



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Termometria óptica: uma avaliação do vidro
aluminossilicato de cálcio dopado com metais
terras raras**

Acadêmico: José Guilherme Breder Vedovelli

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá, 28 de abril de 2022



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

Termometria óptica: uma avaliação do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com metais terras raras

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física.

Acadêmico: José Guilherme Breder Vedovelli

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá, 28 de abril de 2022

José Guilherme Breder Vedovelli

**Termometria óptica: uma avaliação do vidro
aluminossilicato de cálcio dopado com metais
terras raras**

Banca Avaliadora

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz
Universidade Estadual de Maringá - UEM
Campus Goioerê

Prof. Dr. Marcelo Sandrini
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR
Campus Pato Branco

Prof. Dr. Otávio Augusto Capeloto
Universidade Federal do Amazonas - UFAM
Campus Coari

Agradecimentos

Gostaria de começar com um agradecimento especial ao prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto, que durante uma fase que eu estava perdido e pensando em desistir, me aceitou como seu orientando, e com sua paciência e atenção me ajudou a fazer esse trabalho, e me fez conhecer uma nova área de pesquisa que o pouco que consegui fazer, me cativou e me inspirou a continuar.

Outro agradecimento especial é ao meu amigo Guilherme Henrique Montagnini, as conversas, o companheirismo e a ajuda em todos os sentidos que possam ser possíveis. Mesmo o tendo conhecido somente ao ingressar no curso, tenho-o como o melhor amigo que já tive, tenho e que terei. A sua presença foi essencial para que eu pudesse chegar onde eu cheguei.

Aos meus amigos que conheci online, Evandro (Karkinho), Vínicius (Clover), Gustavo (Guma), Mateus (MED.Eug), Lucas (Luke), Grego (Norther), Márcio (Macros), Pedro (Chicon), Lucas (Infini), Lutiano (Sr.Rammstein), Jordy (TexPatron), Gabriel (Gabfox), e para que não sejam feitas injustiças, à todos que pude conhecer nas comunidades: FR13NDS (2019-) e O Conselho (2021-). Os senhores me ajudaram a melhorar minha habilidade de comunicar e relacionar com outras pessoas, moldaram uma boa parte do que tenho como meus princípios de ser humano. As risadas e momentos compartilhados enquanto jogávamos, foram a minha salvação dentre muitas decepções e momentos ruins durante esses últimos anos. Pude com vocês formar amizades que tenho certeza que durarão muitos anos ainda que virão.

Gostaria também de agradecer especialmente a ajuda e paciência da doutoranda Mariana Gibin, que durante meu período em laboratório, me auxiliou e me ajudou na montagem experimental, que nessa ocasião foi meu primeiro contato com os equipamentos do GEFF.

As minhas amigas, Victoria (Vic), Ana Paula, Thais, Rebecca, Danielle (Dani), e aos meus amigos (Turma do Balde), Alexandre (Alex André), Luiz (Luizão), Henrique, Hygor, Iago (Iagão), e ao Jhonatan Berrar. Muito obrigado por me terem como seu amigo e por tudo que já fizeram por mim.

À minha família, por terem me dado tanto suporte até agora, pelos momentos felizes e tristes que passamos juntos e por sempre me incentivar a ser uma pessoa melhor.

Gostaria de agradecer também ao prof. Dr. Luiz Fernando Cótica, por ter me aceitado como seu aluno de PIBIC e mesmo que eu tenha perdido o interesse pela área, foi uma experiência para o meu conhecimento acadêmico.

À profa. Dra. Hatsumi Mukai, pelas orientações e conselhos passados antes, durante e após as aulas sobre TCC. Ao prof. Dr. Haroldo Valentin Ribeiro, prof. Dr. Luis Carlos Malacarne, prof. Dr. Renio dos Santos Mendes, prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling, prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire e prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath, só posso agradecer à paciência e aos conselhos me passados durante esses anos.

Resumo

Temperatura é uma das mais importantes quantidades físicas, uma das variáveis de estado necessárias para se definir um sistema termodinâmico, sendo a temperatura a medida da energia térmica de um determinado corpo. A flutuação da temperatura possui uma função de grande importância para inumeráveis processos, tanto naturais quanto desenvolvidos pela ciência. Sendo assim, a determinação da temperatura e sua flutuação com precisão é uma demanda contínua em diversas áreas de pesquisa e tecnologia. Com a evolução do desenvolvimento de sistemas microscópicos, também se faz necessário desenvolver sensores de temperatura na escala microscópica. Os candidatos com maiores chances de ser utilizados como sensores de temperatura microscópicos são os termômetros ópticos. Este trabalho apresenta um estudo da possível utilização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com diferentes metais terras-raras como um potencial candidato a termômetro óptico de alta precisão. Como uma análise inicial, apenas para saber sobre a resposta termométrica, foram escolhidos os metais: Praseodímio, Térbio, Neodímio e Érbio. Para cada dopante foram analisados qualitativamente os espectros de fotoluminescência em função da temperatura. Os resultados são muito promissores e motivadores, uma vez que todos os materiais apresentaram resposta termométrica no intervalo de temperatura estudado (10 a 60°C), a qual engloba uma região de interesse da humanidade, a região de temperatura fisiológica.

Abstract

Temperature is one of the most important physical quantities, one of the state variables necessary to define a thermodynamic system, and temperature is a measure of the thermal energy of a given body. The fluctuation of temperature has a function of great importance for innumerable processes, both natural and developed by science. Therefore, the determination of temperature and its fluctuation with precision is a continuous demand in several areas of research and technology. With the evolution of the development of microscopic systems, it is also necessary to develop temperature sensors on the microscopic scale. The candidates most likely to be used as microscopic temperature sensors are optical thermometers. In this goal, the present work studies the possible use of calcium aluminosilicate glass doped with different rare-earth metals as a potential candidate for a high precision optical thermometer. As an initial analysis, just to know about the thermometric response, the chosen metals were: Praseodymium, Terbium, Neodymium and Erbium. For each dopant, the photoluminescence spectra were qualitatively analyzed as a function of temperature. The results are very promising and motivating, since all materials showed a thermometric response in the studied temperature range (10 to 60°C), which encompasses a region of interest to humanity, the region of physiological temperature.

