} , para avaliarmos seu potencial como termômetro luminescente. Em seguida, no capítulo 3, abordaremos sobre termometria óptica, conceituando seus princípios para uma melhor compreensão das funcionalidades dos sensores ópticos de temperatura. As técnicas que utilizamos para realização deste trabalho estão descritas no capítulo 4, bem como seus princípios fundamentais, nele discutiremos sobre as técnicas de Difração de Raio-x,

Espectroscopia Raman, Luminescência e Tempo de vida. Os resultados das nossas análises iniciam no capítulo 5, com o estudo estrutural das amostras, nele tratamos da caracterização estrutural das partículas de NaTiO e a influência da concentração de Eu^{3+} e do tratamento térmico na estrutura. Ainda como resultados, no capítulo 6 trazemos a caracterização das amostras via fotoluminescência, avaliando a influência da concentração de Eu^{3+} e do tratamento térmico sobre o potencial luminescente das amostras. Por fim, nos capítulos 7 e 8 trazemos, respectivamente, nossas conclusões diante do processo investigativo e as referências usadas para composição deste trabalho.

Sumário

1.	TERRAS RARAS	10
1.1.	O Európio (Eu^{3+})	12
2.	MATRIZES HOSPEDEIRAS À BASE DE ÓXIDOS	14
2.1.	Titanato de Sódio	14
2.2.	Hexatitanato de Sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) e Trititanato de Sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)	16
3.	TERMOMETRIA ÓPTICA	19
3.1.	Sensores de Temperatura	20
4.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	26
4.1	Difração de Raio-X	26
4.2	Espectroscopia Raman	28
4.3	Luminescência	29
4.4	Tempo de Vida	30
5	ESTUDO ESTRUTURAL	32
5.1	Difração de Raio-X	32
5.2	Espectroscopia Raman	39
6	CARACTERIZAÇÃO VIA FOTOLUMINESCÊNCIA	43
6.1	Influência do Tratamento Térmico	44
6.2	Influência da Concentração	46
6.3	Decaimento da luminescência: Tempo de Vida	50
6.4	Termometria Óptica	53
7	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1. TERRAS RARAS

Metais de terras raras (TRs) ou, simplesmente, TRs, recebem esse nome por terem uma extração difícil, mas existem de forma abundante na Terra. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC [8], eles consistem de um conjunto de 17 elementos químicos, constituído pela família dos lantanídeos juntamente com o ítrio e o escândio, conforme indicado na Figura 1.1 [8]. A maioria dos íons lantanídeos foram descobertos no início do século XIX e durante o século XX [9]. Desde então, estes íons apresentam uma ampla utilização nas mais diferentes áreas e sendo fundamentais no desenvolvimento de diversas tecnologias como no desenvolvimento de catalisadores, supercondutores e magnetos [10,11].

Uma importante característica dos TRs é o fato de que suas propriedades luminescentes, tais como, posição espectral e largura de banda, são minimamente alteradas pelo meio hospedeiro em que estão inseridos. Assim, suas emissões serão praticamente nas mesmas posições espectrais se eles estiverem numa matriz vítrea ou cristalina, por exemplo. Outras duas importantes características deles é que são maleáveis e reativos, principalmente em temperaturas elevadas.

Figura 1.1 – Tabela periódica evidenciando os elementos terras raras (destacados em roxo).

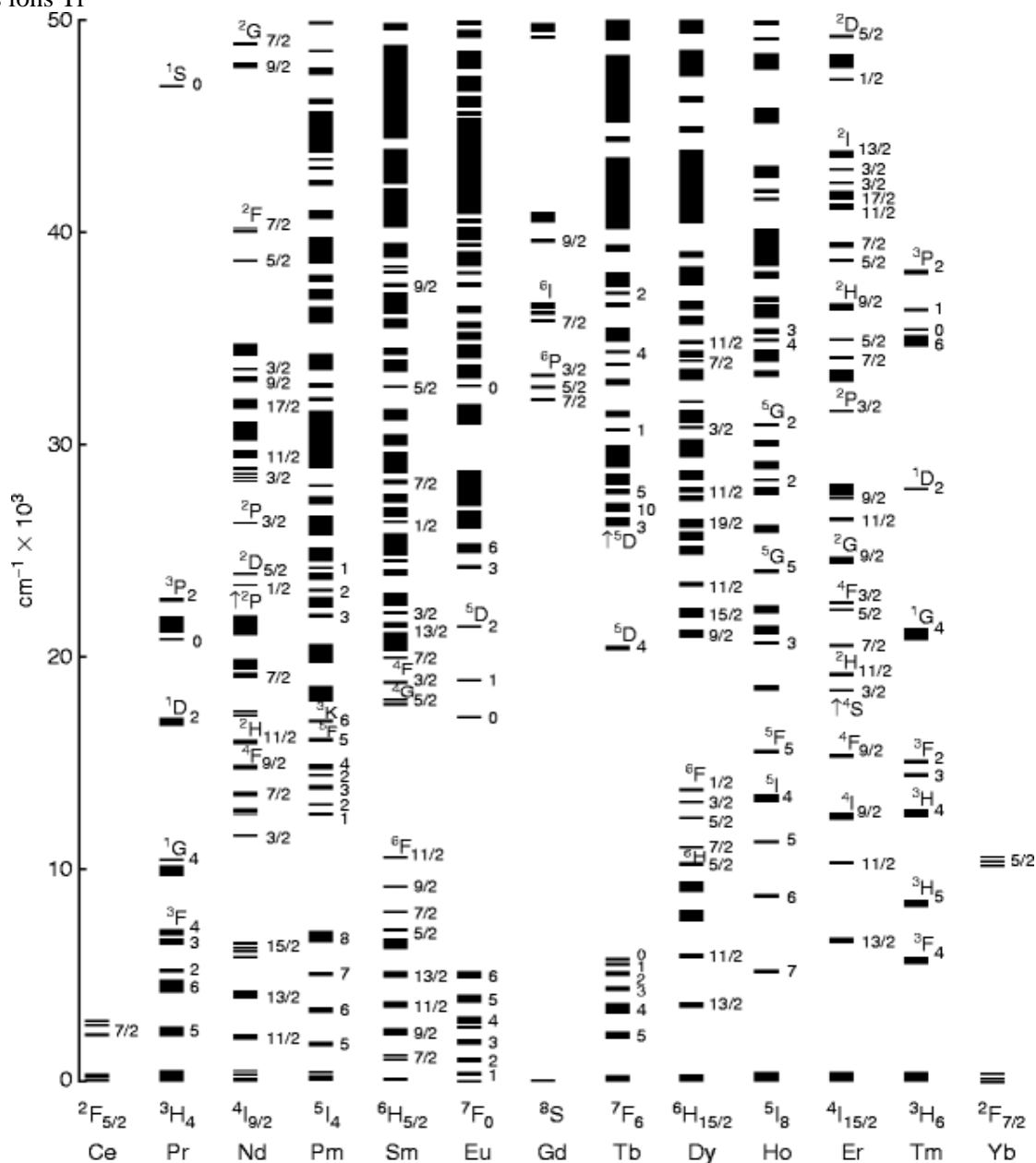
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Sc - escândio Y - ítrio										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
			↓															
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

La - lantânio **Ce** - cério **Pr** - praseodímio **Nd** - neodímio
Pm - promécio **Sm** - samário **Eu** - európio **Gd** - gadolínio **Tb** - térbio
Dy - disprósio **Ho** - hólmio **Er** - érbio **Tm** - túlio **Yb** - itérbio **Lu** - lutécio

Fonte: Autora, 2022.

Como falado anteriormente, o meio hospedeiro gera poucas mudanças nos espectros dos TRs, resultado da fraca interação desses íons com o material hospedeiro [12]. Dieke e colaboradores elaboraram um diagrama de níveis de energia para vários íons TRs trivalentes, com base nos resultados obtidos em um cristal de LaCl_3 [13], conforme pode ser visto na Figura 1.2.

Figura 1.2 – Diagrama de níveis elaborado por Dieke e colaboradores referentes aos níveis energéticos dos íons Tr^{3+} .



Fonte: Dieke, 1968 [13].

Em relação ao número atômico, o grupo dos lantanídeos inicia com o elemento Lantânio, de número atômico 57, até o Lutécio, de número atômico 71, em que há um preenchimento eletrônico progressivo da subcamada 4f, além dos elementos escândio, de número atômico 21, e ítrio, de número atômico 39.

Podemos destacar ainda uma outra importante característica dos íons TRs, a chamada contração lantanídea, na qual, à medida em que o número atômico do elemento aumenta o valor do seu raio atômico diminui, isso gera um crescimento da atração das camadas da eletrosfera, já que há uma quantidade maior de carga positiva no núcleo atômico. Esse evento protege a camada 4f (responsável pelas propriedades ópticas desses materiais), pois ela é então blindada pelas camadas 5s e 5p, que são mais externas; E como já dito anteriormente, os íons TRs têm uma interação fraca com o campo cristalino da matriz hospedeira. Assim, em razão dessa interação fraca e da proteção citada anteriormente, as aplicações acerca das propriedades ópticas dos íons TRs são profundamente eficientes [10].

Na seção a seguir, iremos falar um pouco do íon de európio, que foi o íon TR utilizado como dopante nas matrizes hospedeiras estudadas nesta dissertação.

1.1. O Európio (Eu^{3+})

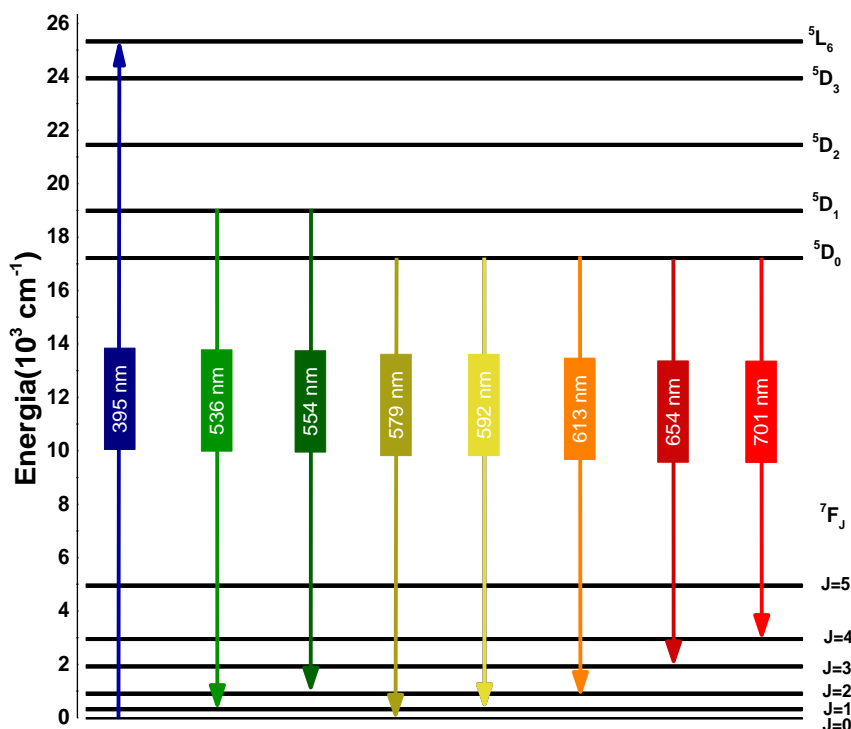
Possuindo número atômico 63, o Európio (Eu) tem despertado um interesse crescente na comunidade científica, em parte, em razão de suas grandes possibilidades de aplicações tecnológicas [14]. Devido às suas emissões na região do vermelho, o íon de Eu^{3+} tem sido bastante utilizado em aplicações biológicas. Diversos trabalhos já o utilizaram como dopante em matrizes hospedeiras em diversas aplicações no campo da óptica e da eletrônica, como dispositivos luminescentes, sensores e marcadores biológicos, biossensores e para bioimageamento [15]. Além disso, materiais dopados com íons de európio são utilizados como “sondas” para estudar a estrutura dos materiais [14,16], já que eles podem ser empregados para determinar a simetria local da matriz hospedeira onde o íon está inserido [12,13].

Utilizado na forma de óxido, o európio apresenta dois possíveis estados de oxidação (2+ e 3+), no entanto, o estado bivalente é pouco explorado na literatura, devido à facilidade de oxidação do estado Eu^{2+} , portanto, a maior estabilidade termodinâmica encontra-se no estado trivalente (Eu^{3+}). O íon Eu^{3+} apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f$, configuração que resulta

em um espectro de emissão que vai da região do visível ao infravermelho [14]. A Figura 2.3 apresenta o diagrama parcial de níveis de energia do íon Eu^{3+} , indicando também os principais comprimentos de onda de emissão (setas para baixo) sob excitação em 395 nm (seta para cima). As emissões mais intensas do Eu^{3+} são em torno de 613 nm (laranja), 592 nm (amarelo) e 701 nm (vermelho). No capítulo de resultados iremos apresentar o espectro de emissão do Eu^{3+} e discutir um pouco mais sobre isto.

Uma importante aplicação para os íons de Eu^{3+} é através da razão entre as intensidades das emissões em 592 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) e 613 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), devido ao fato de que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ocorre por dipolo magnético, o que faz com que a intensidade da emissão em 592 nm seja fracamente dependente do meio hospedeiro, enquanto a emissão em 613 nm, associada à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (chamada de transição hipersensível), possui uma grande dependência com a simetria local [16].

Figura 1.3 – Diagrama parcial de níveis de energia do íon Eu^{3+} , com suas principais emissões (setas para baixo) quando excitado em 395 nm (seta azul para cima).



Fonte: Autora, 2022.

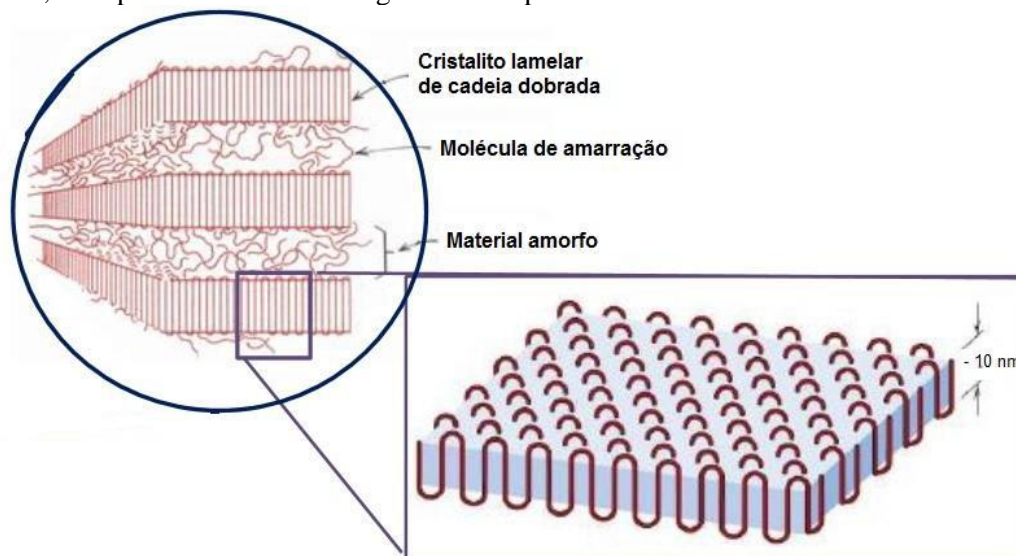
Após termos apresentado um pouco sobre as principais características dos íons de Eu^{3+} , iremos, no próximo capítulo, falar da matriz hospedeira utilizada neste trabalho.

2. MATRIZES HOSPEDEIRAS À BASE DE ÓXIDOS

Comumente, materiais luminescentes são compostos por uma matriz hospedeira, um composto inorgânico (vítreo ou cristalino), dopado com íons (geralmente metais de transição ou íons TRs) intitulados de ativadores, sendo eles os responsáveis pelas emissões observadas nestes tipos de materiais.

Os óxidos de titânio possuem uma estrutura cristalina lamelar – quando as cadeias dentro das lamelas possuem orientação na direção normal à superfície, ficando dobradas sobre si mesmas dentro do cristal (ver figura 2.1) –. Eles são materiais que apresentam uma grande potencialidade para aplicações tecnológicas, sendo utilizados em fotocatalise e no desenvolvimento de baterias, sensores, adsorção de poluentes, dentre outras [17].

Figura 2.1 – Modelo de cadeias dobradas, lamelas. Caracterizada por uma estrutura de lâminas planas sobrepostas, de espessuras da ordem de grandeza de poucos diâmetros atômicos.



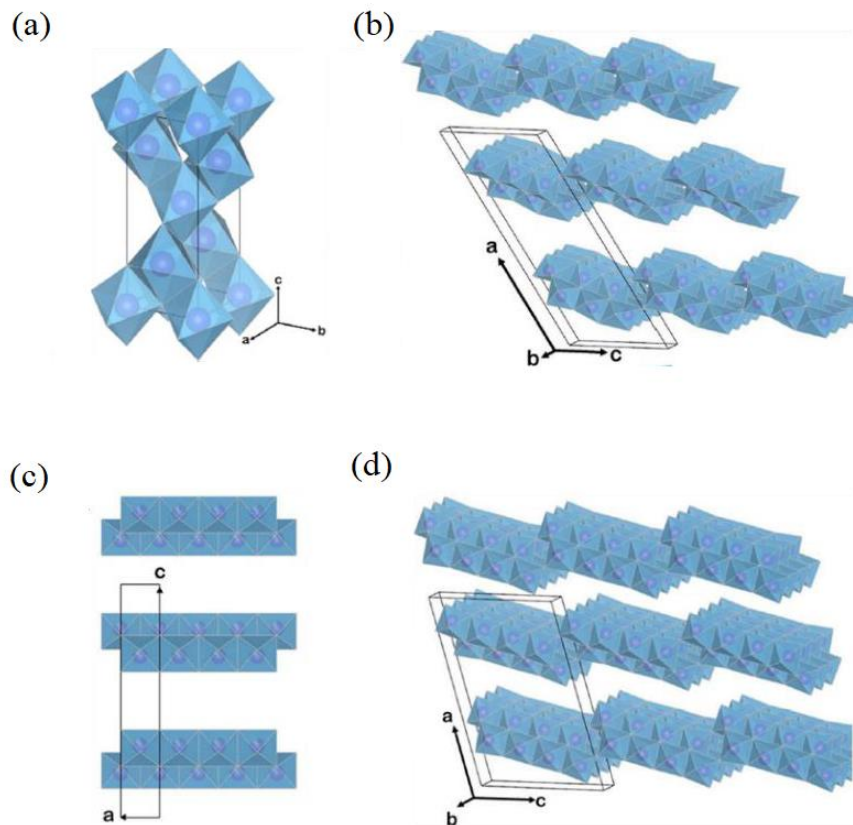
Fonte: Adaptado de [18].

2.1. Titanato de Sódio

Quando temos substâncias formadas por moléculas de, pelo menos, dois elementos diferentes e que não possuam nas suas estruturas átomos de carbono formando cadeias e

ligando-se ao hidrogênio, temos então o que chamamos de *compostos inorgânicos*. Nessas situações, havendo um *domínio de óxidos de titânio* em sua composição, essas substâncias são denominadas *titanatos*. Há uma grande quantidade de titanatos citados na literatura, apresentando diferentes composições e simetrias. A classe de nanoestruturas advindas de TiO_2 (dióxido de titânio), ou seja, nanopartículas derivadas de TiO_2 , teve suas propriedades sendo estudadas por Kasuga *et.al.* 1998 [19,20] possuindo diferenciais estruturais, devido a uma estrutura em camadas, têm semelhança com a estrutura do TiO_2 , visto que ambas são compostas de unidades octaédricas de TiO_6 compartilhando os vértices e arestas que as conectam [17,21].