Lista de Figuras

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Imagem modificada, diagrama de comparação da sensibilidade em diferentes tipos de termômetros e faixas de temperaturas de melhor eficiência. (Fonte: [11] Cap. 2.5) | 6 |
| 2 | Tabela com a configuração eletrônica dos lantanídeos. (Fonte: [27]) | 8 |
| 3 | Funções de onda radiais das camadas $4f$, $5s$ e $5p$. (Fonte: [29] p. 28) | 9 |
| 4 | Diagrama parcial dos níveis de energia de íons terras-raras. (Fonte: [26]). | 10 |
| 5 | Imagem modificada, espectro de excitação de Y_2O_3 dopado com Eu^{3+}. (Fonte: Allison SW, Gillies GT. Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications. Rev Sci Instrum 1997;68(7):2615[Pleaseinsertintopreamble]50.) | 11 |
| 6 | Imagem modificada, comportamento temporal comum de emissão. (Fonte: [11] p.73) | 12 |
| 7 | Exemplo de curva obtida da equação (2.2.04). (Fonte: [11] p.71) . . | 14 |
| 8 | Imagem modificada, espectro de emissão do $CdSe : Mn^{2+}$ em diferentes temperaturas. (Fonte: [33]) | 15 |
| 9 | Configuração da montagem experimental. | 16 |
| 10 | Imagem modificada, decaimentos dos estados excitados do íon de Neodímio trivalente. (Fonte: Linlin L., Mingming L., Shuzhen C., Yanmin Y., and Yaohua M., <i>Near-infrared quantum cutting in Nd^{3+} and Yb^{3+} Doped $BaGd_2ZnO_5$ phosphors</i> , Optical Materials Express Vol. 5 Issue 4, p. 756-763 (2015), DOI: https://doi.org/10.1364/OME.5.000756 . . | 18 |
| 11 | Espectro de emissão da amostra LSCAS dopada com 5% de Nd^{3+}, a uma temperatura de $20^\circ C$, sob excitação de 325nm. | 19 |
| 12 | Espectros de emissão da amostras LSCAS dopada com 5% de Nd^{3+}, em diferentes temperaturas, sob excitação em 325nm. . . . | 20 |
| 13 | Espectros de emissão normalizados em $\lambda = 422 nm$. Inset apresenta o comportamento da razão da intensidade de emissão do pico em 493 nm com o pico em 422 nm em função da temperatura, sendo a curva tracejada vermelha um guia aos olhos. | 20 |
| 14 | Imagem modificada, decaimentos dos estados excitados do íon de Praseodímio trivalente. (Fonte: Taniguchi, M. M., Marconi, J. D., Herculano, L. S., Belançon, M. P. (2018). <i>On the prospects of enhance glass based devices with silver nanoparticles: The case of Pr^{3+} doped tellurite-tungstate glasses</i> . Journal of Alloys and Compounds, 749, 871–877. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.03.281 | 21 |
| 15 | Espectro de emissão da amostra LSCAS dopada com 2% de Pr^{3+}, a uma temperatura de $20^\circ C$, sob excitação de 442nm. | 22 |

| | | |
|----|---|----|
| 16 | Espectros de emissão da amostras LSCAS dopada com 2% de Pr^{3+} , em diferentes temperaturas, sob excitação em 442nm. | 22 |
| 17 | Espectros de emissão normalizados em $\lambda = 547 \text{ nm}$. Inset apresenta o comportamento da razão da intensidade de emissão do pico em 500 nm com o pico em 547 nm em função da temperatura, sendo a curva tracejada vermelha um guia aos olhos. | 23 |
| 18 | Imagem modificada, decaimentos dos estados excitados do íon de Térbio trivalente. (Fonte: [34]) | 24 |
| 19 | Espectro de emissão da amostra LSCAS dopada com 15% de Tb^{3+} , a uma temperatura de 20°C, sob excitação de 325nm. | 25 |
| 20 | Espectros de emissão da amostras LSCAS dopada com 15% de Tb^{3+} , em diferentes temperaturas, sob excitação em 325nm. | 25 |
| 21 | Espectros de emissão normalizados em $\lambda = 490 \text{ nm}$. Inset apresenta o comportamento da razão da intensidade de emissão do pico em 551 nm com o pico em 490 nm em função da temperatura, sendo a curva tracejada vermelha um guia aos olhos. | 26 |
| 22 | Imagem modificada, decaimentos dos estados excitados do íon de Érbio trivalente. (Fonte: [36]) | 26 |
| 23 | Espectros de emissão da amostras CAS dopada com 4% de Er^{3+} , em diferentes temperaturas, sob excitação em 442nm. | 27 |
| 24 | Espectros de emissão normalizados em $\lambda = 490 \text{ nm}$. Inset apresenta o comportamento da razão da intensidade de emissão do pico em 549 nm com o pico em 534 nm em função da temperatura, sendo a curva tracejada vermelha um guia aos olhos. | 28 |