Figura 2.2 – Estrutura cristalina destacando as unidades octaédricas de TiO_6 do **a)** TiO_2 anatase, **b)** $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ monoclínico, **c)** $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ monoclínico e **d)** $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ortorrômbico.



Fonte: Adaptado de [17,21].

Dentre algumas características interessantes dos titanatos, existe a capacidade de ser convertido em TiO_2 , permitindo que este obtenha como intermediária a morfologia do titanato

usado. Os titanatos também possuem uma estrutura “aberta” que, em relação a estrutura do TiO_2 , favorecem os procedimentos de dopagem, já que no TiO_2 é muito mais complexa a entrada do átomo do íon dopante [17].

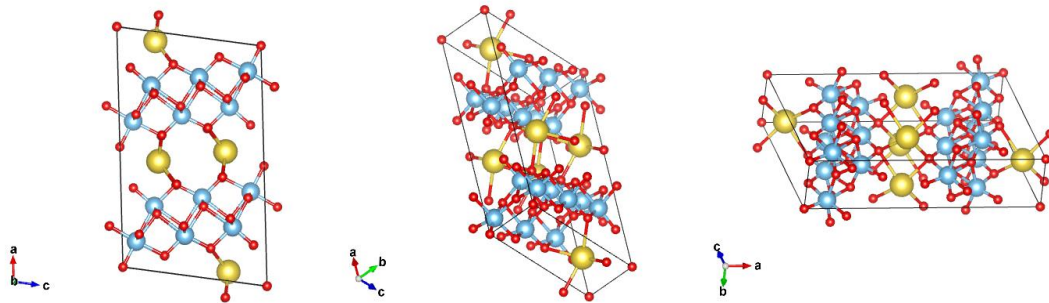
De acordo com a simetria cristalina, podemos dividir os titanatos em duas subclasses: monoclinica e ortorrômbica. A fase monoclinica é composta de camadas de unidades octaédricas de TiO_6 com estrutura em “zigue-zague”, e a fase cristalina ortorrômbica dispõe de estrutura formada por um número infinito de octaedros de TiO_6 [17], dado que suas camadas são retas e contínuas. O tamanho e a forma das nanopartículas de titanato podem ser afetados pelas condições experimentais em que foram adquiridos, desde o método de síntese até a temperatura a que foi submetido.

O titanato de sódio é um material que apresenta diversas aplicabilidades industriais, como sensores e fotocatalise [17], desse modo, existe um crescente interesse no estudo de suas propriedades, de maneira a buscar uma ampliação de suas aplicações. Na seção a seguir, serão descritos dois titanatos lamelares, sendo eles o trititanato de sódio e o hexatitanato de sódio, que se tratam das fases do titanato de sódio presente em nossas amostras.

2.2. Hexatitanato de Sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) e Trititanato de Sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)

O hexatitanato de sódio dispõe de três átomos de titânio em posições não equivalentes, cada um deles tem seis átomos de oxigênio como primeiros vizinhos, o que dá origem a octaedros TiO_6 distorcidos. Esses octaedros são agrupados formando tiras de $\{\text{Ti}_3\text{O}_7\}^{-2}$ que, por sua vez, são conectadas pelos oxigênios situados no vértice das tiras. O hexatitanato de sódio cristaliza na forma monoclinica de base centrada, pertencendo ao grupo espacial $C_{2h}^3(C2/m)$ [22], mostrado na Figura 2.3.

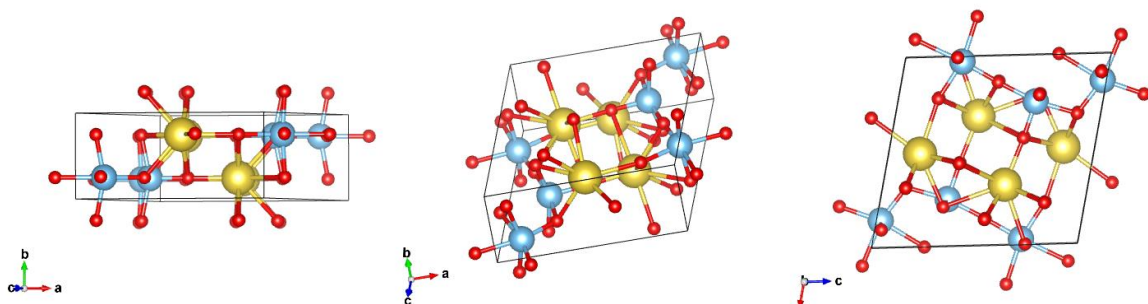
Figura 2.3 – Estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ vista por alguns ângulos.



Fonte: Produzido a partir do programa Vesta com o CIF das fases obtido no banco de dados Crystallography.

Há também a fase trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), cuja estrutura dispõe de átomos de titânio em três posições cristalográficas não equivalentes, cada um com seis oxigênios como primeiros vizinhos, o que origina octaedros TiO_6 distorcidos. Esses octaedros formam tiras $\{\text{Ti}_3\text{O}_7\}^{-2}$, ligadas umas às outras pelo oxigênio equatorial em seu vértice. O trititanato de sódio cristaliza na forma monoclinica, e pertence ao grupo espacial C_{2h}^2 ($P2_1/m$), com duas fórmulas por célula unitária. Essas tiras formam uma estrutura lamelar semelhante a degraus de tiras de $\{\text{Ti}_3\text{O}_7\}^{-2}$ [22] mostrado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ vista por alguns ângulos.

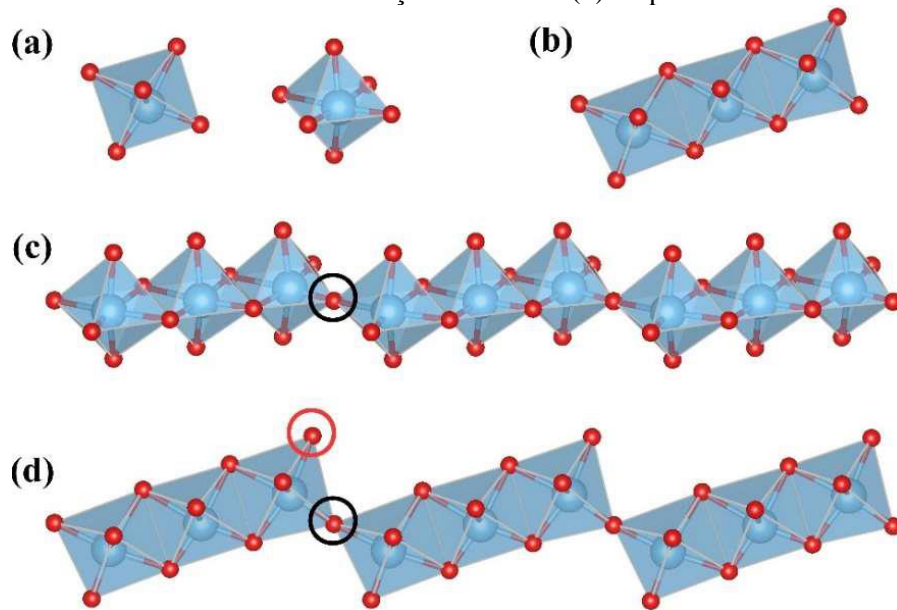


Fonte: Produzido a partir do programa Vesta com o CIF das fases obtido no banco de dados Crystallography.

De maneira distinta de como ocorre com o trititanato de sódio e com os demais titanatos do tipo $\text{M}_2\text{Na}_n\text{Ti}_{2n+1}$ para $n \leq 5$, o hexatitanato e os titanatos com $n > 5$ tem todos os átomos de

oxigênios coordenados por pelo menos dois átomos de titânio. Desse modo, as lamelas adjacentes são conectadas pelo oxigênio, originando uma estrutura lamelar do tipo túnel [23] ver figura 2.5 (d). As tiras de $\{\text{Ti}_3\text{O}_7\}^{-2}$ ao se agruparem formam um “zigue-zague”, contudo, deslocados de meio parâmetro de rede quando comparado com a estrutura do trititanato de sódio. Isso faz com que o hexatitanato tenha o eixo de simetria C_2 , enquanto o trititanato apresenta um eixo parafuso C_2 [22].

Figura 2.5 – (a) Octaedro TiO_6 visto em duas orientações distintas, (b) tira formada por três octaedros, (c) agrupamento de tiras visto em uma orientação aleatória e (d) no plano ac .

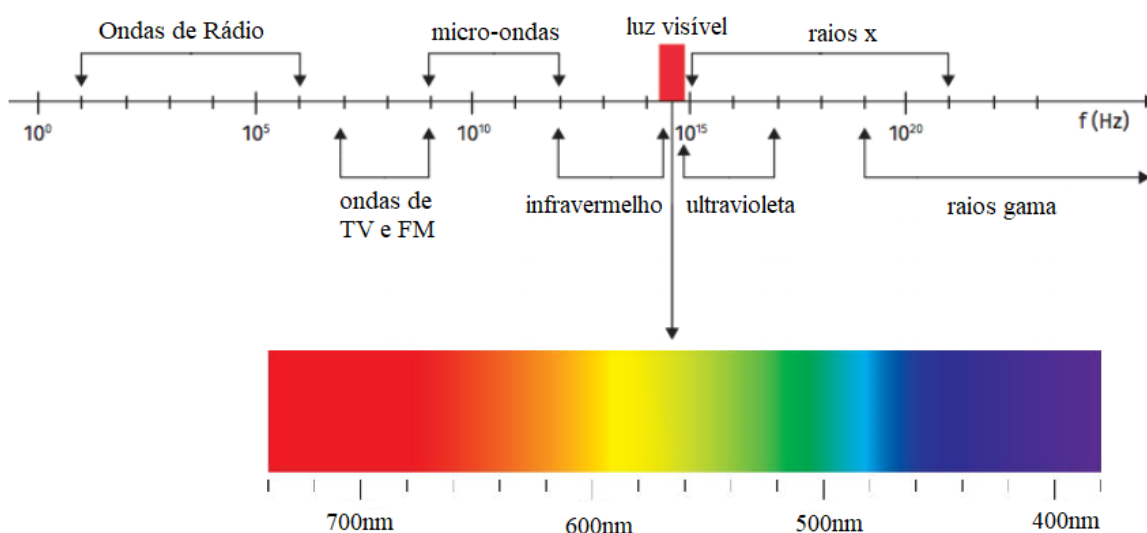


Fonte: Silva, 2017 [22].

3. TERMOMETRIA ÓPTICA

As Partículas e Nanopartículas Luminescentes (NPLs) vêm sendo amplamente usadas em diversas aplicações e são consideradas cruciais na biofotônica moderna. Um dos melhores exemplos de tais aplicações é a obtenção de bio-imagens de alta resolução e sensores intracelulares [24,25]. A maior parte dos sistemas de imagens em uso na bio-medicina possui resposta espectral aperfeiçoada para o intervalo de emissão espectral no visível, assim, a maioria das pesquisas com NPLs até então realizadas evidenciam o desenvolvimento e aplicação de nanopartículas que emitem no visível [26,27].

Figura 3.1 – Espectro eletromagnético, destacando os comprimentos de onda da luz visível.



Fonte: Autora, 2022.

Experimentos usando NPLs que emitem na região do visível têm muitas limitações quando falamos de aplicações em sistemas biológicos em razão da luz visível não ter uma penetração eficaz nos tecidos, já que os mesmos não são homogêneos, ocorrendo espalhamento da luz e absorção devido à presença de certos compostos. No entanto, é possível alcançar uma maior profundidade na penetração usando NPLs que emitem dentro da região de transparência do tecido chamada de janela biológica (JB) óptica, ou seja, onde os sistemas biológicos se tornam parcialmente transparentes. Existem basicamente três JBs estudadas na literatura: a primeira JB (I-JB) se trata da região de 650 a 950nm; a segunda JB (II-JB) de 1000 a 1380nm; e a terceira JB (III-JB) de 1500 a 1800nm [28]. Podemos encontrar na literatura diversas NPLs

que emitem na I-JB, agrupando-as de duas formas: NPLs que são excitadas dentro da I-JB mas emitem fora dela e NPLs que são excitadas e emitem dentro da I-JB.

Sensores ópticos de temperatura utilizam as características ópticas dos materiais para então obter informações sobre a variação da temperatura. Comparados aos sensores tradicionais, apresentam melhor passividade ao campo eletromagnético, alta sensibilidade, ampla faixa de trabalho e também uma diminuição da necessidade de conversão de sinal produzido [29]. Os íons TRs estão entre os inúmeros elementos luminescentes os quais podem ser usados como sensores, e estão sendo bastante estudados em razão do grande número de níveis energéticos com pouco espaçamento entre eles, na ordem de energia térmica, como é o caso dos íons de Praseodímio, Neodímio, Európio, Érbio, Samário e Itérbio [12].

O sensor tem como base a dependência da energia transmitida com a variação de temperatura, onde verifica-se um comprimento de onda padrão e um segundo comprimento de onda como o possível sensor. De acordo com Rai [29], comumente observa-se uma diminuição da absorção óptica ao aumentar a temperatura, já que ocorre um alargamento da transição de absorção e deslocamentos para maiores comprimentos de onda, e com os dois comprimentos de onda, calcula-se a razão em função da temperatura.

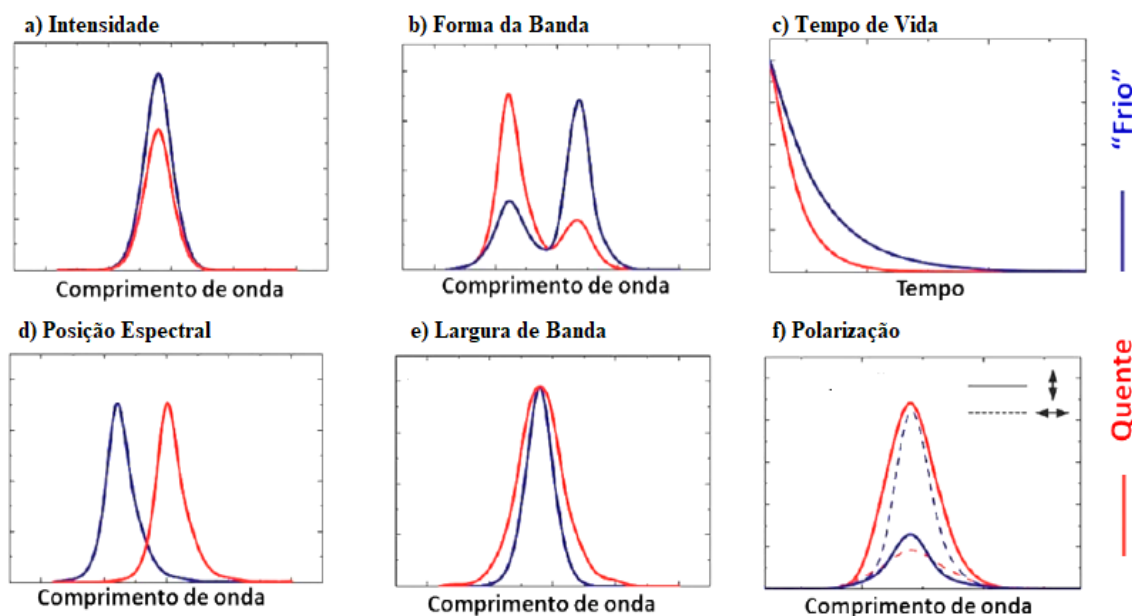
3.1. Sensores de Temperatura

Com o avanço das pesquisas em óptica, sobretudo com a criação do laser, as técnicas e princípios ópticos permitiram a construção de sensores baseados em grandezas ópticas. O sensoriamento remoto baseado em parâmetros ópticos passou a ser aplicado em várias áreas da ciência e tecnologia. De fato, com o surgimento e aperfeiçoamento das fibras ópticas, e dos materiais fotônicos, estas aplicações se tornaram ainda mais sofisticadas. Um sensor óptico é um dispositivo que determina alguma grandeza física como, por exemplo, temperatura ou pressão, baseado em algum parâmetro óptico (padrão de interferência, intensidade de luminescência, etc). As principais vantagens em sensoriamento óptico, quando comparados aos sensores elétricos e mecânicos são, por exemplo, maior distância entre o sensor e o objeto, menor tempo de resposta, opera com baixos níveis de ruído, menor influência do ambiente, não apresenta interferência eletromagnética, baixíssimo custo de produção, permite medições em

sistemas extremamente pequenos, medidas sob pressão e/ou temperaturas extrema, etc. Estas características conferem aos sensores ópticos grandes vantagens sobre sensores elétricos e mecânicos.

Em particular, quando falamos de sensores ópticos, existe na literatura um grande número de aplicações e diversos tipos diferentes de sensores. Entre as aplicações com sensoriamento óptico, uma das mais exploradas é em termometria. De forma geral, podemos dizer que qualquer parâmetro físico sensível a uma variação de temperatura pode ser usado como um indicador de temperatura. Contudo, conforme Jaque D. e Vetrone F. [1], e considerando os casos mais usuais de sensores ópticos luminescentes, existem alguns parâmetros dos espectros de luminescência que trazem informações relevantes à termometria, como o deslocamento espectral, o formato da banda de emissão, a largura da banda, a polarização, o tempo de vida e a intensidade da fluorescência, como mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Representação dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura na luminescência. Linhas vermelhas correspondem a temperaturas maiores em relação às linhas azuis.



Fonte: Adaptado da Ref. [1]

A temperatura e sua determinação são essenciais em grande parte dos estudos científicos, em aplicações biomédicas, tecnológicas e controle de processos industriais. Diante desta

necessidade, se fez útil o uso de sensores com métodos diferentes de averiguação. Atualmente, os termômetros ópticos luminescentes baseados em nanocristais dopados com íons TRs vêm ganhando visibilidade e interesse em razão de tornar possível o monitoramento da temperatura em micro e nanoescala. É importante salientar que a eficiência do sensor de temperatura, que é medida a partir da sua sensibilidade térmica, varia de sistema para sistema. Obviamente, a magnitude desse efeito depende de quão grande será a variação espectral induzida pela temperatura. Sistemas que mostram notáveis mudanças nas propriedades de luminescência quando submetidos a pequenas variações na temperatura são classificados como excelentes sensores térmicos, pois são dotados de grande sensibilidade térmica.

Nos últimos anos, um grande número de termômetros ópticos luminescentes, vem sendo propostos pela comunidade científica com capacidade de medir, com precisão, a temperatura de dispositivos nano-eletrônicos, sistemas óptico-fluídos, no interior de células [30] e em pequenos animais [31], que incluem entre outras as nanopartículas metálicas (de ouro ou prata) [32,33], nanocristais semicondutores (Quantum Dots - QDs) [34,35], materiais dopados com íons lantanídeos [31,36–38], etc. Dentre todos os materiais luminescentes capazes de medir a temperatura com alta resolução espacial, os materiais dopados com íons lantanídeos têm recebido bastante destaque. Entre as principais vantagens estão a sua superior estabilidade física e química, linhas luminescentes estreitas e baixa toxicidade.