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução | 1 |
| 2 | Descrição teórica | 2 |
| 2.1 | Como se determinar a temperatura | 2 |
| 2.2 | História da termometria | 2 |
| 2.3 | Descrição de termômetros | 4 |
| 2.4 | Sensibilidade, vantagens e desvantagens de termômetros ópticos | 5 |
| 2.5 | Desenvolvimento dos termômetros ópticos | 6 |
| 2.6 | Perspectiva de novos dopantes em vidros aluminosilicatos | 7 |
| 2.7 | Níveis de energia em íons terras-raras | 8 |
| 2.8 | Relação da fotoluminescência com a temperatura | 10 |
| 2.8.1 | Método de aferição da temperatura de excitação e emissão pela mudança de posição e largura de bandas | 11 |
| 2.8.2 | Aferição da temperatura pelo tempo de decaimento do material | 12 |
| 2.8.3 | Aferição da temperatura pela razão entre bandas do espectro FIR (Fluorescence Intesity Ratio) | 13 |
| 3 | Descrição experimental | 16 |
| 3.1 | Espectroscopia de emissão | 16 |
| 4 | Discussão dos resultados | 18 |
| 4.1 | Neodímio (Nd^{3+}) | 18 |
| 4.2 | Praseodímio (Pr^{3+}) | 21 |
| 4.3 | Térbio (Tb^{3+}) | 23 |
| 4.4 | Érbio (Er^{3+}) | 26 |
| 5 | Conclusão | 29 |

1 Introdução

Temperatura é um parâmetro termodinâmico fundamental, que rege diversos eventos químicos e biofísicos que atuam no ciclo de vida de diversas células e moléculas [1,2]. Além disso, é um parâmetro indispensável para muitos equipamentos, ambientes e aplicações tecnológicas, abrangendo os mais diversos campos de pesquisa e atuações [3,4]. Termômetros tradicionais de contato (termopares, termistores) possuem limitações quanto a sua sensibilidade devido a interferência eletromagnética e resposta temporal lenta. Ainda, estes sensores geralmente possuem escalas macroscópicas, o que induziria grande influência na determinação da temperatura de sistemas microscópicos, não sendo utilizável em determinadas aplicações. Assim, se faz necessário o desenvolvimento de sensores de temperatura não invasivos e não suscetíveis a influências de campos elétricos ou magnéticos intensos.

Neste contexto, materiais que possuem a vantagem de serem remotos, de rápida resposta e passivos eletromagneticamente vêm sendo muito estudados, denominados por termômetros ópticos. Estes ainda possuem alta sensibilidade tanto com relação à temperatura, quanto à definição espacial [3–6]. Nas últimas décadas, foram reportados diferentes materiais luminescentes que possuem emissões dependentes da temperatura. Essa dependência pode ser observada como um deslocamento espectral de algum pico/banda de emissão característica, ou variação no tempo de vida de emissão, ou ainda, a variação na razão da intensidade de dois picos/bandas de emissões características. Esta última dependência, denominada de *Fluorescence Intensity Ratio* (FIR), tem demonstrado melhores resultados quanto a repetibilidade, e sensibilidade. Além de ser a dependência mais favorável de eliminar possíveis necessidades de calibração prévia à utilização.

É necessário chamar a atenção de que este é um ramo da física e do estudo de novos materiais que tem crescido exponencialmente, e recentemente foi apresentado resultados muito animadores quanto a utilização do vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) dopado com Európio como um forte candidato a termômetro óptico [4]. Este material já foi muito bem investigado quanto às suas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas [7, 8]. No entanto, foi a primeira investigação quanto suas propriedades luminescentes dependentes com a temperatura. Além disso, essa investigação se limitou apenas ao metal terra-rara Európio, sendo de nosso conhecimento que outros metais terras-raras apresentam dependência com a temperatura tanto para as propriedades ópticas quanto luminescentes. Portanto, o presente trabalho trás um estudo das propriedades luminescentes dependentes da temperatura para os vidros LSCAS dopados com diferentes metais terras-raras: Praseodímio, Térbio e Neodímio, com a adição de uma matriz vítrea também da família dos aluminossilicatos, no entanto com maior concentração de sílica, dopado com Érbio.

2 Descrição teórica

2.1 Como se determinar a temperatura

O que é a temperatura? Segundo o significado moderno, é a *medida do grau de “quente” ou “frio” de algo ou lugar* [9]. As primeiras formas de se determinar temperatura foram utilizando o próprio corpo humano, comparando sua temperatura interna com a temperatura do corpo adverso em contato, sendo manifestadas em sensações de quente e frio. No entanto essa definição é muito genérica e popular, assim como o método de determinação não possui nenhuma precisão ou reprodutibilidade. Assim, foi necessário o desenvolvimento de métodos e equipamentos capazes de realizar essa determinação da temperatura com confiabilidade, além de uma definição mais exata acerca dessa importantíssima variável de estado. Hoje já temos um desenvolvimento, tanto clássico, quanto estatístico da variável de estado conhecida como temperatura de um material. Na construção estatística, fica definida a temperatura como sendo o inverso da variação da entropia pela energia a um volume constante e número de partículas constantes [10].

Enquanto trabalhavam na construção da Termodinâmica Clássica, muitos cientistas perceberam que a temperatura poderia ser considerada como um parâmetro do objeto, que quando em um sistema com outro objeto, ambos, no equilíbrio, possuíam a mesma quantidade [10].

Antes de se fazer uma aferição da temperatura, deve-se saber algumas coisas, tal como a escala a ser usada, aparato e a forma de como utilizá-lo, visto que, 1 - para certas escalas o valor obtido pode ser negativo; 2 - o aparelho deve ser posicionado de tal forma que meça somente o sistema desejado. Como será visto em um sub-capítulo posterior, há muitos aparelhos que podem estar disponíveis na hora da medição.

2.2 História da termometria

O termo “temperatura” vindo do Latim “*temperatura*” o que se traduz como “medida adequada”, e tendo seu significado moderno presumidamente estabelecido no começo do século 17, aproximadamente da primeira citação da palavra “termômetro” em *La Récréation Mathématique* por J. Leurechon em 1624 [11].

Sendo a grandeza física mais aferida no mundo a temperatura, não é de se estranhar que sensores utilizados com esse objetivo sejam 80% de todos os sensores globalmente utilizados em todos os ramos [11]. Tais sensores são usados para as mais abrangentes atividades, como medicina, indústrias, meteorologia, entre outros. E não é recente a busca por métodos mais sofisticados e precisos para esse objetivo. Filão de Bezâncio, um engenheiro Grego, um dos primeiros que tenham se interessado em experimentos com o esquentar e resfriar de objetos, 2 séculos antes de Cristo, foi o responsável pela criação de um dispositivo que seria o antecessor do termoscópio da Era Medieval [11, 12].

As primeiras aparições de “graus” para medidas de temperatura, foram menções pelo

Herói de Alexandria por volta de 1 d.C., um matemático e engenheiro Grego, em descrições de seu famoso aparato à vapor e cata-vento. Um pouco depois no séc. 2 d.C., Cláudio Galeno, um médico chefe e cirurgião no Império Romano, introduziu quatro graus de "frieza" de acordo como os efeitos de diferentes remédios deveriam ser classificados. Junto a isso, também cunhou um novo termo "temperatura neutra", que seria a mistura de gelo e água fervente como tendo "zero graus", o que dependia segundo o mesmo com a latitude que se encontrava [11, 12].

Não houve progresso na "Ciência da Termometria" até o final do séc. 16 d.C., quando o primeiro termoscópio foi construído, sendo seus possíveis inventores, nomes como: Santorio Santorre, Fludd, Galileo, Drebbel de Alcmar e o padre Cracow. Em anos posteriores, os nomes citados há pouco junto a muitos outros, fizeram grandes avanços, como melhorias, tanto em questão de materiais utilizados, quanto em precisão e obtenção de dados. No entanto, esse primeiro equipamento não foi considerado como um termômetro propriamente dito. Alamanni e Giuseppe Mariani apresentaram uma versão de aparato que apresentava cinquenta demarcações na sua parte mais fina, permitindo a determinação de valores e não algo mais especulativo [11–14].

A primeira escala calibrada foi proposta em 1701 pelo astrônomo dinamarquês Rømer. Utilizando-se de uma mistura de água e sal, calibrou uma temperatura zero. O ponto de ebulição da água como sessenta graus, e o ponto de congelamento como sete graus e meio. Ao mesmo tempo Sir Isaac Newton descreveu uma escala de temperatura com doze graus, utilizando o ponto de congelamento da água como zero graus e a temperatura de um ser humano saudável como a décima segunda marcação [11].

Em 1703, Guillaume Amontons, na França, criou um aparato onde aferia a mudança na pressão do ar ao esquentar. Utilizando esse aparato concluiu que a menor temperatura atingível seria quando o ar apresentasse pressão "nula", que hoje temos como -240°C , o que para nós hoje é uma primeira aproximação do "zero absoluto", onde teoricamente não há movimento das moléculas. Após seus experimentos, a termometria tomou dois rumos separados [11–13].

O primeiro dos rumos, é o grupo que focou em criar termômetros melhorados e a criação de escalas praticáveis, notáveis participantes: Fahrenheit, Celsius e Réaumur. O segundo rumo, continuado por J. L. Gay-Lussac e em 1874 por V. C. Regnault, buscou a determinação de constantes envolvendo gases e a temperatura, chegando em uma constante onde a pressão do ar chegaria a zero em $1/273.15^{\circ}\text{C}$, levando a definição da escala ideal dos gases, que mesmo obtida empiricamente, era precisamente igual a escala absoluta, já que previa o valor de -273.15°C para a pressão zero de gases [11].

Após a criação de componentes eletrônicos, cerca da década de 50 e 60, surgiram novos meios de se calcular e aferir a temperatura, visto que, surgiram os aparelhos digitais com uma precisão e atualização relativamente rápida. Ainda mais pra frente, obtivemos o primeiro termômetro de não contato, com o aperfeiçoamento do uso do infra-vermelho.

2.3 Descrição de termômetros

Termômetros em termos simples, são aparatos utilizados para a aferição da temperatura de um objeto, seja gasoso, líquido ou sólido. Sendo equipamentos de muitas formas e tamanhos, porém tendo uma diretriz, entregar valores nas mais variadas escalas com base na modificação dos materiais de forma conhecida, que os compõem. Até a metade do séc. 20, o único meio de obter-se a temperatura de um objeto empiricamente era interagir com o sistema, porém com avanços ocasionados pela Teoria Quântica agora é possível obter de forma isolada do sistema sua temperatura [11].

Hoje, as escalas mais usadas são graus Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$), graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), e Kelvin (K), que podem ser encontradas em praticamente qualquer tipo de termômetros. Em questão de termômetros, temos algumas divisões que podem ser feitas, uma delas é o método de medida, o que se refere caso o termômetro deve ou não interagir com o sistema, ou seja, necessita de contato com o alvo de aferição, como:

- Termômetro bimetálico, baseia-se no efeito de dilatação de metais, um material composto por dois metais com coeficientes de dilatação diferentes. Quando é aquecido ou esfriado, pela diferença na dilatação dos materiais, o material arqueia-se e tal consequência é usada de diversas maneiras para fechar circuitos eletrônicos e ou de válvulas;
- Termômetro a gás, é um bulbo de volume fixo dividido em duas partes, uma contém um líquido e a outra contém um gás. Ao se esquentar ou esfriar, o volume e pressão do gás aumenta/diminui, movendo o líquido, assim determinasse o valor da temperatura ao utilizar as propriedades dos gases;
- Termômetro de máxima e mínima, é um tubo de vidro em formato de U, de forma que um lado (lado esquerdo) é preenchido com álcool e um indicador de ferro. No fundo há mercúrio, em contato com outro indicador de ferro em metade do volume restante com álcool (lado direito). Ao se esquentar, o sistema se move em sentido anti-horário, tanto pela dilatação do álcool quanto pelo do mercúrio, marcando a temperatura máxima. Ao se esfriar, o sistema se move em sentido horário, marcando a temperatura mínima;
- Termômetro de mercúrio, consiste de um tubo capilar selado à vácuo com uma quantidade de mercúrio dentro. A ponta de vedação é metálica, melhorando a troca térmica entre o mercúrio e o sistema a ser aferida a temperatura. Com o aquecimento do mercúrio, ele se dilata, sendo possível observar quanto foi essa dilatação. É funcional em uma grande faixa de temperatura, fora usado tanto medicinalmente, quanto para determinação de temperatura de ambientes e de líquidos;
- Termístores, são semi-condutores, um componente eletrônico, que ao alterar sua temperatura, induz uma variação de sua resistência, aumenta ou diminui dependendo do material que é composto;