O uso de materiais dopadas com íons lantanídeos como termômetros ópticos luminescentes foi proposto primeiramente, no início da última década, por Wang e colaboradores [39], com seus estudos sobre termometria baseada em vários tipos de partículas luminescentes conhecidas naquela época, que incluíam: pontos quânticos (QDs) semicondutores de Telureto de Cádmio (CdTe), de Sufeto de Zinco (ZnS) dopados com Mn²⁺ e co-dopadas com Mn²⁺/Eu³⁺ e BaFBr:Eu³⁺. Nesse último trabalho foi observado que as NPs de BaFBr:Eu³⁺ apresentavam uma banda de emissão em torno de 388 nm (correspondente a transição 4f⁶5d¹→4f⁷ (8S_{7/2}), e que a intensidade do pico de emissão variava de forma linear e reversível com a temperatura no intervalo de 30-150 °C. Essa dependência reversível com a temperatura é considerada de grande importância e com potencial aplicação em sensoriamento térmico, uma vez que a alta estabilidade e reprodutividade seria essencial para monitorar os mais diversos parâmetros variáveis em organismos biológicos, uma vez que um grande número

de processos bioquímicos de alta importância no nível celular (expressão gênica, processos metabólicos, divisão celular, etc) são acompanhados por mudanças de temperatura [39].

O interesse em termômetros ópticos luminescentes baseados na dependência com a temperatura das emissões de materiais dopadas com íons lantanídeos tem crescido de forma significativa na última década [1]. O uso de termômetros ópticos luminescentes baseados na forma da banda, em que a razão da intensidade de duas bandas de emissão, (ou seja, a razão de intensidade de fluorescência - RIF) é utilizada para explorar a variação induzida termicamente, é uma forma adequada para superar as desvantagens de técnicas que dependem exclusivamente de uma banda de intensidade de emissão. Buscando proporções de intensidade altamente confiáveis, a técnica RIF fornece uma ferramenta alternativa atrativa. Esta técnica é baseada na relação de intensidade entre dois níveis de energia muito espaçados que são acoplados termicamente ou não. Geralmente, o intervalo de energia entre os dois níveis deve ser pequeno, menor do que $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, de modo a permitir o acoplamento térmico. A população da razão de dois níveis termicamente acoplados é então descrita pela distribuição de Boltzmann. Sob tais condições, a RIF pode ser definido pela Equação 3.1.

$$RIF = \Delta = \frac{I_1}{I_2} = B e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)}. \quad (3.1)$$

Onde ΔE é o gap de energia entre os níveis emissores vizinhos I_1 (nível superior) e I_2 (nível inferior), T é a temperatura dada em Kelvin, k_B é a constante de Boltzmann, B é uma constante que depende do sistema experimental e dos parâmetros espectroscópicos intrínsecos do par dopante/hospedeiro (Equação 3.2):

$$B = \frac{c_1(\nu) \cdot A_1 g_1 h \cdot \nu_1}{c_2(\nu) \cdot A_2 g_2 h \cdot \nu_2}. \quad (3.2)$$

Onde h é a constante de Planck, $A_{1,2}$ é a taxa de emissão espontânea do nível, $g_{1,2}$ sua degeneração e $c_{1,2}(\nu)$ é a resposta do sistema de detecção na frequência de emissão $\nu_{1,2}$. ΔE e B

podem ser obtidos a partir de um ajuste linear entre o $\ln(\Delta)$ é o inverso da temperatura relacionada, $1/T$ (Equação 3.3).

$$B \ln(\Delta) = \ln(B) - \frac{\Delta E}{\kappa_{\beta} T}. \quad (3.3)$$

Os estados emissores no verde $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ do íon de Er^{3+} estão entre os níveis de energia mais amplamente explorados para termometria luminescente com base na RIF com lantanídeos, pois são separados por um gap de energia que, dependendo da matriz hospedeira [40–43], varia de 350 a 900 cm^{-1} . Porém, em alguns casos é ainda possível definir uma razão entre as intensidades associadas com um único nível emissor, com dois subníveis Starks bem separados [43,44] Onde os valores do gap de energia entre os subníveis Starks são geralmente bem menores do que os convencionais (da ordem de 100 cm^{-1}). Mais recentemente, a técnica RIF tem sido utilizada nos casos onde os níveis não são termicamente acoplados, pois para isso basta que a RIF dos níveis apresente dependência com a temperatura, seja ela linear, exponencial ou polinomial [45–47].

Para descrever o desempenho e adequação de um material de sonda como sensor de temperatura óptico, é necessário introduzir uma medida para expressar até que ponto um parâmetro termicamente sensível muda com a flutuação de temperatura, que é a sensibilidade térmica, S . Neste contexto, a técnica RIF é uma ferramenta adequada para determinar a sensibilidade térmica e pode ser obtida pela Equação 3.4 [48]:

$$S = \frac{\partial \Delta}{\partial T} = \Delta \left(\frac{\Delta E}{\kappa_{\beta} T^2} \right). \quad (3.4)$$

Onde $RIF = I_1/I_2$ é determinado pela integração dos picos de emissão e $\Delta E / \kappa_{\beta}$ é dado por uma distribuição de Boltzmann.

E a sensibilidade térmica relativa, S_r , que é um parâmetro para melhor comparação, ou seja, esse apresenta a vantagem crítica de ser independente da natureza do termômetro, ou

seja, se mecânico, elétrico, óptico, etc., permitindo comparação direta entre amostras diferentes, uma ferramenta poderosa quando técnicas diferentes são consideradas. Esse é definido como:

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \Delta} = \frac{\Delta E}{\kappa_\beta T^2}. \quad (3.5)$$

Outro parâmetro de importância é a incerteza na leitura da temperatura ou resolução de temperatura δT . Essa é a menor variação de temperatura que pode ser detectada em uma determinada medida e é dada por [49,50]:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \left| \frac{\delta \Delta}{\Delta} \right|. \quad (3.6)$$

4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Durante o processo de análise de um determinado material, fazemos uso de algumas técnicas para caracterizá-lo, e assim entender sobre sua estrutura, morfologia e/ou comportamento espectroscópico ao sofrer uma incidência de radiação eletromagnética. Neste capítulo discorreremos sobre as técnicas as quais utilizamos para caracterizar as amostras de NaTiO, sendo elas: Difração de Raio-x; Espectroscopia Raman; Luminescência e Tempo de vida.

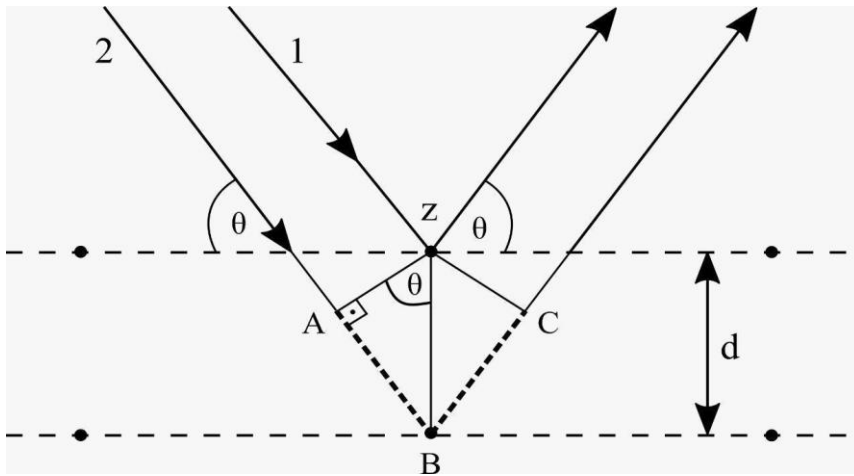
4.1 Difração de Raio-X

Essa técnica revela grandes informações sobre a estrutura interna das amostras, abordando a estrutura cristalina dos materiais, e possibilitando a identificação das fases presentes na amostra, além disso, através da Difração de Raio-X (DRX) podemos aferir o tamanho dos constituintes que formam tal estrutura [51]. Os efeitos da difração de raio-x são observados quando a radiação colide com as estruturas, ou seja, quando incidimos radiação ionizante de raio-x sobre as amostras obtemos os difratogramas e assim podemos analisar determinado material.

Quando estruturas cristalinas e moleculares são expostas a raio-x, acontecem fenômenos como interferências construtiva e destrutiva, isso porque a difração de raio-x acontece em condições que satisfaçam a lei de Bragg, está lei tem como fundamento uma equação que faz relação entre o ângulo da radiação incidida, bem como seu comprimento de onda, e a distância entre os planos dos átomos no cristal.

Na figura 4.1 temos a representação da lei de Bragg para difração de raios x, em que dois feixes são refletidos pelos planos atômicos adjacentes do cristal. O feixe 2 percorre uma distância ABC a mais, quando comparado ao feixe 1, devendo ser igual a um número inteiro (n) de comprimento de onda do feixe (λ).

Figura 4.1 – Derivação da lei de Bragg para difração de raios x.



Fonte: Autora, 2022.

Quando recombinaos estes feixes temos o efeito da difração com regiões nas quais têm interferências, isso devido à diferença de caminho óptico entre eles. O ângulo de incidência, a distância perpendicular entre os pares dos planos adjacentes, o espaçamento d e a distância AB , estão relacionados da seguinte forma:

$$\begin{aligned} AB &= BC = d \cdot \text{sen}(\theta). \\ ABC &= AB + BC = 2d \cdot \text{sen}(\theta). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Como a distância $ABC = n\lambda$, a equação de Bragg é dada por:

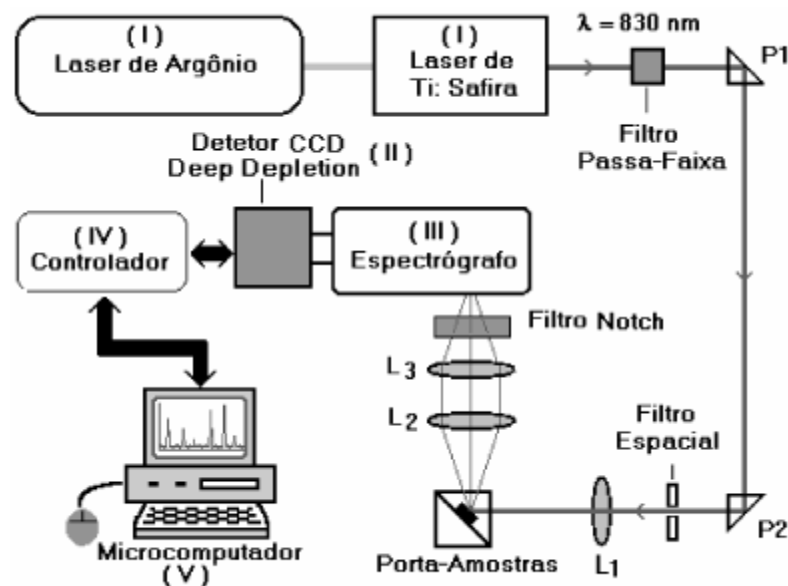
$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta). \quad (4.2)$$

Quando satisfeita, os feixes refletidos estão em fase ocasionando numa interferência construtiva, logo, os picos de difração são formados. A partir dos picos de difração que correspondem a valores de 2θ , é possível encontrar a fase do material trabalhado através de comparações do resultado com a literatura.

4.2 Espectroscopia Raman

A técnica óptica de espectroscopia Raman torna possível que, em poucos segundos, possamos obter informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico, o que permite sua identificação [52]. Quando uma onda eletromagnética atinge uma superfície de um meio, parte da luz é refletida e parte é transmitida para dentro do material. Grande parte da radiação espalhada apresenta a mesma frequência da luz incidente, porém uma pequena parte da luz espalhada é composta de comprimentos de onda diferentes da onda incidente. A luz que segue com a mesma frequência não oferece nenhuma informação significativa sobre a natureza do meio estudado (espalhamento Rayleigh), contudo, o feixe de luz com frequência diferente sustenta informações relevantes sobre a natureza do material, sendo este o espalhamento Raman [53].

Figura 4.2 – Diagrama de blocos ilustrando o sistema de espectroscopia Raman de bancada.



Fonte: SOUZA, 2003[54].

Ao incidirmos o laser numa amostra, o mesmo é espalhado de forma elástica e inelástica, o sinal de Raman é obtido do espalhamento inelástico da luz. Em relação a frequência do espalhamento Raman, ela pode ser maior (Stokes) e menor (anti-Stokes), que são resultantes da perturbação que os modos vibracionais provocam na frequência de oscilação do laser.

O sinal de Raman nos fornece dados da energia de fônons do material, ou seja, uma medida das energias dos modos normais de oscilação do meio, que dependem das interações dos átomos que o compõe. Desse modo, teremos uma mudança no espectro vibracional de determinado material quando ocorrerem alterações na composição e na estrutura. Na Figura 4.2 é apresentado um esquema de blocos retratando um sistema de espectroscopia Raman convencional.

4.3 Luminescência

Este fenômeno se trata da emissão de luz na ocasião em que o elétron sai da camada de maior para a de menor energia, liberando energia em forma de luz, ou seja, a luminescência é a emissão de fótons de um sistema a partir de alguma excitação [55]. A tabela 4.1 apresenta que, a depender da excitação, teremos vários tipos de luminescência.

Tabela 4.1 – Tipos de luminescências.

Tipo de Luminescência	Mecanismo de Excitação
<i>Fotoluminescência</i>	<i>Luz</i>
Catodoluminescência	Elétrons
Radioluminescência	Raios-x, α - β ou raios γ
Termoluminescência	Calor
Eletroluminescência	Campo elétrico ou corrente
Triboluminescência	Energia mecânica
Sonoluminescência	Ondas sonoras em líquidos
Quimioluminescência/Bioluminescência	Reações químicas

Dependendo da natureza do estado excitado, a fotoluminescência pode pertencer a duas categorias, sendo elas a fluorescência e fosforescência. Normalmente, as taxas de emissão de

fluorescência são da ordem de 10^8 a 10^3 s^{-1} o que se refere a tempos de vida de alguns nanossegundos a milissegundos. Já na fosforescência as transições para estados de menores energias, incluindo o fundamental, são proibidas de modo que as taxas de emissão são lentas, 10^3 - 10 s^{-1} , assim os tempos de vida são de milissegundos a segundos.

Isso acontece porque nos casos de fluorescência, temos estados excitados do tipo singleto, quando o elétron no orbital excitado não muda a orientação com relação ao segundo elétron no orbital do estado fundamental, assim é possível o retorno ao estado fundamental por spin pela emissão de fótons, entretanto na fosforescência temos o estado excitado do tipo tripleto, onde o elétron do orbital no estado excitado tem a mesma orientação de spin do elétron do estados fundamental, proibindo as transições para o estado fundamental.

4.4 Tempo de Vida

O tempo de vida é o tempo que o sistema demora para retornar ao estado fundamental, isto é, o tempo de qualquer transição a partir de um determinado estado, por exemplo, $D_0 \rightarrow F_2$ do íon európio. Através dessa técnica é possível mensurar o tempo de decaimento com base na intensidade de luminescência em função do tempo de corte da excitação. O esquema para fazer a medida do tempo de vida é o mesmo da fotoluminescência, contudo, enfatiza-se um equipamento que atua barrando o feixe que incide na amostra de forma periódica (chopper); ele é configurado em uma frequência na qual é possível identificar o decaimento radiativo do material [12].

O sinal oscilante que a amostra emite é detectado e a partir disso se registra a intensidade do sinal em função do tempo. Desse modo, são realizados ajustes exponenciais decrescentes, nos quais o coeficiente deste expoente é o inverso do tempo de vida, como mostrado na Equação, onde A é uma constante, t é o tempo e τ é o tempo de relaxação.

$$y = A e^{\frac{-t}{\tau}}. \quad (4.3)$$

É comum que sistemas complexos apresentem múltiplas espécies fluorescentes, e desse modo, o perfil de decaimento da intensidade de fluorescência não pode ser ajustado por uma função exponencial simples, e sim por uma exponencial dupla:

$$y = y_0 + A_1 e^{\tau/\tau_1} + A_2 e^{\tau/\tau_2}, \quad (4.4)$$

onde o eixo y representa a intensidade do sinal e o eixo x representa o tempo, τ_1 e τ_2 são os tempos de decaimento e A_1 e A_2 são as amplitudes do sinal. Nesses casos o tempo de vida efetivo do estado é obtido por meio da seguinte equação:

$$\tau_{ef} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (4.5)$$

5 ESTUDO ESTRUTURAL

Nesta seção iremos apresentar o estudo estrutural das amostras de Titanato de sódio sem dopantes e dopadas com íons de Európio. Foram utilizadas as seguintes concentrações de Eu^{3+} : 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 peso%. Também foram feitos tratamentos térmicos nas amostras em formas de pó com o objetivo de analisar a sua influência nas propriedades luminescentes. Para isto, foram utilizadas as seguintes temperaturas de tratamento térmico: 250 °C, 500 °C, 650 °C e 800 °C, conforme pode ser visto na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Descrição dos grupos de amostras de NaTiO:Eu

GRUPO	Nomenclatura da amostra	Concentração de Eu^{3+}	Tratamento Térmico
GRUPO 1	NaTiO:0Eu	Sem dopante	250 °C
	NaTiO:0Eu		500 °C
	NaTiO:0Eu		650 °C
	NaTiO:0Eu		800 °C
GRUPO 2	NaTiO:0,5Eu	0,5 peso%	250 °C
	NaTiO:0,5Eu		500 °C
	NaTiO:0,5Eu		650 °C
	NaTiO:0,5Eu		800 °C
GRUPO 3	NaTiO:1Eu	1,0 peso%	250 °C
	NaTiO:1Eu		500 °C
	NaTiO:1Eu		650 °C
	NaTiO:1Eu		800 °C
GRUPO 4	NaTiO:5Eu	5,0 peso%	250 °C
	NaTiO:5Eu		500 °C
	NaTiO:5Eu		650 °C
	NaTiO:5Eu		800 °C
GRUPO 5	NaTiO:10Eu	10,0 peso%	250 °C
	NaTiO:10Eu		500 °C
	NaTiO:10Eu		650 °C
	NaTiO:10Eu		800 °C

5.1 Difração de Raio-X

Com o intuito de avaliar as propriedades estruturais das partículas de NaTiO e a influência da concentração e do tratamento térmico sobre estas características, foram realizadas medidas de difração de raios-X (DRX). Utilizamos um difratômetro de raios-X modelo XRD

6000 (Shimadzu). Foi usada uma tensão de 40kV e uma corrente de 30 mA. Os padrões de difração foram obtidos variando o ângulo de varredura de 20° a 80°, com um passo de 0,02° e velocidade angular de 2 graus/min. As fendas utilizadas de divergência e espalhamento foram de 1°, e a de recepção de 0,30 mm. A radiação utilizada foi a de $\text{CuK}\alpha$.