- Termopares, uma ponta constituída de dois metais diferentes, que ao acontecer uma diferença de temperatura, surge uma diferença de potencial entre as extremidades, permitindo ser aferido seu valor e comparado com uma temperatura correspondente;

e de não contato:

- Pirômetro ótico, se constitui de um sistema óptico de lentes para focalização e um sensor. Consiste de fazer uma medida comparativa entre cor/brilho do objeto incandescente com um filamento também incandescente, no entanto, calibrado. Dessa comparação é possível a determinação do comprimento de onda de irradiação do objeto, portanto sua temperatura. [15];

Termômetros tradicionais de contato, possuem limitações quanto a sua sensibilidade e interferência eletromagnética, visto que alguns são em vista de propriedades elétricas compostos de metais, e resposta lenta. Tais termômetros, geralmente, têm uma precisão aproximada de 10^{-3} a 10^{-4} °C para sistemas macroscópicos, que apresentam área muito maior que a área de contato com o termômetro, e portanto não afetarão termicamente de modo a alterar a temperatura do sistema. Quanto a sensibilidade, podemos ver na Fig.1, o escopo de termômetros comuns de contato é baixo, tendo que recorrer a termopares eletrônicos e ainda sim não cobrindo toda a gama de temperaturas e sua utilização se mostra complicada e comprometida.

2.4 Sensibilidade, vantagens e desvantagens de termômetros ópticos

Visto na Fig. 1, temos que o limite teórico da faixa de temperaturas com boa precisão para pirômetros de radiação total e fotoelétricos é grande e possivelmente os que mais abrangem, fora os termopares.

Visto as inabilidades em certas ocasiões de termômetros de contato, podemos dizer que os termômetros de não-contato não sofrem de alguns dos problemas que afligem os de contato, como por exemplo, a interferência e possível contaminação de sistemas ao medir a temperatura, já que, em muitos casos não precisam estar em contato com o objeto, os erros que podem ser atribuídos a variação da temperatura em certos casos não ocorre, outra vantagem é a possibilidade de estudos térmicos em sistemas microscópicos. Outra grande vantagem é o tempo de resposta para mudança de temperatura, visto que a informação será transportada na velocidade da luz, terá um melhor controle e de forma mais precisa visualmente. Uma grande desvantagem dos tradicionais é a não passividade eletromagnética que a maioria dos materiais apresentam, o que no caso da ótica não ocorre.

Porém tendo todas essas vantagens, ainda há a desvantagem do valor para sua produção. Em geral, as técnicas de produção de vidros, consomem muita energia, e a otimização desses processos é fundamental para que não ocorra a cristalização do material vítreo.