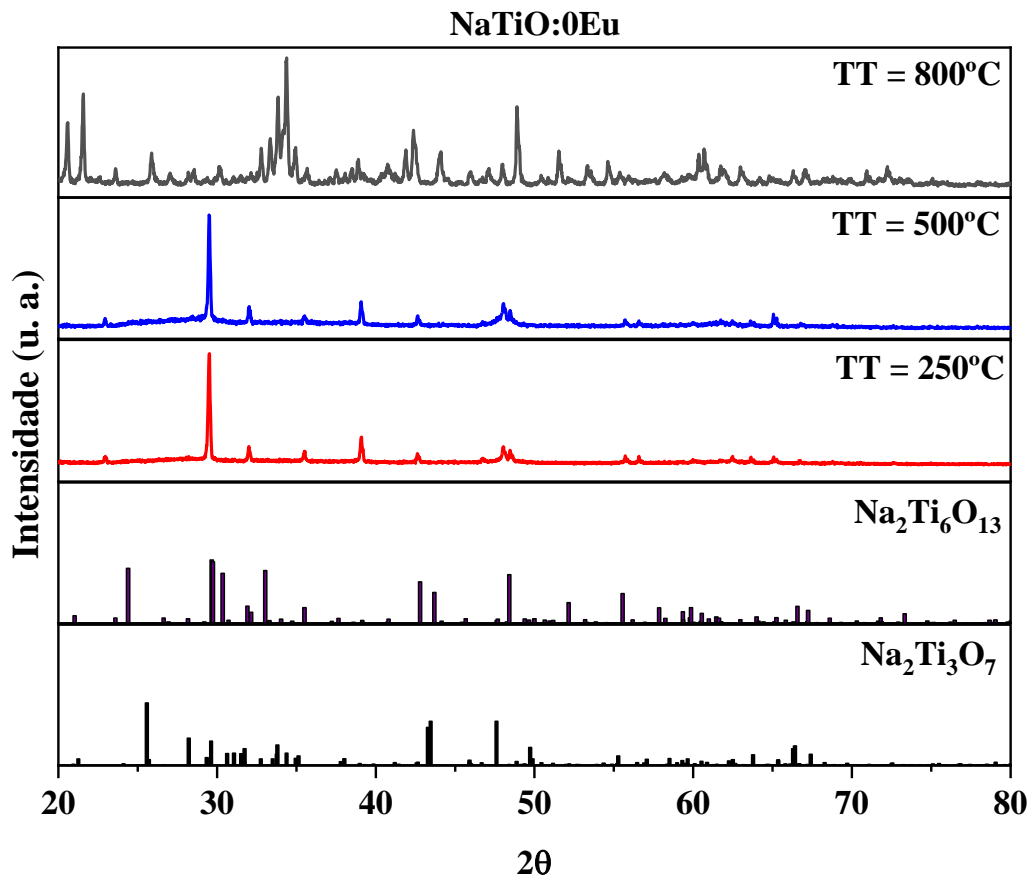
Inicialmente, foi investigado a influência do tratamento térmico (TT) nas modificações estruturais das partículas de NaTiO:0Eu , o resultado se encontra na Figura 5.1. Como pode ser visto nesta figura, em nenhum dos casos foi possível identificar qual era o tipo de fase predominante, pois, vemos que os picos que são vistos não estão de acordo com o padrão cristalográfico referente as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Trititanato de Sódio, JCPDS Card 47-0124) e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Hexatitanato de sódio, JCPDS Card 73-1398). Além disto, vemos que o difratograma associado as partículas NaTiO:0Eu submetidas ao TT em 800 °C é totalmente diferente daqueles referentes as temperaturas de 250 °C e 500 °C. Isto ocorre, provavelmente, porque à medida em que é utilizada uma maior temperatura de tratamento térmico têm-se uma reorganização dos átomos de oxigênio. Como observado, a cristalinidade é bastante elevada para as amostras tratadas termicamente a 250 e 500 °C e exibem picos de difração muitos parecidos ou idênticos, contrário aos da amostra tratada a 800 °C. Essa já é outra estrutura ou fase cristalina ou misturas de fases e os picos de difração reduziram e muito em intensidade.

Nota-se também, a existência de um pico intenso em torno de 30° nas amostras NaTiO:0Eu TT a 250 °C e 500 °C. A existência deste pico não é algo característico das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, e talvez esteja relacionado ao alumínio presente no porta amostra, que é utilizado para colocar as partículas para obtenção dos difratogramas. Ele também pode estar associado ao silício que é usado para calibrar o equipamento.

Foi analisado também a influência do tratamento térmico nas amostras de NaTiO dopadas com Eu^{3+} . Na Figura 5.2 são mostrados os resultados referentes às partículas NaTiO:0,5Eu submetidas a quatro TT: 250 °C, 500 °C, 650 °C e 800 °C. A partir desta figura é possível notar que no TT à 250 °C temos uma fase amorfa, caracterizado pelas bandas largas vistas no difratograma, sendo difícil caracterizar a fase específica desta amostra. Aparentemente, nesta temperatura de TT (250 °C) temos uma mistura da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Trititanato de Sódio) com a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Hexatitanato de sódio). O mesmo ocorre para o TT em 500 °C. Contudo, para este caso, vemos o surgimento de um outro pico em torno de 44°, e uma maior definição referente aos picos em torno de 25°, 30° e 33°. Estes quatros picos

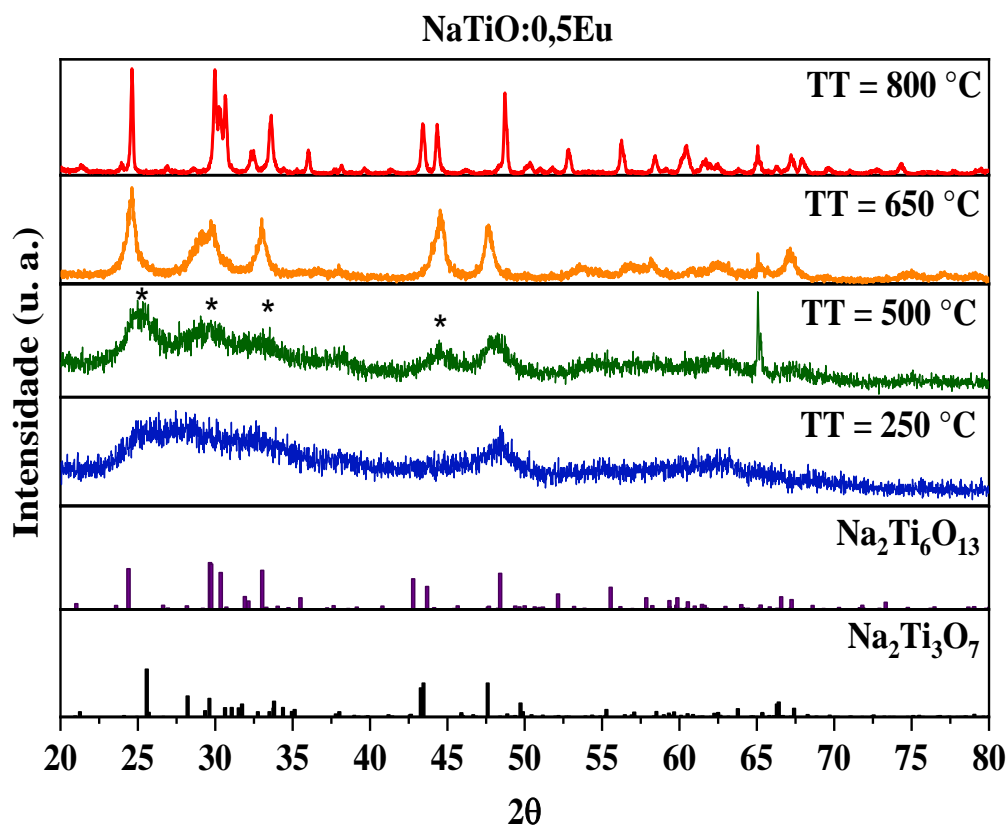
citados estão marcados com um asterisco (*) no difratograma associado ao TT em 500 °C. Assim, a partir desta temperatura de TT parece ocorrer uma predominância da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ com relação a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, de modo que, no TT à 800 °C temos apenas a presença de picos relacionados a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Em resumo, para as amostras de $\text{NaTiO}:0,5\text{Eu}$ o aumento da temperatura do TT faz com que saíamos de uma configuração de fase amorfa, com a mistura das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, para uma fase pura cristalina, caracterizado pelos picos estreitos no difratograma, correspondente a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (para o TT em 800 °C).

Figura 5.1 – Difratogramas de raios-X das amostras de $\text{NaTiO}:0\text{Eu}$ submetidas a três temperaturas de tratamentos térmicos (TT): 250 °C, 500 °C e 800 °C. Também está incluído o padrão cristalográfico referente as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Trititanato de Sódio, JCPDS Card 47-0124) e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Hexatitanato de Sódio, JCPDS Card 73-1398).



Fonte: Autora, 2022.

Figura 5.2 – Difratoogramas de raios-X das amostras de NaTiO:0,5Eu submetidas a quatro temperaturas de tratamentos térmicos (TT): 250 °C, 500 °C, 650 °C e 800 °C. Também está incluído o padrão cristalográfico referente as fases Na₂Ti₃O₇ (Trititanato de Sódio, JCPDS Card 47-0124) e Na₂Ti₆O₁₃ (Hexatitanato de sódio, JCPDS Card 73-1398).

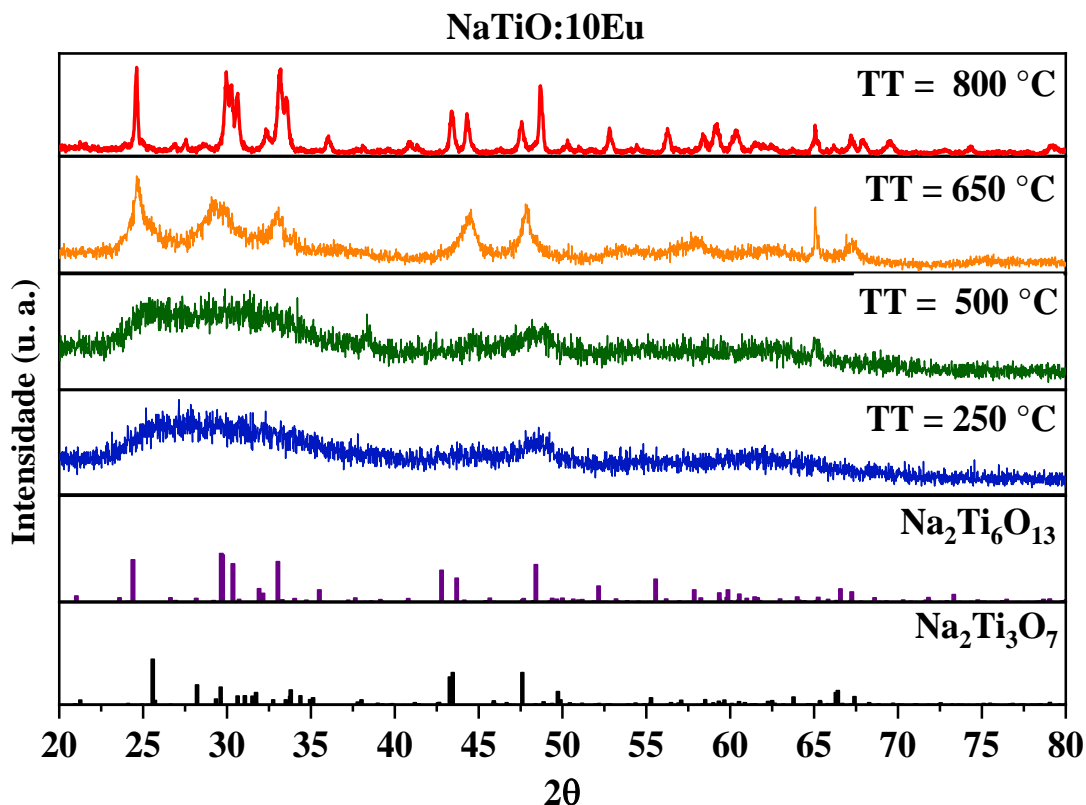


Fonte: Autora, 2022.

O fato de que o aumento da temperatura do tratamento térmico faz com que saíamos de uma configuração de fase amorfa, com uma mistura de fases (Na₂Ti₃O₇ e Na₂Ti₆O₁₃), para uma fase cristalina associada a fase Na₂Ti₆O₁₃, também ocorre para as amostras NaTiO:10Eu, conforme pode ser visto na Figura 5.3. Contudo, podemos observar que na temperatura de TT de 500 °C ainda não vemos de forma muito evidenciada os picos em 25°, 30° e 33° e 44°, que foram observados nas amostras NaTiO:0,5Eu (Figura 5.2) submetidas a esta mesma temperatura de TT (500 °C). Isso indica, portanto, que os íons de Eu³⁺ causam importantes mudanças estruturais nestes tipos de partículas. De forma geral, os metais de TRs criam pontos energéticos e alteram vários parâmetros de rede. Por exemplo, eles podem alterar os planos cristalinos, fazendo com que surjam os picos que são observados na região abaixo de 30° nos difratogramas destas amostras. Isso nos indica que os TRs desempenham um papel central na

formação da fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Isto é reforçado pelo fato de que estes picos característicos não são observados nas amostras $\text{NaTiO}:\text{0Eu}$ (Figura 5.1).

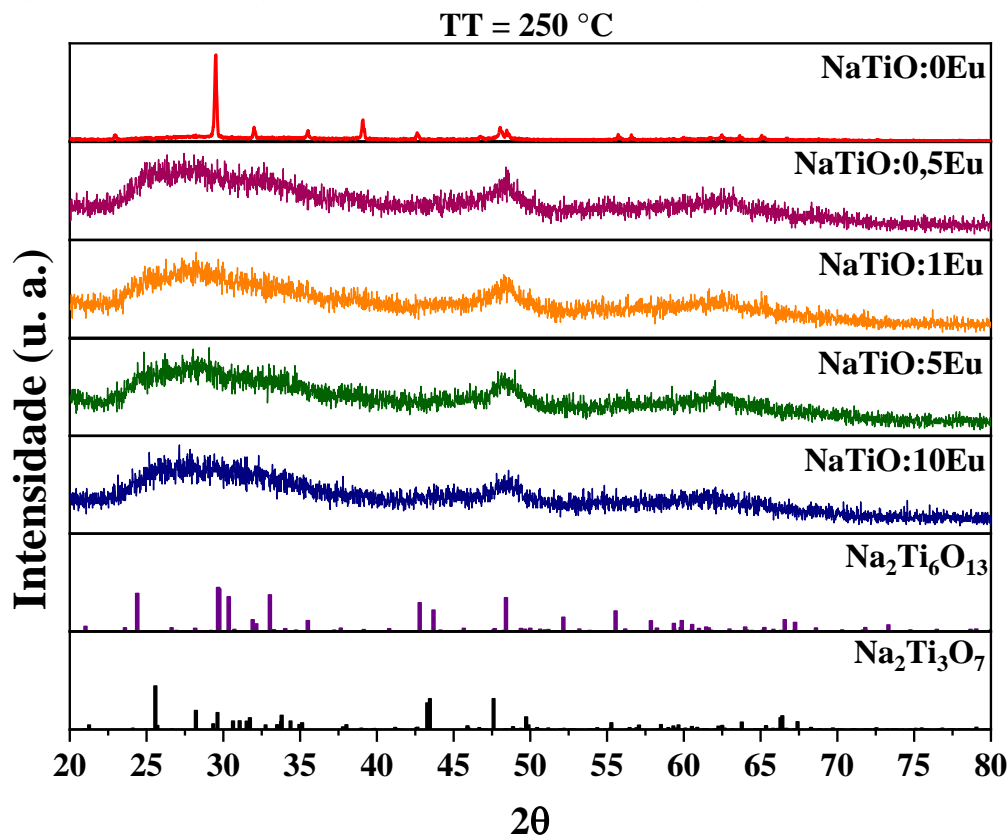
Figura 5.3 - Difratomogramas de raios-X das amostras $\text{NaTiO}:\text{10Eu}$ submetidas a quatro temperaturas de tratamentos térmicos (TT): 250 °C, 500 °C, 650 °C e 800 °C. Também está incluído o padrão cristalográfico referente as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Trititanato de Sódio) e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Hexatitanato de Sódio).



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 5.4 mostra os difratogramas para as amostras $\text{NaTiO}:\text{xEu}$ ($x = 0; 0,5; 1,0; 5,0$ e 10,0 peso%) submetidas a um TT à 250°C. O objetivo foi verificar qual é a influência da dopagem com os íons de Eu^{3+} nas fases destas amostras. Como se pode ver nesta figura, as amostras de NaTiO sem Eu^{3+} ($\text{NaTiO}:\text{0Eu}$) apresentam uma fase cristalina, caracterizada pelos picos estreitos no difratograma. Contudo, a dopagem com os íons de Eu^{3+} faz com que se tenha agora uma fase amorfa, para todas as concentrações de Eu^{3+} que foram utilizadas neste trabalho. Isto ocorre provavelmente devido ao fato de que os íons de Eu^{3+} substituem o titânio e o sódio na formação da estrutura NaTiO , o que faz com que ocorra uma distorção na rede cristalina.

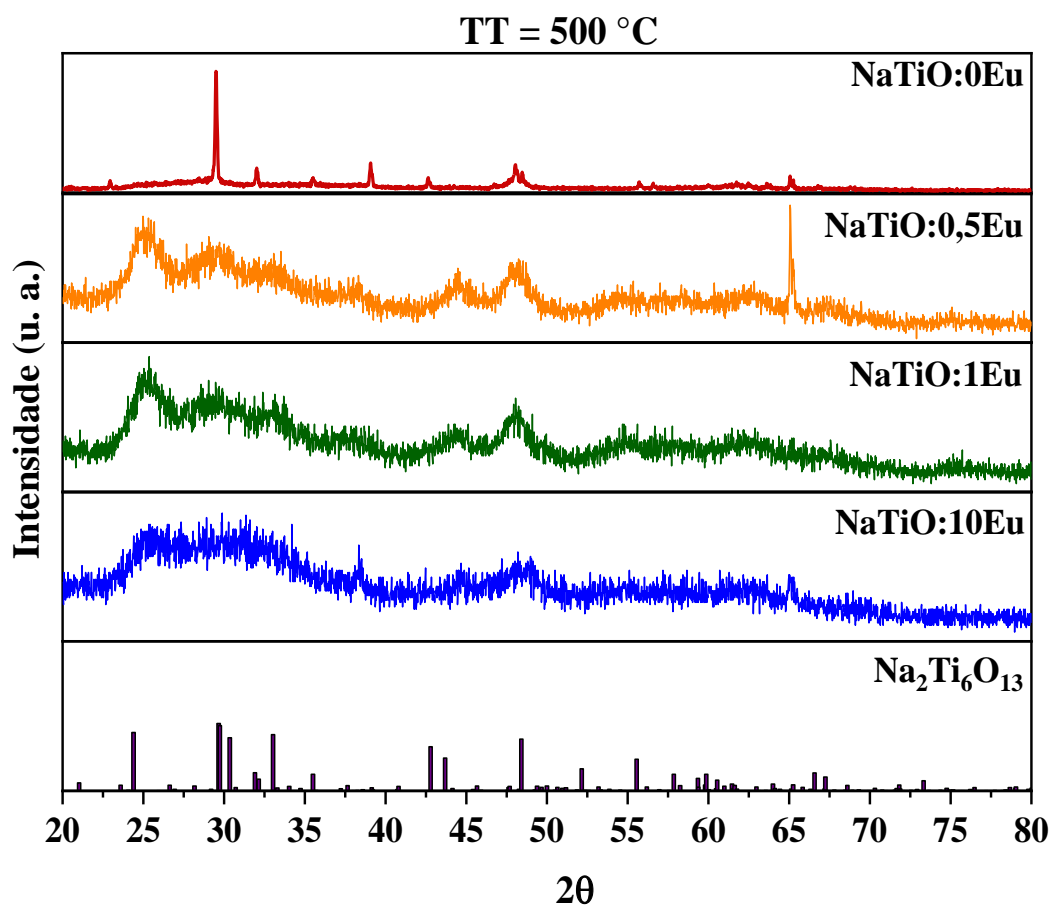
Figura 5.4 – Difratoogramas de raios-X das amostras de NaTiO:*x*Eu (*x* = 0; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 peso%) submetidas a um TT em 250°C. Também está incluído o padrão cristalográfico referente as fases Na₂Ti₃O₇ (Trititanato de Sódio) e Na₂Ti₆O₁₃ (Hexatitanato de Sódio).