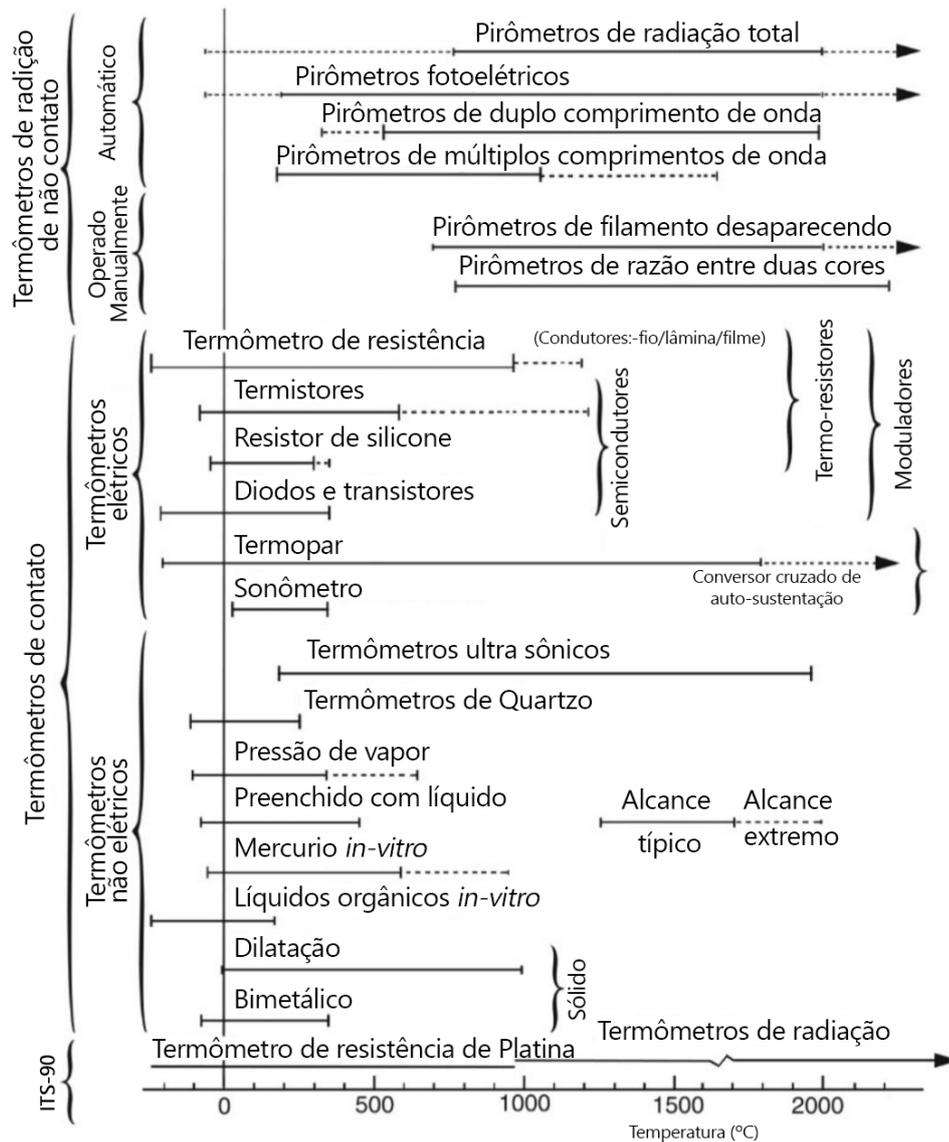


Figura 1: Imagem modificada, diagrama de comparação da sensibilidade em diferentes tipos de termômetros e faixas de temperaturas de melhor eficiência. (Fonte: [11] Cap. 2.5)

Além disso, alguns materiais promissores para termometria óptica exigem constantes calibrações, às vezes sendo necessária a cada uso para que funcionem corretamente.

2.5 Desenvolvimento dos termômetros ópticos

Com o avanço da tecnologia de fabricação de materiais, e o barateamento desses materiais e processos, temos uma nova perspectiva sobre termômetros ópticos. Outra forma é também utilizar outros materiais ativos, capazes de emitir radiação, que possuam certa dependência com a temperatura, ou também, que sejam possível analisar em outros comprimentos de onda além dos que já são utilizados para termômetros. Conhecendo essas dependências, é possível a utilização de tal material como meio termométrico [1–3]

A evolução e aprimoramento de termômetros óticos é de grande importância para o estudo científico, visto que, já que não necessitam interagir com o sistema a ser estudado,

não acrescentam uma variável ou erro, que deva ser levado em conta, principalmente e especialmente quanto menor for as dimensões do sistema a ser estudado [1].

Mas isso ainda será abordado novamente em seções subsequentes, apresentando alguns mecanismos ópticos que apresentam respostas termométricas.

2.6 Perspectiva de novos dopantes em vidros aluminosilicatos

Os vidros aluminosilicatos de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS), foram primeiramente estudados por Shepherd [16] e seus colaboradores, em que estudaram o sistema composto por óxido de cálcio (CaO) e alumina (Al_2O_3), sendo confeccionados pela primeira vez por Worrall [17] em 1968.

Em uma análise geral, as características mais importantes desse sistema é a janela de transmissão do ultravioleta ao infravermelho aproximadamente até $6\mu m$, alta condutividade térmica em relação a outras matrizes vítreas e alta temperatura de transição vítrea (próxima dos $840^\circ C$) [7], além de grande resistência a variações de temperatura [21, 22] e a choques mecânicos. Há uma forte absorção por volta de $2,7a3,8\mu m$, porém tal absorção pode ser reduzida ou eliminada ao se utilizar técnicas de fusão a vácuo, onde a presença de OH^- é reduzida ou eliminada, sendo confirmada por Davy [18]. E em 2006 foi apontado, os vidros *low-silica*, como os mais estáveis entre as diferentes concentrações de sílica [7] para matriz de alumino silicato de cálcio. Mas mesmo assim, a matriz vítrea ainda apresenta certas características desvantajosas para a utilização em lasers, como alto coeficiente térmico de caminho ótico (dS/dT) e alto espalhamento ótico [24]. Felizmente, essas desvantagens para aplicações em lasers não interferem na possível montagem de termômetros, ainda se mostrando uma promissora aplicação da matriz vítrea.

Mas essa matriz vítrea ainda possui uma significativa vantagem sobre outras matrizes, ela aceita altas dopagens com metais terras-raras. Os quais quando inseridos na matriz vítrea se tornam estáveis em em valências bivalente e trivalente, sendo assim, meios emissores de radiação visível e infra-vermelha.

Metais terras-raras, segundo a *IUPAC* [19], são 17 elementos da tabela periódica, sendo 15 lantanídeos (elementos de número atômico Z de 57 a 71) junto ao escândio ($Z = 21$) e ítrio ($Z = 39$). São elementos macios, maleáveis e dúcteis, geralmente reativos à altas temperaturas [23]. A dopagem ou co-dopagem de metais terras-raras em vidros de matriz LSCAS, tem como objetivo modificar as bandas de absorção e emissão, e um dos resultados que podem ser visto foi obtido por Sampaio [20] e colaboradores, onde ao co-doparem com érbio e itérbio, obtiveram um significativo aumento da emissão em $2.8\mu m$ referente ao íon Er^{3+} . Sendo esta emissão destaque na área médica, que pela água ter um alto coeficiente de absorção óptica nesta região do espectro, permite melhores cortes em tecidos que contém água, sendo os maiores exemplos a pele e tecidos duros [20].

Ainda mais, no trabalho feito por Sandrini [24], em 2012 foi possível a produção de vidros LSCAS e CAS com concentrações intermediárias de 7% a 30% de sílica. Foram produzidas amostras satisfatoriamente boas no quesito qualidade óptica, com a preser-

vação das características principais do vidro conceito. Assim, temos métodos melhores e mais eficientes para produção e barateamento da produção da matriz vítrea. E com a caracterização de novos íons terras-raras nessa matriz vítrea, temos novas possibilidades a frente para possíveis termômetros e outros tipos de aplicações para esses vidros.