Fonte: Autora, 2022.

Com relação a comparação dos difratogramas das amostras NaTiO:*x*Eu (*x* = 0; 0,5; 1,0 e 10,0 mol %) submetidas ao TT a 500 °C, quando observamos os difratogramas na Figura 5.5 vemos que nos picos em torno de 25 °C ocorre um deslocamento e uma diminuição da intensidade. O deslocamento acontece porque os íons de Eu³⁺ entram na rede substituindo o titânio, já a diminuição da intensidade do pico acontece devido ao aumento da concentração do Eu³⁺.

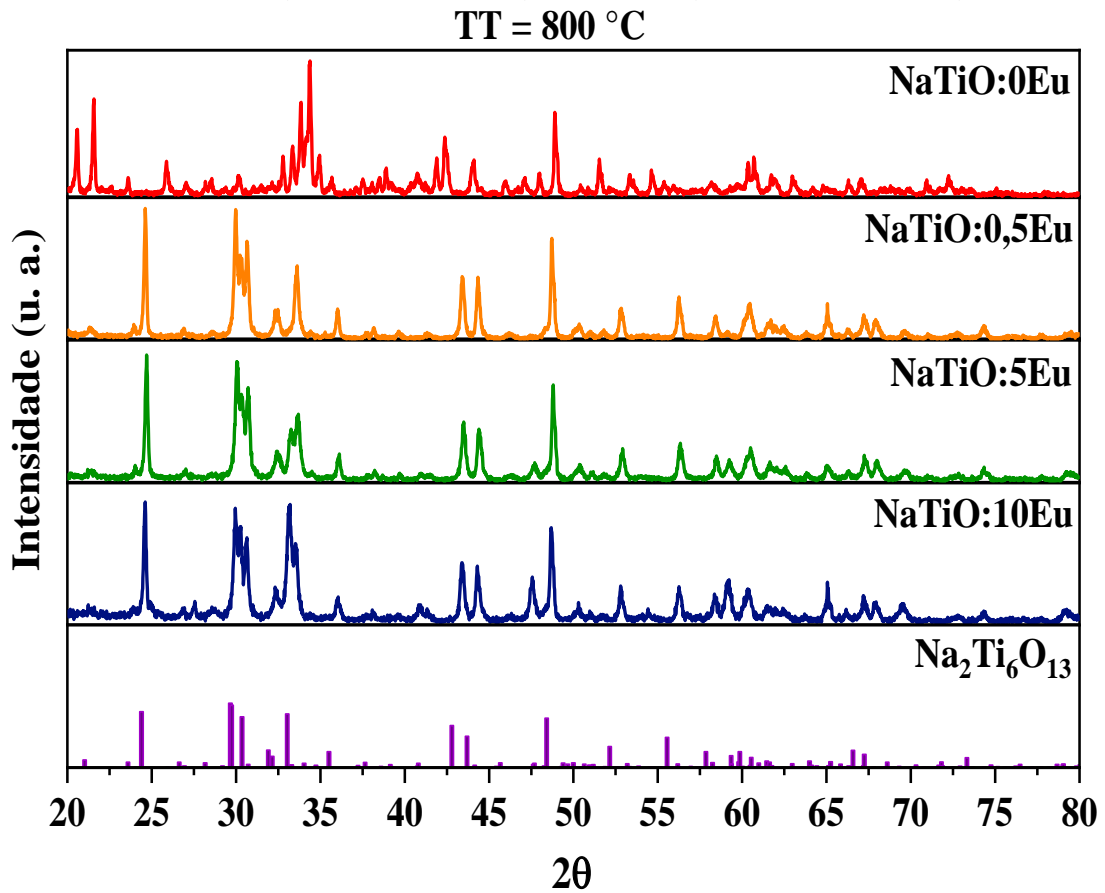
Figura 5.5 – Difratogramas de raios-X das amostras NaTiO: x Eu ($x = 0; 0,5; 1,0$ e $10,0$ peso%) submetidas a um TT em 250°C . Também está incluído o padrão cristalográfico referente a fase Na₂Ti₆O₁₃ (Hexatitanato de Sódio).



Fonte: Autora, 2022

Por fim, na Figura 5.6 foram comparados os difratogramas das amostras NaTiO: x Eu ($x = 0; 0,5; 5,0$ e $10,0$ peso%) submetidas a temperatura de TT de 800°C , que foi a maior temperatura de TT utilizada em nosso trabalho. Neste caso, vemos claramente que em todas elas temos a formação de uma fase cristalina, devido a presença dos picos estreitos nos difratogramas. Especificamente, na amostra NaTiO:0Eu temos uma mistura de fases (que não foram possíveis de serem identificadas). Já no caso das demais amostras, vemos que a fase Na₂Ti₆O₁₃ foi a fase predominante para todas as concentrações de Eu³⁺ aqui analisadas. Assim, a incorporação do Eu³⁺ favoreceu a formação da fase Na₂Ti₆O₁₃.

Figura 5.6 – Difratogramas de raios-X das amostras de NaTiO:*x*Eu (*x* = 0; 0,5; 5,0 e 10,0 mol %) submetidas a uma mesma temperatura de TT (800°C). Também está incluído o padrão cristalográfico referente as fases Na₂Ti₃O₇ (Trititanato de Sódio) e Na₂Ti₆O₁₃ (Hexatitanato de Sódio).

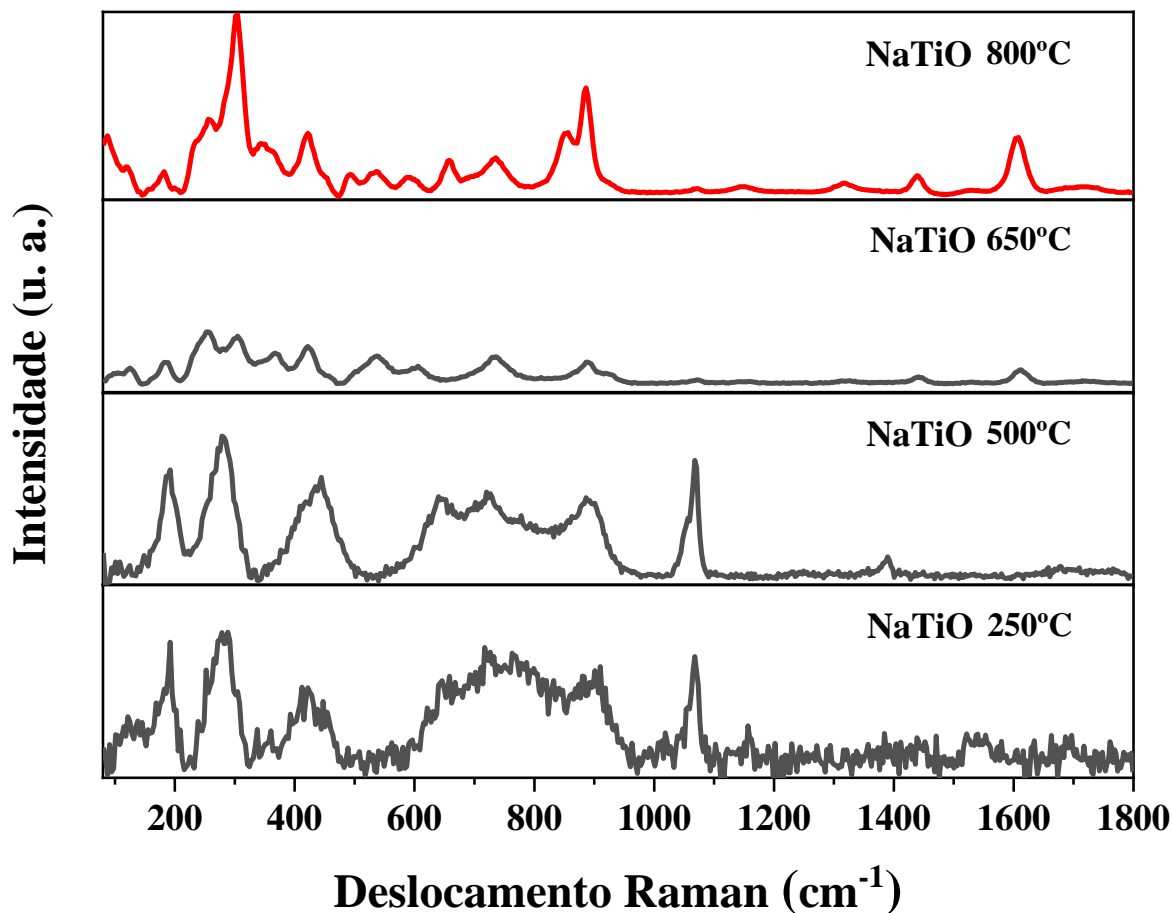


Fonte: Autora, 2022

5.2 Espectroscopia Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos à temperatura ambiente usando um microscópio Raman, LabRAM HR Evolution, HORIBA Jobin Yvon, em uma faixa de 80 a 1800cm⁻¹, equipamento do Laboratório de Nano-fotônica e Imagens do Instituto de Física na Universidade Federal de Alagoas. A Figura 5.7 apresenta o espectro Raman da amostra de NaTiO sem dopante, tratada a 250, 500, 650 e 800°C.

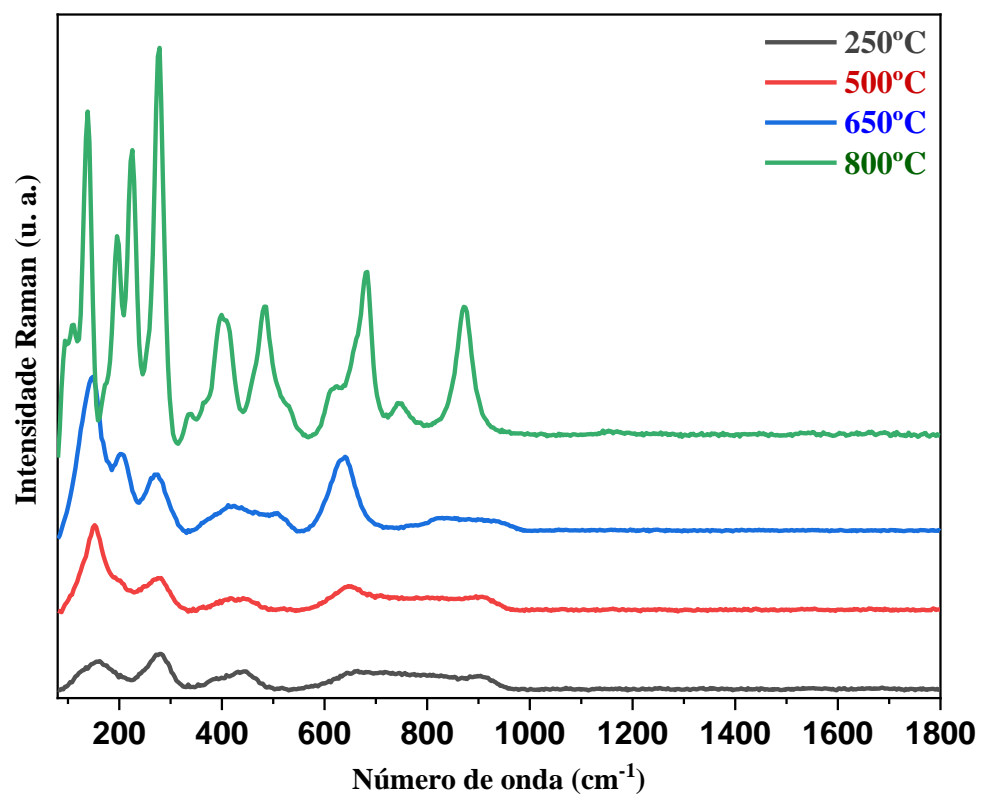
Figura 5.7 – Espectro Raman das amostras NaTiO:0Eu variando o tratamento térmico.



Fonte: Autora, 2022.

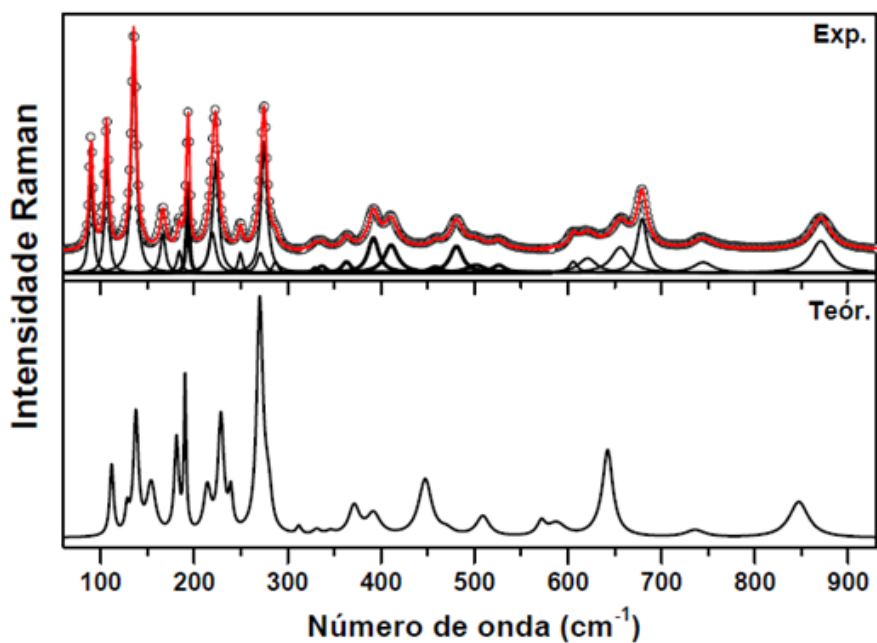
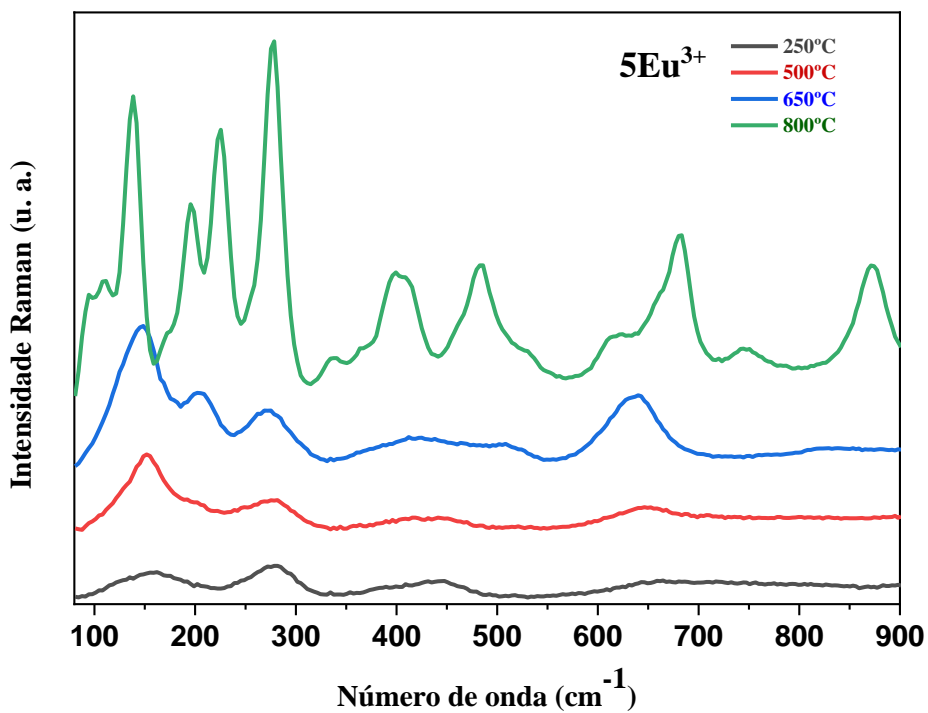
Foi analisado as mudanças causadas pelo TT no espectro Raman das amostras. Aqui apresentamos os espectros Raman da amostra NaTiO:5Eu, para as quatro temperaturas de TT analisadas em nosso trabalho (250 °C, 500 °C, 650 °C e 800 °C) - resultados mostrados na Figura 5.8. A partir desta figura, notamos que o padrão do espectro vai mudando à medida em que a temperatura de TT é elevada. Os espectros Raman associados às três primeiras temperaturas de TT (250 °C, 500 °C e 650 °C) são característicos da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Trititanato de Sódio), já para o TT em 800 °C o espectro Raman é característico da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Hexatitanato de sódio). O espectro da amostra quando sujeita ao TT de 800°C é similar àquele referente a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ presente na literatura [22], como evidenciado na figura 5.9.

Figura 5.8 – Espectros Raman das amostras NaTiO:5Eu submetidas a quatro temperaturas de tratamento térmico (TT): 250 °C, 500 °C, 650 °C e 800 °C.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 5.9 – Espectro Raman das amostras NaTiO:5Eu variando o tratamento térmico comparado ao espectro Raman de amostras de hexatitanato de sódio existente na literatura [22].



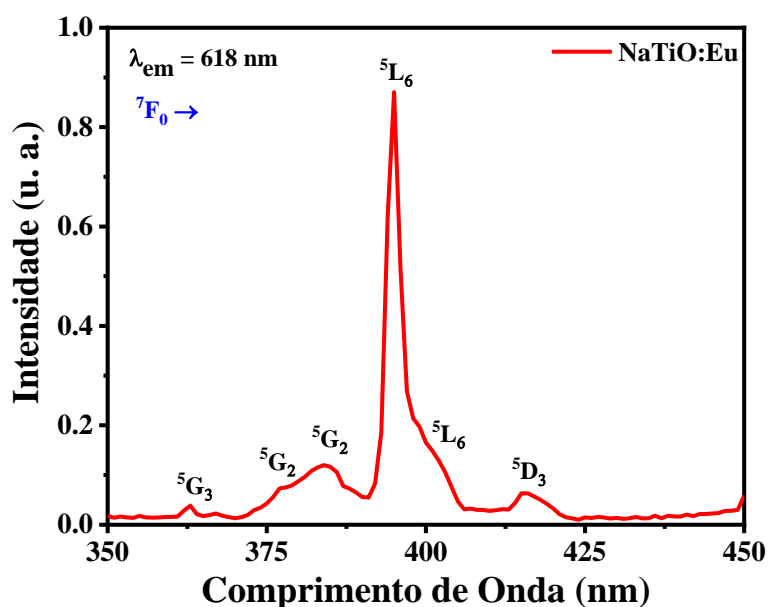
Fonte: Silva [22].

6 CARACTERIZAÇÃO VIA FOTOLUMINESCÊNCIA

Os experimentos de fluorescência foram realizados usando um Fluorômetro NanoLog em forma de T (HORIBA), ou seja, com dois monocromadores de detecção, sob excitação de uma lâmpada de filamento de Xenon de 450 W, acoplada ao Fluorômetro. Para identificar o melhor comprimento de onda a ser utilizado como excitação no estudo, foi realizada uma medida para monitorar a absorção do Eu, em relação a emissão de um comprimento de onda fixo.

Na figura 6.1 temos o resultado dessa medida para a amostra de NaTiO:5Eu^{3+} , obtido em temperatura ambiente, referente à emissão em 618 nm, que está associada à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon de Eu^{3+} . É possível ver nessa figura que o íon de Eu^{3+} , apresenta maiores absorções nos comprimentos de onda de ~ 377 nm (transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$), ~ 384 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$), ~ 395 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) e ~ 400 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) e bandas de absorção menores em torno de 363 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$) e 416 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$). A maior absorção ocorre em 395 nm (maior pico), o que está de acordo com a literatura [26] e, por esta razão, este foi o comprimento de onda adotado como excitação para as medidas de espectroscopia de fotoluminescência.