2.7 Níveis de energia em íons terras-raras

Os íons terras-raras (TR), são íons encontrados em estados de oxidação 2+, 3+, 4+, no entanto são mais estáveis no estado trivalente (3+), isto é $(TR)^{3+}$, sendo tal estado acompanhado por interessantes propriedades óticas. Por serem em sua maioria, com exceção do escândio e ítrio, derivados da configuração eletrônica do gás nobre Xenônio (Xe), como mostra a Fig. 2, temos um preenchimento gradual da camada 4f conforme o aumento do número atômico Z , porém não sendo a única camada preenchida [25]. As outras camadas preenchidas são as camadas 5s e 5p sendo suas funções de onda radiais, ilustradas na Fig.3, as quais fornecem um efeito de blindagem eletrostático para a camada 4f contra os efeitos do campo cristalino da matriz em que estão inseridos, podendo em primeira instância serem tratados como íons livres no vidro. Assim, as características espectroscópicas desses elementos vêm das transições que ocorrem nas camadas internas de um estado 4f para outro estado 4f ou 5d [24].

| Número atômico | Elemento químico | Símbolo químico | Configuração eletrônica do átomo | Configuração eletrônica do íon trivalente |
|----------------|------------------|-----------------|--|---|
| 57 | Lantânio | La | [Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ² | [Xe]4f ⁰ |
| 58 | Cério | Ce | [Xe]4f ² 6s ² | [Xe]4f ¹ |
| 59 | Praseodímio | Pr | [Xe]4f ³ 6s ² | [Xe]4f ² |
| 60 | Neodímio | Nd | [Xe]4f ⁴ 6s ² | [Xe]4f ³ |
| 61 | Promécio | Pm | [Xe]4f ⁵ 6s ² | [Xe]4f ⁴ |
| 62 | Samário | Sm | [Xe]4f ⁶ 6s ² | [Xe]4f ⁵ |
| 63 | Európio | Eu | [Xe]4f ⁷ 6s ² | [Xe]4f ⁶ |
| 64 | Gadolínio | Gd | [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² | [Xe]4f ⁷ |
| 65 | Térbio | Tb | [Xe]4f ⁹ 6s ² | [Xe]4f ⁸ |
| 66 | Disprósio | Dy | [Xe]4f ¹⁰ 6s ² | [Xe]4f ⁹ |
| 67 | Hólmio | Ho | [Xe]4f ¹¹ 6s ² | [Xe]4f ¹⁰ |
| 68 | Érbio | Er | [Xe]4f ¹² 6s ² | [Xe]4f ¹¹ |
| 69 | Túlio | Tm | [Xe]4f ¹³ 6s ² | [Xe]4f ¹² |
| 70 | Itérbio | Yb | [Xe]4f ¹⁴ 6s ² | [Xe]4f ¹³ |
| 71 | Lutécio | Lu | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² | [Xe]4f ¹⁴ |

Figura 2: **Tabela com a configuração eletrônica dos lantanídeos.** (Fonte: [27])

Tais transições entre as camadas do tipo $4f^N \rightarrow 4f^N$, não são permitidas por mecanismos de dipolo elétrico, já que não há mudança de paridade, umas das regras de seleção instituídas pela mecânica quântica, porém são encontradas experimentalmente. A teoria que propôs um conceito de transições de dipolo elétrico forçada no nível 4f, foi a de Judd-Ofelt, sendo ocasionado pela mistura de estados de configurações $4f^N$, 5d e 5g, e “um paradigma que domina todos os trabalhos sobre intensidades de transições de terras-raras em soluções e sólidos” [28].

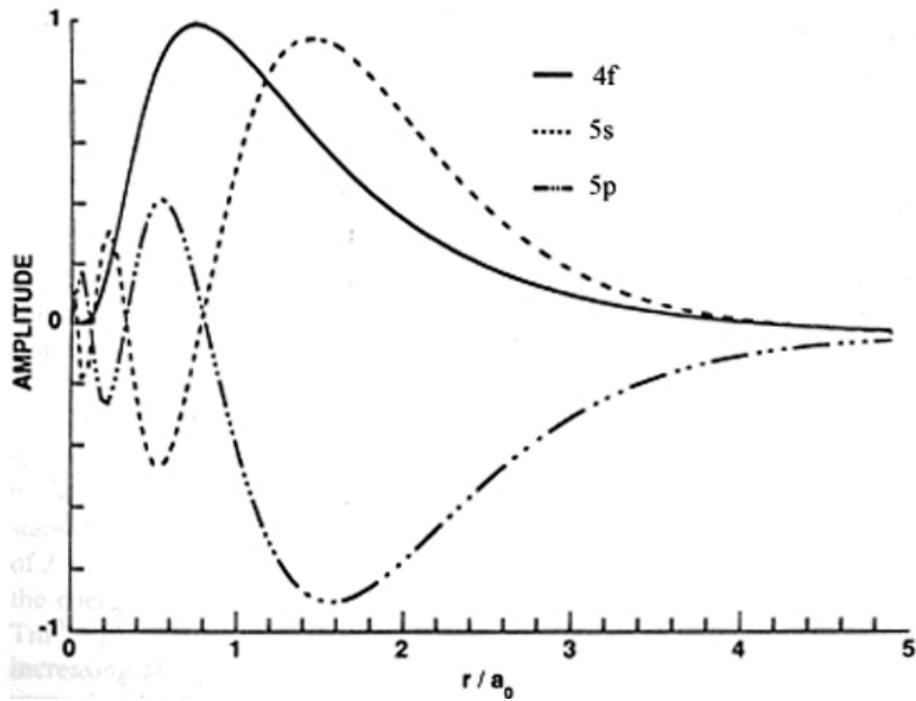


Figura 3: Funções de onda radiais das camadas $4f$, $5s$ e $5p$. (Fonte: [29] p. 28)

Segundo Barboza [27], as interações que estabelecem a abertura dos níveis degenerados de energia em terras-raras são advindos de 4 efeitos do sistema íon-matriz:

- H_0 = Hamiltoniana do campo central devido à interação entre os elétrons e o núcleo do íon;
- H_{el} = Hamiltoniana da interação entre os elétrons;
- H_{SL} = Hamiltoniana da interação entre os momentos orbital e spin;
- H_{iM} = Hamiltoniana da interação entre o íon terra-rara e o campo cristalino da matriz vítrea hospedeira na sua vizinhança.