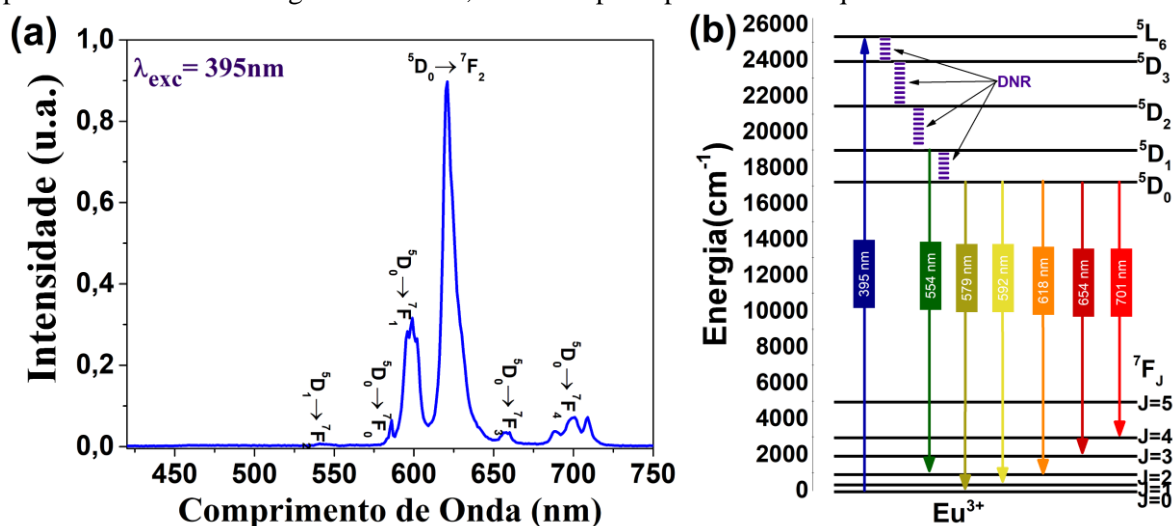
Figura 6.1 – Espectro de excitação da amostra de NaTiO:5Eu na região de 350 a 450 nm, referente à emissão em 618 nm. Amostra tratada termicamente a 500°C.



Fonte: Autora, 2022.

A figura 6.2(a) apresenta o espectro de emissão da amostra de NaTiO:5Eu na região de 420 a 750 nm, quando excitada em 395 nm, onde é possível observar a presença de várias bandas de emissão características do íon de Eu^{3+} , sendo uma na região do verde em 554 nm, duas na região do amarelo-laranja 579 nm e 592 nm, e três na região do vermelho 618 nm, 654 nm e 701 nm relativas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente. Essas transições podem ser melhor observadas na figura 6.2(b), que apresenta o diagrama esquemático do processo de excitação e emissão do Eu^{3+} quando excitado com radiação em 395 nm. Nesse diagrama podemos ver que as emissões ocorrem a partir dos níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$, que são populares devido a ocorrência de decaimentos não radiativos a partir do nível $^5\text{L}_6$.

Figura 6.2 – (a) Espectro de emissão da amostra NaTiO:5Eu, sob excitação em 395 nm e (b) diagrama parcial de níveis de energia do íon Eu^{3+} , com suas principais emissões quando excitado em 395 nm.



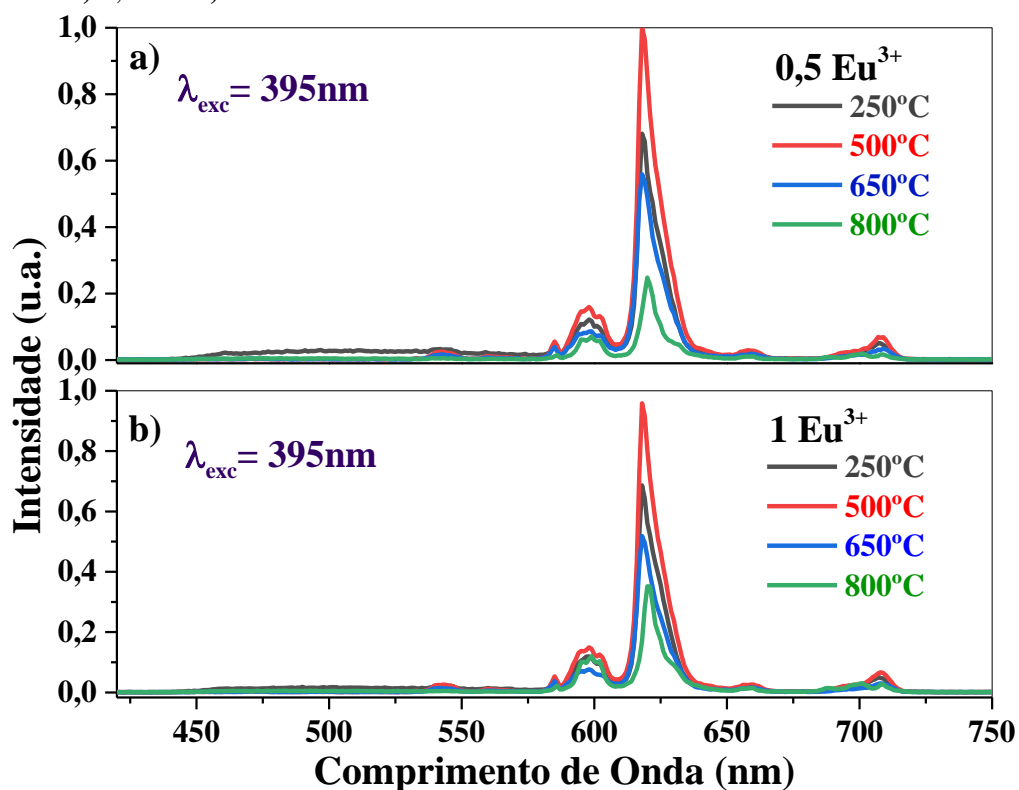
Fonte: Autora, 2022.

6.1 Influência do Tratamento Térmico

Como já mostrado na tabela 5.1, trabalhamos com quatro temperaturas de tratamento térmico, sendo elas: 250°C, 500°C, 650°C e 800°C. As figuras 6.3 e 6.4 mostram os comportamentos das curvas de intensidade de emissão variando com o tratamento térmico, para

diferentes concentrações de Eu^{3+} . Os gráficos possuem um ponto em comum, sendo este que, em quase todas as concentrações, o maior pico de intensidade ocorre para as amostras sob tratamento térmico de 500°C .

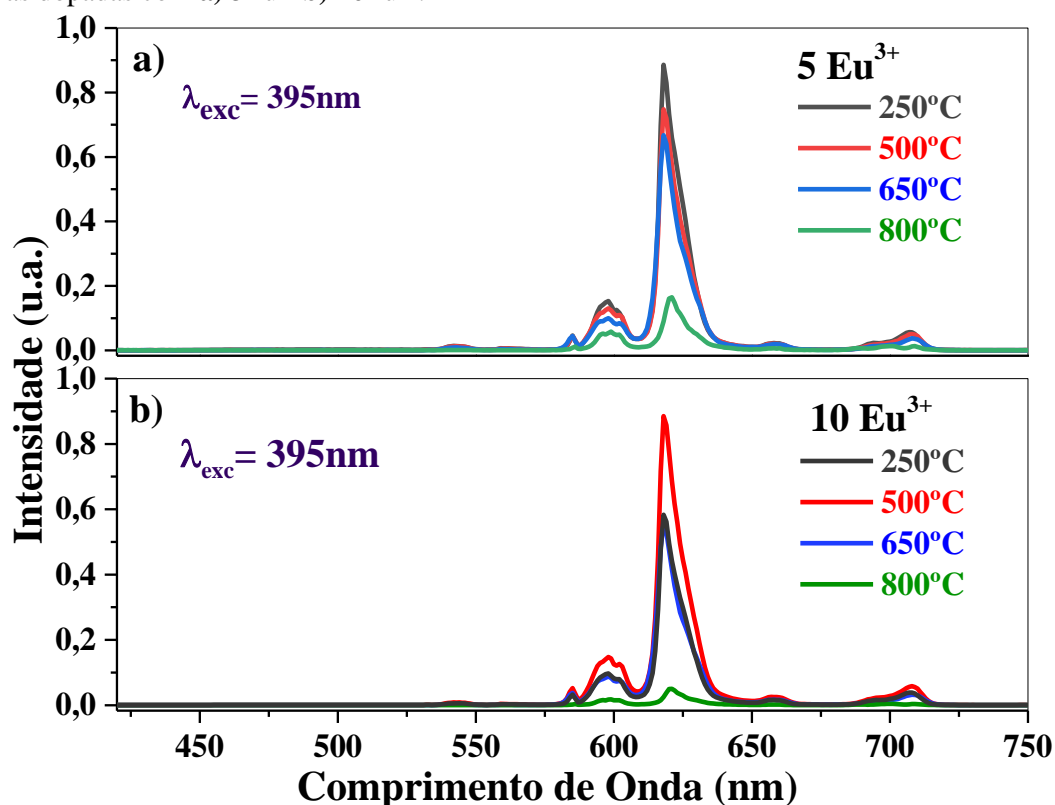
Figura 6.3 – Espectro de luminescência do NaTiO variando o tratamento térmico das amostras dopadas com a) $0,5\text{Eu}^{3+}$ b) 1Eu^{3+} .



Fonte: Autora, 2022.

Diferente das amostras anteriores (Figura 6.3), na concentração de 5Eu^{3+} , com tratamento térmico de 500°C é que se tem o segundo maior pico de intensidade, atrás do pico da amostra tratada a 250°C . Entretanto, quando se trata da concentração 10Eu^{3+} voltamos ao ponto característico anterior, portanto, é visível que o melhor tratamento térmico é por 500°C .

Figura 6.4 – Espectro de luminescência do NaTiO variando a temperatura de tratamento térmico das amostras dopadas com a) 5Eu³⁺ b) 10Eu³⁺.



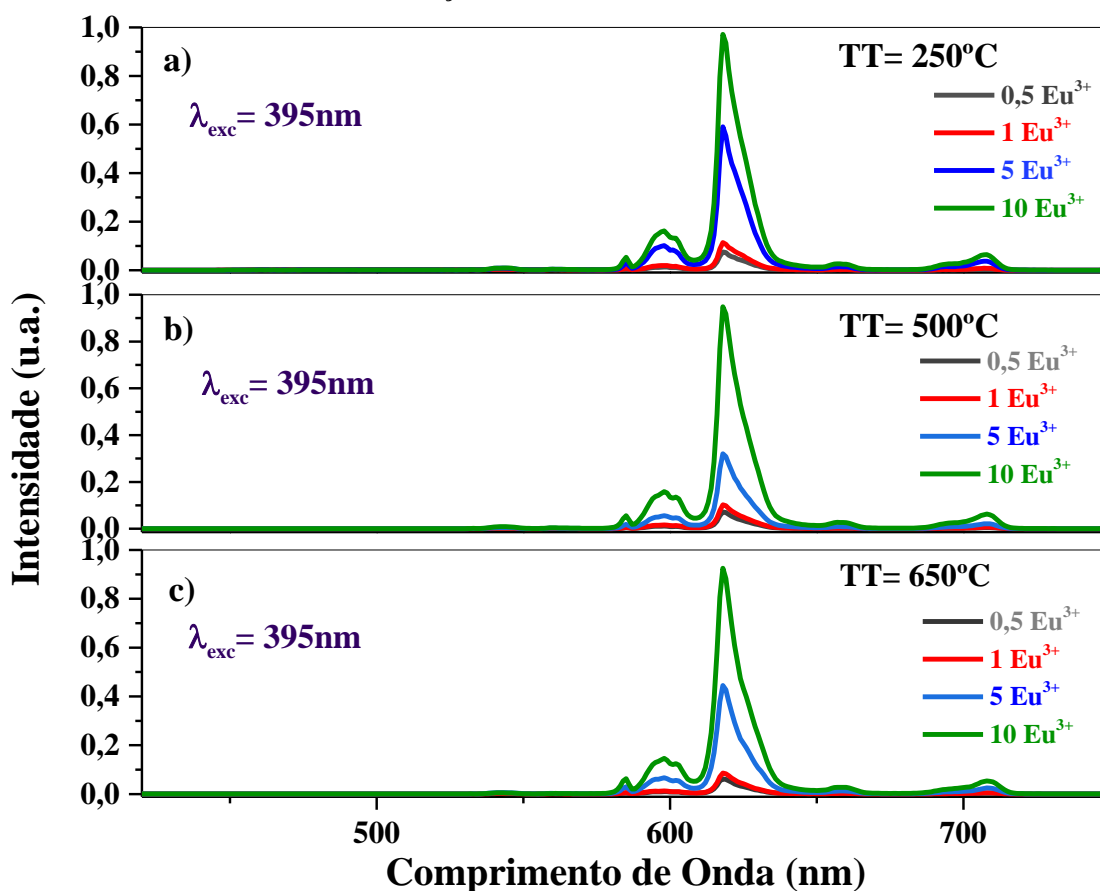
Fonte: Autora, 2022.

6.2 Influência da Concentração

Também já exposto na tabela 5.1, trabalhamos com quatro concentrações diferentes de Eu³⁺, sendo elas 0,5 Eu³⁺, 1 Eu³⁺, 5 Eu³⁺ e 10 Eu³⁺, em peso%. As figuras 6.5 e 6.6 mostram os comportamentos das curvas de intensidade variando com a concentração de Eu³⁺, nos diferentes tratamentos térmicos. Os espectros de emissão das amostras com tratamentos térmicos em 250°C, 500°C e 650°C seguem um padrão, em que as mais dopadas possuem uma maior intensidade, de modo que quanto maior a concentração de Eu³⁺, maior a emissão. Isso é em princípio esperado, pois maior concentração de íons, maior absorção da radiação incidente e assim, maior emissão. O que poderia reduzir a emissão, para os casos de amostras com altas concentrações, seria a presença de *quenching* devido a concentração, ou seja, supressão da luminescência devido à transferência de energia não radiativa entre íons de Eu³⁺ [56–58]. No

entanto, esse efeito ou é muito fraco ou não existe nessas amostras. Deve-se observar que à medida que aumentamos a concentração de Eu^{3+} , saímos da fase trititanato para a fase hexatitanato fazendo com que a luminescência seja afetada. Em outras palavras, com o aumento da concentração ocorreu o aumento da intensidade da luminescência, já nos resultados de DRX o aumento da concentração de Eu^{3+} favoreceu a fase hexatitanato. Portanto, podemos sugerir que essa fase cristalina possibilitou um melhoramento nas propriedades luminescentes dos íons de Eu^{3+} .

Figura 6.5 – Espectro de luminescência das amostras de NaTiO com tratamento térmico em a) 250°C b) 500°C c) 650°C em diversas concentrações de Eu^{3+} .

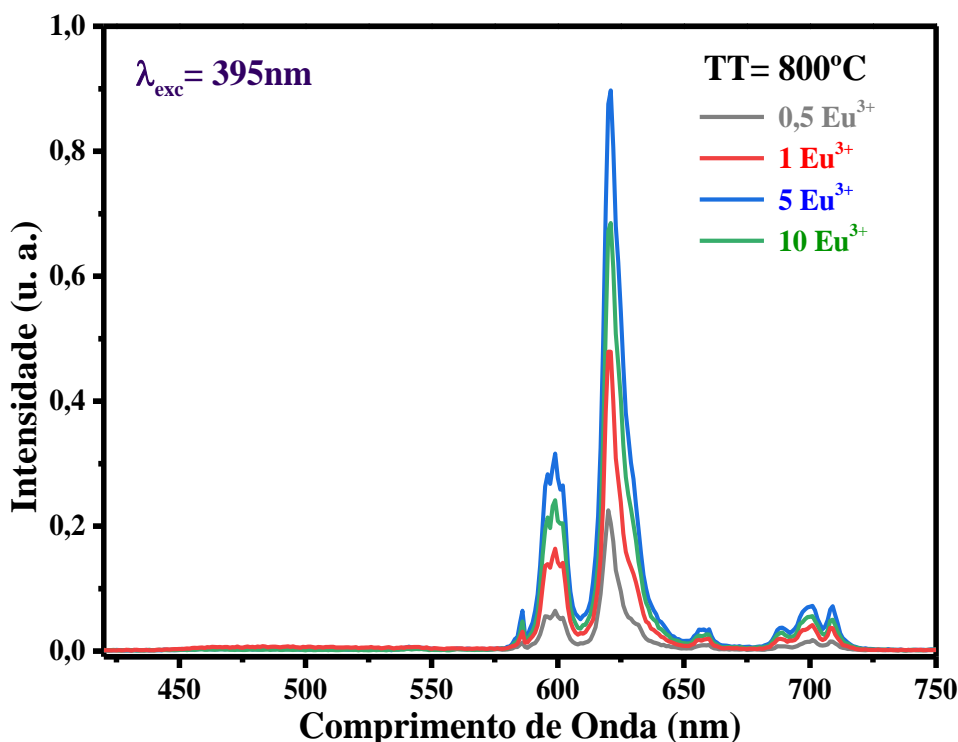


Fonte: Autora, 2022.

Entretanto, no tratamento térmico de 800°C (Figura 6.4) a maior intensidade ocorreu na segunda maior dopagem, 5 peso% de Eu^{3+} , caracterizando um *quenching* de concentração, que se trata de uma diminuição da intensidade de emissão e, assim, podemos entender que a partir

dessa concentração de 5 peso% os processos de transferência de energia entre os íons de Eu^{3+} começam a serem significantes. Vale ressaltar que nos resultados de DRX a fase cristalina predominante foi a do hexatitanato independente da concentração. Assim essa diminuição da intensidade da luminescência pode ser justificada com a proximidade dos íons de Eu^{3+} no retículo cristalino do hexatitanato.

Figura 6.6 – Espectro de luminescência de NaTiO da amostra tratada em 800°C variando a concentração de Eu^{3+} .

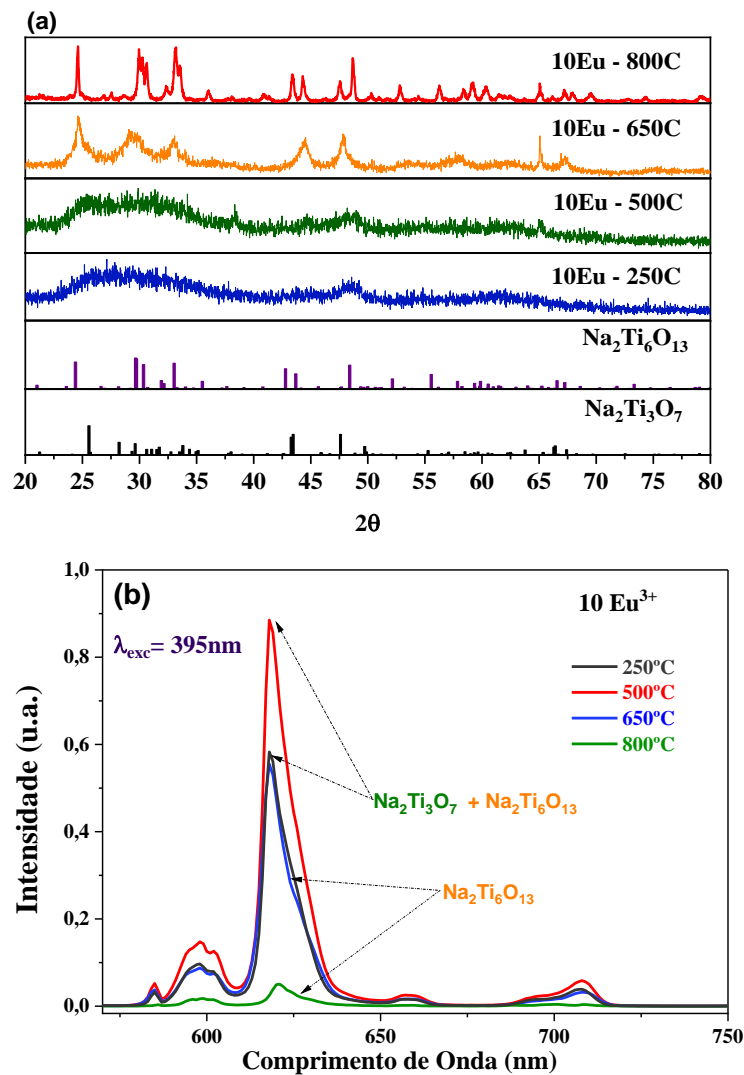


Fonte: Autora, 2022.

Dessa forma, temos que quando relacionamos os resultados de luminescência com os de difração de raio-x dessas amostras, podemos notar que na presença da fase de trititanato a emissão do Eu^{3+} tem maior eficiência em relação as amostras que apresentam apenas a fase de hexatitanato, ou seja, mesmo estando numa menos cristalina a emissão do Eu^{3+} se mostra mais eficiente em relação a fase mais cristalina. Esse comparativo pode ser observado nas figuras 6.7(a) e 6.7(b), onde temos os espectros de luminescência e os difratograma, respectivamente, das amostras dopadas com 10 peso% de Eu^{3+} , para todos os tratamentos térmicos investigados (250°C , 500°C , 650°C e 800°C). Em relação as medidas de luminescência (figura 6.7(a)),

observamos que com o aumento do tratamento térmico a emissão das amostras diminui, e no caso das medidas de DRX (figura 6.7(b)), temos um aumento de intensidade e um estreitamento dos picos, que são indícios do aumento da cristalinidade das amostras, o que confirma as observações feita anteriormente. Contudo esse comparativo não é algo tão direto de se abordar, pois as medidas de luminescência são fortemente afetadas pelo foco, posição da amostra e outros fatores que não são simples de se ter controle na realização das medidas. A amostra em princípio mais indicada é a sob tratamento térmico de 500°C.

Figura 6.7 – (a) Espectro de luminescência e (b) difratogramas do NaTiO dopado com 10Eu³⁺ sob tratamento térmico em diferentes temperaturas.

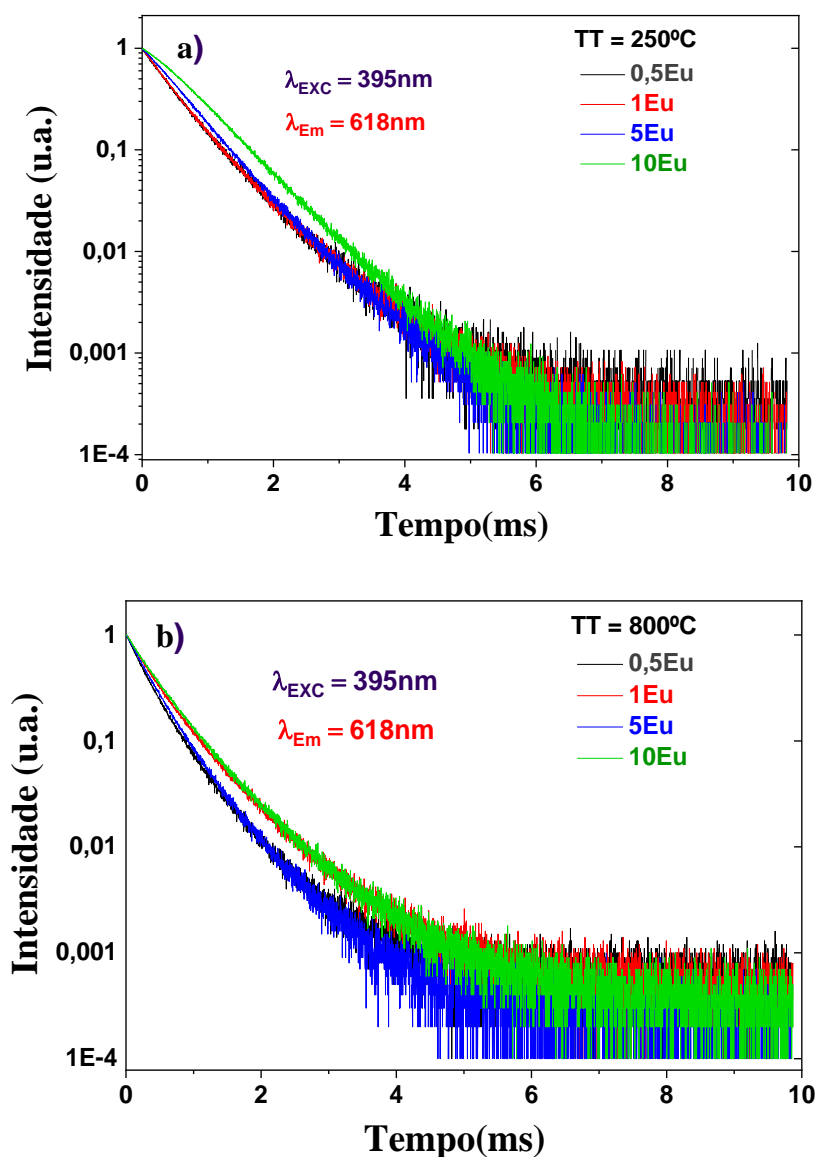


Fonte: Autora, 2022.

6.3 Decaimento da luminescência: Tempo de Vida

A figura 6.8 apresenta os decaimentos do estado excitado 5D_0 observando a transição para o estado 7F_2 (em 618 nm), com excitação de 395 nm. O decaimento do sinal foi ajustado por uma exponencial dupla, cujo formato, $y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + A_2 \cdot \exp(-x/t_2) + y_0$, foi detalhado na seção 4.5. Na figura comparamos os decaimentos para as amostras tratadas termicamente em 250°C, fase trititanato, e em 800°C, fase hexatitanato.

Figura 6.8 – Curvas de decaimentos do estado 5D_0 do Eu^{3+} sob excitação em 395 nm para amostras de NaTiO em várias concentrações de Eu^{3+} e tratadas termicamente em **a)** 250°C e **b)** 800°C.



Fonte: Autora, 2022.

O cálculo do tempo de vida de cada amostra foi realizado usando o método de integração [Equação 6.1] e são tabulados na tabela 6.1. No geral, os tempos de vidas médios ou efetivos das amostras aumentam com a concentração de Eu^{3+} .

$$\tau_{exp} = \frac{\int I \cdot t \cdot dt}{\int I \cdot dt}. \quad (6.1)$$

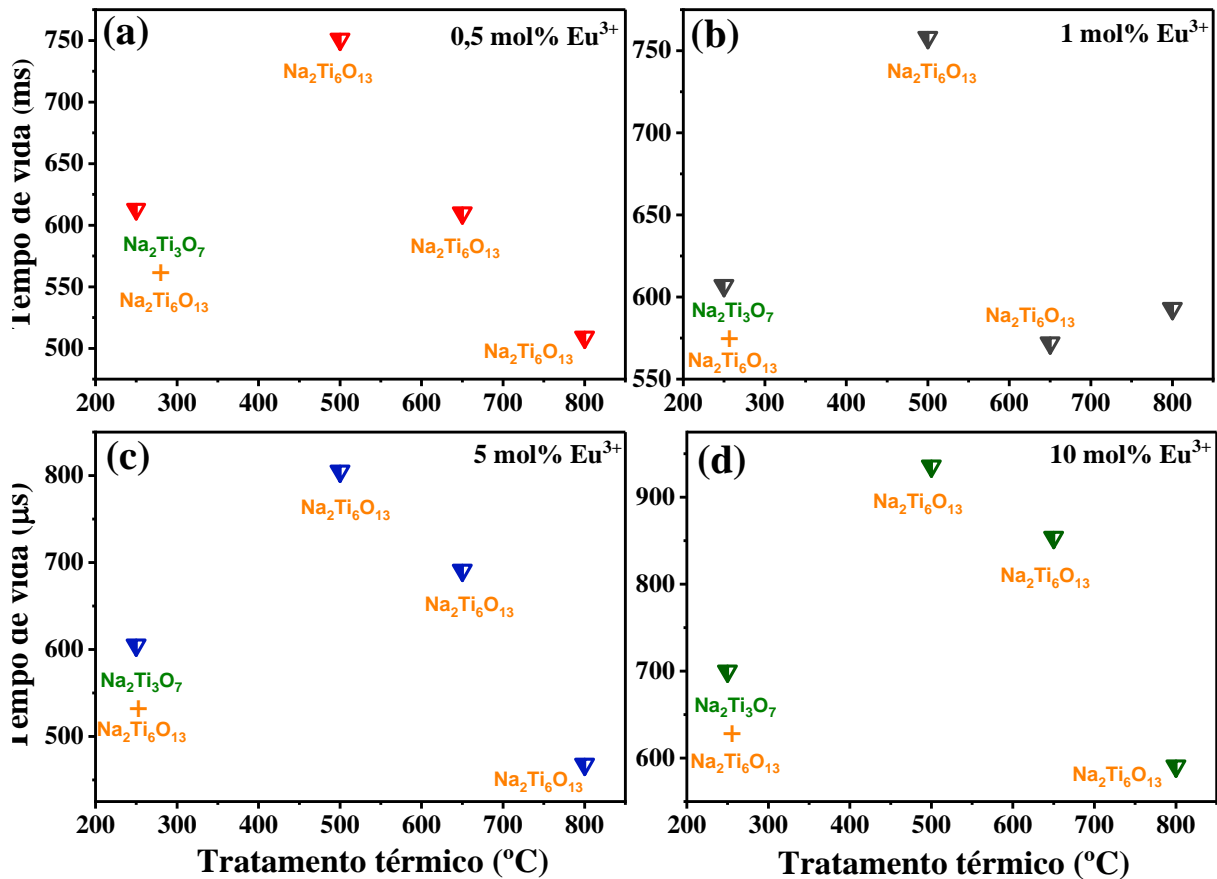
Tabela 6.1 – Tempo de vida efetivo do estado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} das amostras de $\text{NaTiO}:\text{Eu}^{3+}$ para diferentes concentrações de Eu^{3+} e temperaturas de tratamento térmico.

Tratamento térmico	Concentração de Eu^{3+}	Tempo de vida
250°C	0,5	613 ms
	1	607 ms
	5	605 ms
	10	700 ms
500°C	0,5	751 ms
	1	758 ms
	5	805 ms
	10	936 ms
650°C	0,5	610 ms
	1	572 ms
	5	691 ms
	10	854 ms
800°C	0,5	509 ms
	1	593 ms
	5	468 ms
	10	591 ms

Para uma melhor visualização do comportamento do tempo de vida de cada conjunto de concentrações, plotamos os gráficos do tempo de vida das amostras em termos da concentração e tratamento térmico. Na figura 6.9 apresentamos tais resultados, sendo possível notar um padrão comportamental em todas as curvas. De fato, as amostras tratadas termicamente a 500°C

(depois dessa se inicia a fase hexatitanato) apresenta o maior tempo de vida em todos os conjuntos de amostras, ou seja, em todas as temperaturas de tratamento térmico. Isso muito provavelmente significa que nessa temperatura devemos ter uma fase mais organizada ou pura, com menos defeitos, pois a redução do tempo de vida indica perdas. Uma pequena diferença ocorre somente no conjunto de amostras dopados com 1,0 peso% de Eu^{3+} . Por outro lado, o aumento do tempo de vida com a concentração de Eu^{3+} pode ser atribuído a self-trapping, como bem explicado na literatura [59,60].

Figura 6.9 – Tempo de vida do estado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} das amostras de NaTiO variando a temperatura de tratamento térmico para as concentrações de Eu^{3+} de: **a)** 0,5; **b)** 1,0; **c)** 5,0; e **d)** 10 peso%. Excitação em 395 nm e analisando a banda de emissão em 618 nm.

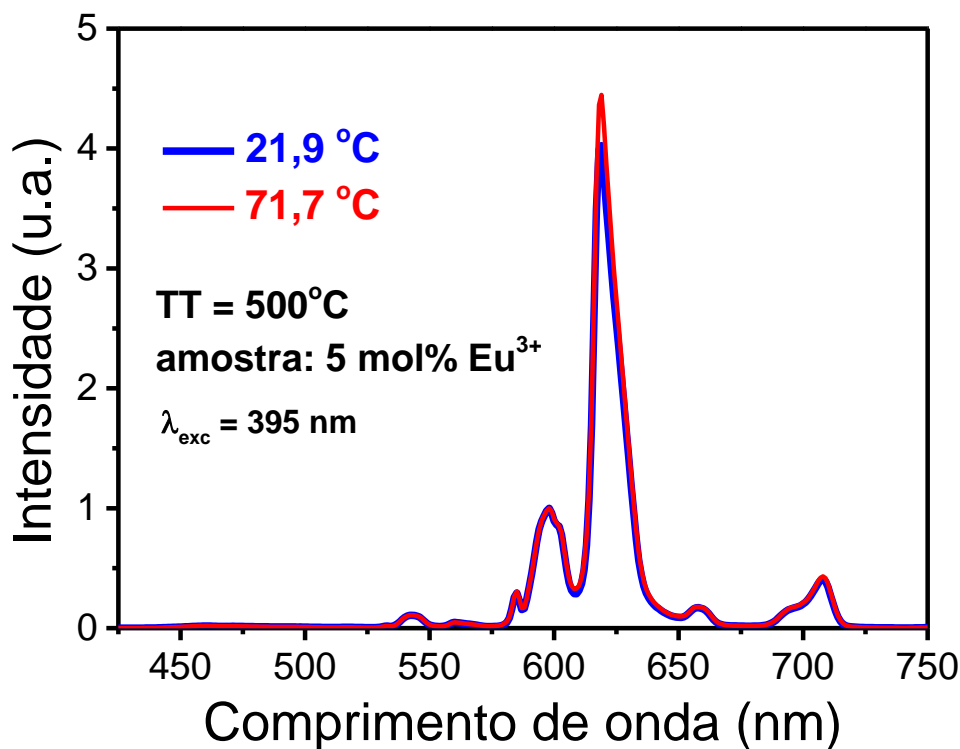


Fonte: Autora, 2022.

6.4 Termometria Óptica

Nessa parte investigaremos as variações espectrais com o aumento da temperatura da amostra (na forma de pó), com o objetivo de buscar fazer um sensor óptico de temperatura, pois o Eu^{3+} tem sido um dos íons bem explorado para tal fim [61–67]. Figura 6.10 mostra dois espectros comparativos de emissão obtidos nas temperaturas de ~ 22 e ~ 72 °C para a nossa melhor amostra em termos de intensidade de emissão (com 5,0 peso% de Eu^{3+} e tratada termicamente a 500°C). Esses espectros foram normalizados na banda em 598 nm. Como é observado, o pico principal de emissão (centrado em 619 nm) mostra-se bastante sensível a temperatura em relação as bandas em 598 e 708 nm. Portanto, podemos explorar as razões dessas emissões com o propósito de fazer um sensor térmico.

Figura 6.10 – Espectros de emissão nas temperaturas de 21,9 e 71,7 °C da amostra dopada com 5,0 peso% de Eu^{3+} e tratada termicamente a 500°C, sob excitação em 395 nm.

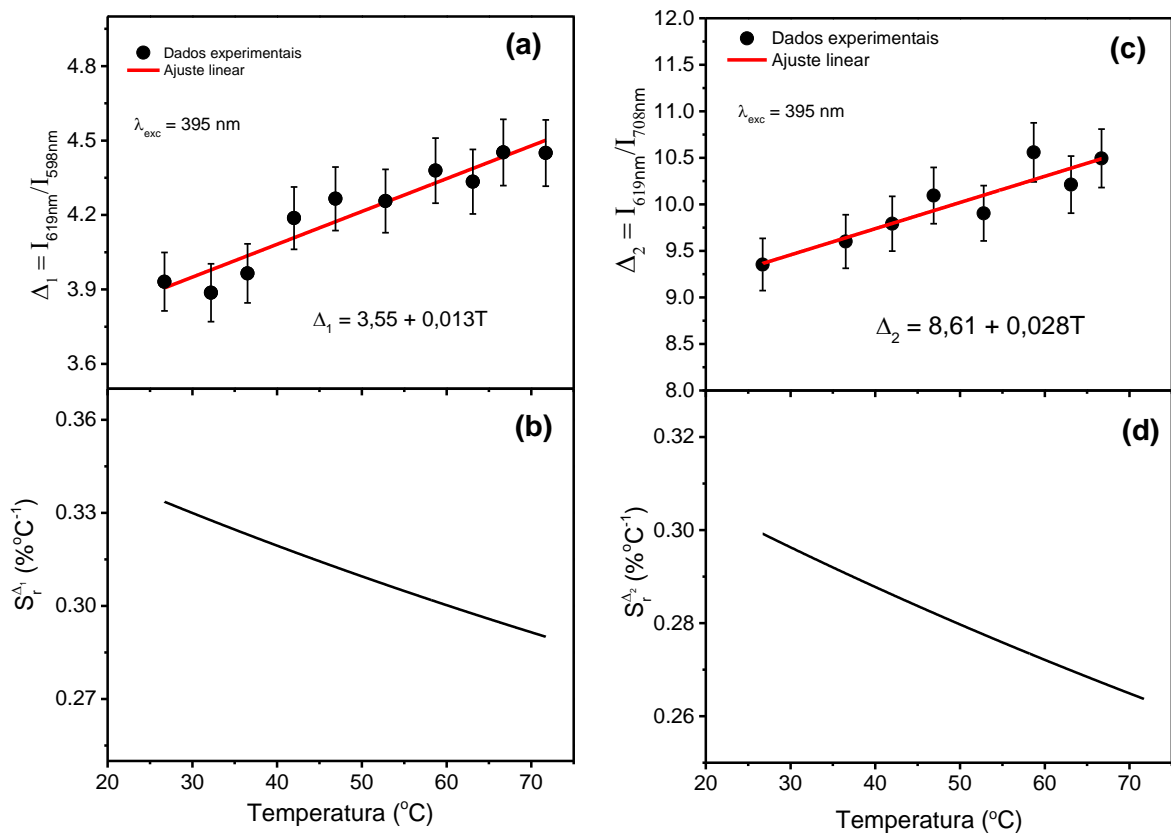


Fonte: Autora, 2022.

A Figura 6.11(a) mostra a RIF das bandas com picos em 619 e 598 nm, a qual chamamos de Δ_1 . Como podemos observar, um comportamento linear foi observado e o resultado do ajuste linear é a equação $\Delta_1 = 3,55 + 0,013T$, da qual foi possível obter a sensibilidade térmica

relativa apresentada na base dessa Figura 6.11(b). O mesmo foi feito usando as bandas de emissão em 619 e 708 nm (Δ_2) e o resultado é apresentado na Figura 6.12(c). Do ajuste linear obtivemos a equação $\Delta_2 = 8,61 + 0,028T$ que resultou na sensibilidade térmica relativa apresentada na Figura 6.11(d). Note que independente de usarmos Δ_1 ou Δ_2 , a sensibilidade térmica relativa praticamente é a mesma e apresenta uma variação muito pequena nessa faixa de temperatura explorada.

Figura 6.11 – Razão de intensidade de fluorescência das bandas emitindo em (a) 619 e 598 nm (Δ_1) e (c) 619 e 708 nm (Δ_2) em função da temperatura para a amostra dopada com 5 peso% de Eu^{3+} e tratada termicamente em 500°C . Sensibilidade térmica relativa em função da temperatura obtida a partir do ajuste linear dos dados de (b) Δ_1 e (d) Δ_2 versus T.



Fonte: Autora, 2022.

As intensidades desses picos, apresentam comportamentos parecidos para a faixa de temperatura estudada, característica que se repete para as demais concentrações de Eu^{3+} , havendo uma limitação em correlacionar os sinais de emissão em função da variação da temperatura. O monitoramento da fluorescência em função da temperatura do estado $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 620 nm e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ em 540 nm foi estudado por Kusama em 1976 onde obteve como resultado baixos valores de sensibilidade e sobreposições de fluorescência [68].

7 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em resumo, apresentamos neste trabalho a caracterização estrutural e luminescente de matrizes hospedeiras à base de óxido de titânio, mais especificamente, trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), dopadas com íons de Eu^{3+} e seu potencial uso como termômetros luminescentes.

Quatro conjuntos de amostras foram preparados com concentrações de Eu^{3+} de 0; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 peso%. Cada conjunto foi submetido a uma temperatura específica de tratamento térmico (TT), exatamente nas temperaturas de 250, 500, 650 e 800 °C.

Como resultado, as amostras não dopadas apresentaram uma mistura de fases que não foram identificadas, em todas as temperaturas de TT que foram submetidas. Já as amostras dopadas com Eu^{3+} , foi obtido que a incorporação do Eu^{3+} favoreceu a formação da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Além disso, foi observado nessas amostras que o aumento da temperatura de TT fez com que elas passassem de uma configuração de fase amorfa, com a mistura das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, para uma fase pura cristalina, correspondente a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ na temperatura de TT de 800 °C.

Com relação as propriedades luminescentes, foi obtido que, de forma geral, para as amostras dopadas com 0,5; 1,0 e 10,0 peso% de Eu^{3+} a maior luminescência foi obtida para o TT à 500 °C. Já no caso da amostra dopada com 5,0 peso% de Eu^{3+} isto ocorreu para a amostra tratada à 250 °C. Para todas as concentrações de Eu^{3+} aqui estudadas a menor luminescência ocorreu para as amostras com TT à 800 °C. Quando foi mantida fixa a temperatura de TT e variada a concentração foi observado que para os TT em 250 °C, 500 °C e 650 °C a maior luminescência foi para a amostra com 10,0 peso% de Eu^{3+} . Contudo, para a temperatura de TT de 800 °C a maior luminescência observada foi na amostra dopada com 5,0 peso% de Eu^{3+} , cuja máxima sensibilidade térmica relativa foi de aproximadamente $0,34\% \text{C}^{-1}$ em 25 °C, o que é um valor comparável a outros materiais luminescentes presentes na literatura. Assim, estas amostras se mostram como potenciais candidatos para termometria luminescente.

Devido ao tempo relativamente curto de fazer essas pesquisas, inclusive causado pelo trancamento dos laboratórios no período da pandemia pelo SARS-CoV-2 (Covid-19), não foi possível fazer uma investigação mais completa da parte de termometria óptica explorando todas as amostras e temperaturas de TT.

Portanto, como trabalhos e perspectivas futuras, devemos fazer um estudo minucioso de termometria óptica em todas as amostras, inclusive para uma faixa maior de temperatura. Também, pretendemos avaliar a biocompatibilidade dessas amostras por meios de ensaios toxicológicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. Jaque and F. Vetrone, "Luminescence nanothermometry," *Nanoscale* **4**(15), 4301 (2012).
2. C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, and L. D. Carlos, "Thermometry at the nanoscale," *Nanoscale* **4**(16), 4799 (2012).
3. L. Labrador-Páez, E. C. Ximendes, P. Rodríguez-Sevilla, D. H. Ortgies, U. Rocha, C. Jacinto, E. Martín Rodríguez, P. Haro-González, and D. Jaque, "Core-shell rare-earth-doped nanostructures in biomedicine," *Nanoscale* **10**(27), 12935–12956 (2018).
4. E. Carrasco, B. del Rosal, F. Sanz-Rodríguez, Á. J. de la Fuente, P. H. Gonzalez, U. Rocha, K. U. Kumar, C. Jacinto, J. G. Solé, and D. Jaque, "Intratatumoral Thermal Reading During Photo-Thermal Therapy by Multifunctional Fluorescent Nanoparticles," *Adv Funct Mater* **25**(4), 615–626 (2015).
5. Y. Shen, H. D. A. Santos, E. C. Ximendes, J. Lifante, A. Sanz-Portilla, L. Monge, N. Fernández, I. Chaves-Coira, C. Jacinto, C. D. S. Brites, L. D. Carlos, A. Benayas, M. C. Iglesias-de la Cruz, and D. Jaque, "Ag₂S Nanoheaters with Multiparameter Sensing for Reliable Thermal Feedback during In Vivo Tumor Therapy," *Adv Funct Mater* **30**(49), 2002730 (2020).
6. M. Xu, X. Zou, Q. Su, W. Yuan, C. Cao, Q. Wang, X. Zhu, W. Feng, and F. Li, "Ratiometric nanothermometer in vivo based on triplet sensitized upconversion," *Nat Commun* **9**(1), 2698 (2018).
7. B. del Rosal, D. Ruiz, I. Chaves-Coira, B. H. Juárez, L. Monge, G. Hong, N. Fernández, and D. Jaque, "In Vivo Contactless Brain Nanothermometry," *Adv Funct Mater* **28**(52), 1806088 (2018).
8. Neil G. Connelly, Ture Damhus, Richard M. Hartshorn, and Alan T. Hutton, "NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY IUPAC Recommendations 2005," (n.d.).
9. W. M. Haynes, David R. Lide, and Thomas J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition* (n.d.).
10. Carlos Jacinto da Silva, "Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica," Universidade de São Paulo, (2006).
11. "<https://www.ecycle.com.br/terras-raras/>," .
12. Filippe de Carvalho Bernardino, "Estudos de Íons de Terras Raras em Matrizes Vítreas para Aplicações em Termometria Óptica," Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2018).

13. Gerhard Heinrich Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (1968).
14. Luiz Fernando dos Santos, "Luminescência no visível e infravermelho próximo em partículas nanoestruturadas de Y₂O₃ dopadas com íons terras raras para aplicação em sistemas biológicos," Universidade de São Paulo - (2019).
15. A. Escudero, C. Carrillo-Carrión, M. v. Zyuzin, S. Ashraf, R. Hartmann, N. O. Núñez, M. Ocaña, and W. J. Parak, "Synthesis and functionalization of monodisperse near-ultraviolet and visible excitable multifunctional Eu³⁺, Bi³⁺:REVO₄ nanophosphors for bioimaging and biosensing applications," *Nanoscale* **8**(24), 12221–12236 (2016).
16. João Marcos Gonçalves, "Síntese e caracterização de nanocristais de LiYF₄ dopados com lantanídeos e suas aplicações na termometria," Universidade de São Paulo (2020).
17. Isabela Marcondelli Iani, "Nanomateriais de Titanato de Sódio: Estrutura, Morfologia e Propriedades Fotocatalíticas," UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" – UNESP Campus de Araraquara (2021).
18. "https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/29708/29708_3.PDF," .
19. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing," *Advanced Materials* **11**(15), 1307–1311 (1999).
20. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir* **14**(12), 3160–3163 (1998).
21. Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, L. Y. Lim, W. Li, J. Deng, D. Gong, Y. Tang, Y. Lai, and Z. Chen, "Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review," *RSC Adv* **5**(97), 79479–79510 (2015).
22. Fábio Lacerda Resende e Silva, "Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos Lamelares," Universidade Federal de Minas Gerais - Instituto de Ciências Exatas (2017).
23. Adalberto Fazzio and Kazuroni Watari, *Introdução à Teoria de Grupos - Aplicada Em Moléculas Sólidos*, 2^a ed. (2009).
24. M. Ferrari, "Cancer nanotechnology: opportunities and challenges," *Nat Rev Cancer* **5**(3), 161–171 (2005).
25. D. Sivaraman, P. Biswas, L. N. Cella, M. v. Yates, and W. Chen, "Detecting RNA viruses in living mammalian cells by fluorescence microscopy," *Trends Biotechnol* **29**(7), 307–313 (2011).
26. L. Martínez Maestro, C. Jacinto, U. Rocha, M. Carmen Iglesias-de la Cruz, F. Sanz-Rodríguez, A. Juarranz, J. García Solé, and D. Jaque, "Optimum quantum dot size for highly efficient fluorescence bioimaging," *J Appl Phys* **111**(2), 023513 (2012).

27. H. Chen, B. Li, C. Wang, X. Zhang, Z. Cheng, X. Dai, R. Zhu, and Y. Gu, "Characterization of a fluorescence probe based on gold nanoclusters for cell and animal imaging," *Nanotechnology* **24**(5), 055704 (2013).
28. W. S. Silva, A. C. A. Silva, U. Rocha, N. O. Dantas, W. F. Silva, and C. Jacinto, "Nd³⁺ doped TiO₂ nanocrystals as self-referenced optical nanothermometer operating within the biological windows," *Sens Actuators A Phys* **317**, 112445 (2021).
29. V. K. Rai, "Temperature sensors and optical sensors," *Applied Physics B* **88**(2), 297–303 (2007).
30. D. Jaque, B. del Rosal, E. M. Rodríguez, L. M. Maestro, P. Haro-González, and J. G. Solé, "Fluorescent nanothermometers for intracellular thermal sensing," *Nanomedicine* **9**(7), 1047–1062 (2014).
31. E. C. Ximendes, U. Rocha, T. O. Sales, N. Fernández, F. Sanz-Rodríguez, I. R. Martín, C. Jacinto, and D. Jaque, "In Vivo Subcutaneous Thermal Video Recording by Supersensitive Infrared Nanothermometers," *Adv Funct Mater* **27**(38), 1702249 (2017).
32. L. Shang, F. Stockmar, N. Azadfar, and G. U. Nienhaus, "Intracellular Thermometry by Using Fluorescent Gold Nanoclusters," *Angewandte Chemie International Edition* **52**(42), 11154–11157 (2013).
33. M.-J. Chiu and L.-K. Chu, "Quantifying the photothermal efficiency of gold nanoparticles using tryptophan as an in situ fluorescent thermometer," *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**(26), 17090–17100 (2015).
34. E. Hemmer, A. Benayas, F. Légaré, and F. Vetrone, "Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm," *Nanoscale Horiz* **1**(3), 168–184 (2016).
35. P. K. Bachmann, "Near-infrared luminescent nanomaterials for in-vivo optical imaging," *J Nanophotonics* **2**(1), 021920 (2008).
36. X. Xu, Z. Wang, P. Lei, Y. Yu, S. Yao, S. Song, X. Liu, Y. Su, L. Dong, J. Feng, and H. Zhang, "α-NaYb(Mn)F₄:Er³⁺/Tm³⁺@NaYF₄ UCNPs as "Band-Shape" Luminescent Nanothermometers over a Wide Temperature Range," *ACS Appl Mater Interfaces* **7**(37), 20813–20819 (2015).
37. F. Jahanbazi and Y. Mao, "Recent advances on metal oxide-based luminescence thermometry," *J Mater Chem C Mater* **9**(46), 16410–16439 (2021).
38. L. J. Borrero-González, S. Acosta, C. Bittencourt, M. Garvas, P. Umek, and L. A. O. Nunes, "Eu³⁺-doped titanium oxide nanoparticles for optical thermometry in the first biological window," *Opt Mater (Amst)* **101**, 109770 (2020).
39. S. Wang, S. Westcott, and W. Chen, "Nanoparticle Luminescence Thermometry," *J Phys Chem B* **106**(43), 11203–11209 (2002).

40. P. v dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, and A. S. B. Sombra, "Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in Er³⁺/Yb³⁺-codoped chalcogenide glass," *Appl Phys Lett* **73**(5), 578–580 (1998).
41. E. C. Ximendes, U. Rocha, C. Jacinto, K. U. Kumar, D. Bravo, F. J. López, E. M. Rodríguez, J. García-Solé, and D. Jaque, "Self-monitored photothermal nanoparticles based on core–shell engineering," *Nanoscale* **8**(5), 3057–3066 (2016).
42. F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarrón, A. Juarranz de la Fuente, F. Sanz-Rodríguez, L. Martínez Maestro, E. Martín Rodríguez, D. Jaque, J. García Solé, and J. A. Capobianco, "Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers," *ACS Nano* **4**(6), 3254–3258 (2010).
43. K. Kumar, W. Santos, W. Silva, and C. Jacinto, "Two Photon Thermal Sensing in Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Nanocrystalline NaNbO₃," *J Nanosci Nanotechnol* **13**, 6841–6845 (2013).
44. U. Rocha, C. Jacinto da Silva, W. Ferreira Silva, I. Guedes, A. Benayas, L. Martínez Maestro, M. Acosta Elias, E. Bovero, F. C. J. M. van Veggel, J. A. García Solé, and D. Jaque, "Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles," *ACS Nano* **7**(2), 1188–1199 (2013).
45. E. C. Ximendes, U. Rocha, T. O. Sales, N. Fernández, F. Sanz-Rodríguez, I. R. Martín, C. Jacinto, and D. Jaque, "In Vivo Subcutaneous Thermal Video Recording by Supersensitive Infrared Nanothermometers," *Adv Funct Mater* **27**(38), 1702249 (2017).
46. E. C. Ximendes, W. Q. Santos, U. Rocha, U. K. Kagola, F. Sanz-Rodríguez, N. Fernández, A. da S. Gouveia-Neto, D. Bravo, A. M. Domingo, B. del Rosal, C. D. S. Brites, L. D. Carlos, D. Jaque, and C. Jacinto, "Unveiling in Vivo Subcutaneous Thermal Dynamics by Infrared Luminescent Nanothermometers," *Nano Lett* **16**(3), 1695–1703 (2016).
47. E. C. Ximendes, A. F. Pereira, U. Rocha, W. F. Silva, D. Jaque, and C. Jacinto, "Thulium doped LaF₃ for nanothermometry operating over 1000 nm," *Nanoscale* **11**(18), 8864–8869 (2019).
48. M. Quintanilla, E. Cantelar, F. Cussó, M. Villegas, and A. C. Caballero, "Temperature Sensing with Up-Converting Submicron-Sized LiNbO₃:Er³⁺/Yb³⁺ Particles," *Applied Physics Express* **4**(2), 022601 (2011).
49. C. D. S. Brites, A. Millán, and L. D. Carlos, "Lanthanides in Luminescent Thermometry," in (2016), pp. 339–427.
50. C. D. S. Brites, A. Millán, and L. D. Carlos, "Chapter 281 - Lanthanides in Luminescent Thermometry," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, B. Jean-Claude and P. Vitalij K., eds. (Elsevier, 2016), **49**, pp. 339–427.

51. Jefferson Ferreira da Silva, "Sínteses e caracterizações de NaNbO₃ dopados e co-dopados com Er³⁺ e Yb³⁺," Universidade Federal de Alagoas (2015).
52. Geovana Dresch Webler, "Influência de Impurezas Sobre a Luminescência de Nanofósforos de Titanato de Bário Dopados com Érbio," Universidade Federal de Alagoas (2011).
53. Skoog, Holler, and Nieman, *Principios De Analise Instrumental*, Bookman (2002), **6 Ed.**
54. F. de B. Souza, M. T. T. Pacheco, A. B. Vila Verde, L. Silveira Jr., R. L. Marcos, and R. A. B. Lopes-Martins, "Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia Raman: novas perspectivas em medicina do esporte," *Revista Brasileira de Medicina do Esporte* **9**(6), 388–395 (2003).
55. J. Michael Hollas, *Modern Spectroscopy*, J. Wiley & Sons Ltd. (2004), **4 Ed.**
56. C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, J. D. Myers, M. J. Myers, and T. Catunda, "Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd³⁺-doped glasses," *Phys Rev B* **73**(12), 125107 (2006).
57. C. Jacinto, D. N. Messias, A. A. Andrade, S. M. Lima, M. L. Baesso, and T. Catunda, "Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review," *J Non Cryst Solids* **352**(32–35), 3582–3597 (2006).
58. P. Y. Poma, K. U. Kumar, M. V. D. Vermelho, K. Serivalsatit, S. A. Roberts, C. J. Kucera, J. Ballato, L. G. Jacobsohn, and C. Jacinto, "Luminescence and thermal lensing characterization of singly Eu³⁺ and Tm³⁺ doped Y₂O₃ transparent ceramics," *J Lumin* **161**, 306–312 (2015).
59. W. Q. Santos, A. S. S. de Camargo, D. Wu, W. F. Silva, L. Zhang, and C. Jacinto, "Cooperative Upconversion, Radiation Trapping, and Self-Quenching Effects in Highly Yb³⁺-Doped Oxyfluoride Glasses," *Sci Adv Mater* **5**(12), 1948–1953 (2013).
60. F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, and G. Boulon, "Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb³⁺, Er³⁺, and Ho³⁺ doped Y₂O₃," *Opt Mater (Amst)* **24**(1–2), 103–109 (2003).
61. A. S. Souza, L. A. O. Nunes, I. G. N. Silva, F. A. M. Oliveira, L. L. da Luz, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, R. A. S. Ferreira, S. A. Júnior, L. D. Carlos, and O. L. Malta, "Highly-sensitive Eu³⁺ ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration," *Nanoscale* **8**(9), 5327–5333 (2016).
62. V. Trannoy, A. N. Carneiro Neto, C. D. S. Brites, L. D. Carlos, and H. Serier-Brault, "Engineering of Mixed Eu³⁺/Tb³⁺ Metal-Organic Frameworks Luminescent Thermometers with Tunable Sensitivity," *Adv Opt Mater* **9**(6), 2001938 (2021).

63. K. Trejgis, K. Ledwa, A. Bednarkiewicz, and L. Marciniak, "Corrigendum to "Impact of host composition and dopant ion concentration on the thermometric properties of a Eu³⁺ activated fluoride-based single-band ratiometric luminescent thermometer" [J. Alloy. Compd. 898 (2022) 162839]," J Alloys Compd **914**, 165345 (2022).
64. M. Zhu, Q. Ma, and N. Guo, "Optical thermometry based on europium doped self-activated dual-emitting LiCa₃ZnV₃O₁₂ phosphor," Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc **271**, 120922 (2022).
65. I. Kachou, K. Saidi, R. Salhi, and M. Dammak, "Synthesis and optical spectroscopy of Na₃Y(VO₄)₂:Eu³⁺ phosphors for thermometry and display applications," RSC Adv **12**(12), 7529–7539 (2022).
66. Y. Yang, L. Li, H. Suo, P. Li, Z. Wang, and Z. Zhang, "Eu³⁺-based dual-excitation single-emission luminescent ratiometric thermometry," Opt Express **30**(1), 265 (2022).
67. L. Peng, Y. Zhou, F. Qin, L. Li, and Z. Zhang, "High performance FIR thermometry on the basis of the redshift of CTB by dual-wavelength alternative excitation in Eu³⁺:YVO₄," Opt Lett **46**(23), 5818 (2021).
68. Hideo Kusama, Ojars J. Sovers, and Taisuke Yoshioka, "Método de mudança de linha para medições de temperatura de fósforo," Revista Japonesa de Física Aplicada , Volume 15 , Número 12 (1976).