Na Fig. 4, podemos ver um diagrama que mostra os principais níveis de energia apresentados pelos metais terras-raras. Aqui lidaremos com energias de fótons no Ultra-Violeta, próximos a 300000 cm^{-1} , portanto, dentro dos níveis de energia apresentados.

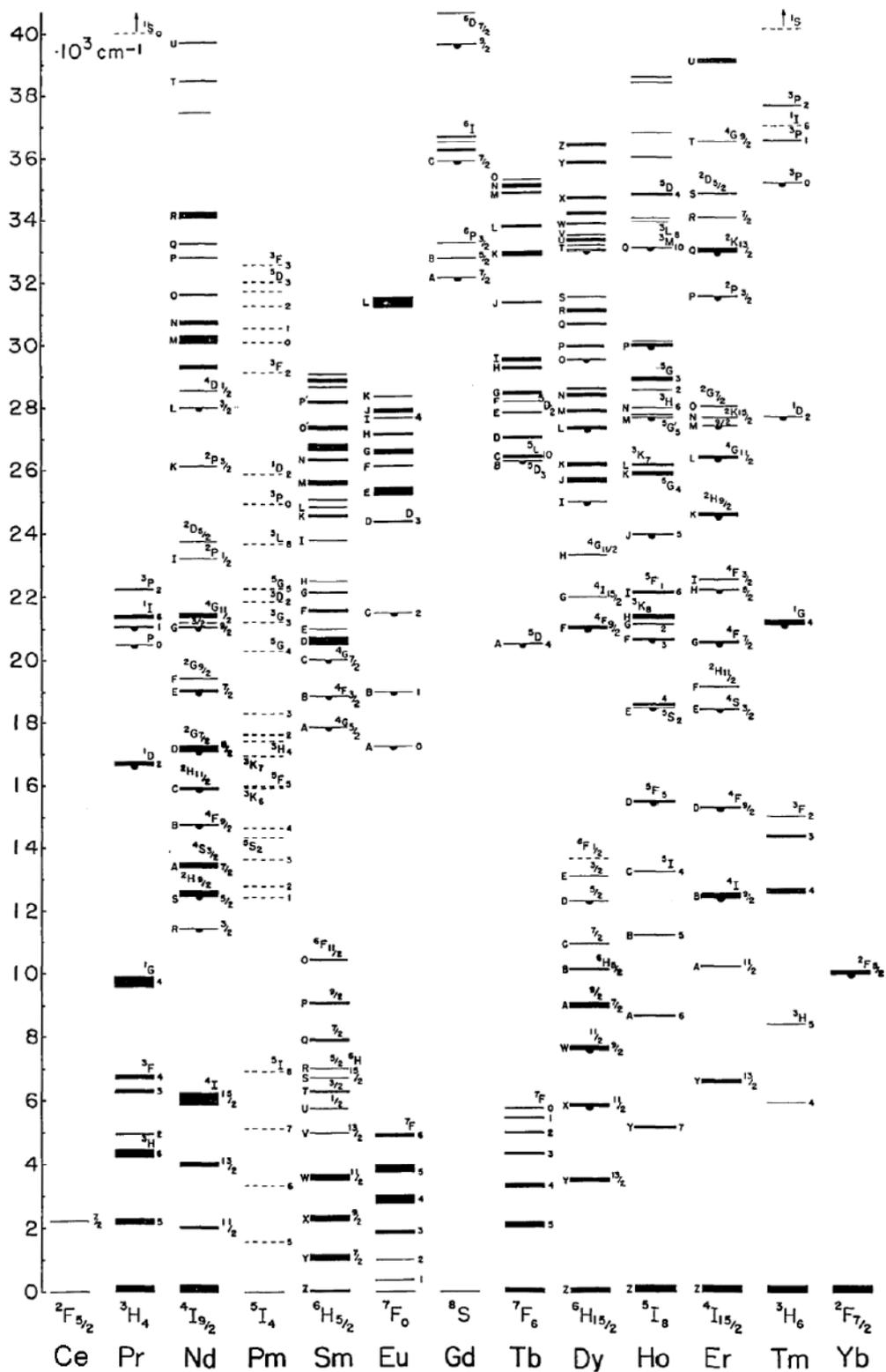


Figura 4: Diagrama parcial dos níveis de energia de íons terras-raras. (Fonte: [26]).

2.8 Relação da fotoluminescência com a temperatura

A luminescência de qualquer material é afetado pela temperatura, modificando sua forma e intensidade, até mesmo podendo a se extinguir. A mudança ocasionada pela

temperatura pode afetar uma ou mais características da luminescência, permitindo assim, muitas formas de aproveitamento para a aferição da temperatura.

2.8.1 Método de aferição da temperatura de excitação e emissão pela mudança de posição e largura de bandas

As bandas em espectros de excitação e emissão são caracterizadas pela posição do seu valor máximo, e sua largura, também chamada de largura a meia altura [1, 11]. Comumente, tais características das bandas de excitação e emissão são dependentes da temperatura, em qualquer material. Essa dependência advém de vários processos, como por exemplo a variação de energia de níveis eletrônicos, dilatação da estrutura cristalina, mudanças no índice de refração, etc.

Em materiais dopados com íons de lantanídeos trivalentes, há a presença de uma banda de alta intensidade e grande largura de banda, chamada de banda de transferência de carga (CT), e outros picos pequenos, sendo esses últimos, resultado de transições eletrônicas dentro do dopante, e possui quase nenhuma modificação pela temperatura [1]. No entanto, CT tem grande variação com a temperatura, podendo chegar a uma variação de $0.6\text{nm}/\text{K}$ [11]. As bandas de emissão se alargam com o aumento da temperatura, e na maioria dos casos essa variação é linear com a temperatura, porém para os lantanídeos, essa mudança é pequena demais para métodos de aferição da temperatura. Um exemplo pode ser visto na Fig. 5.

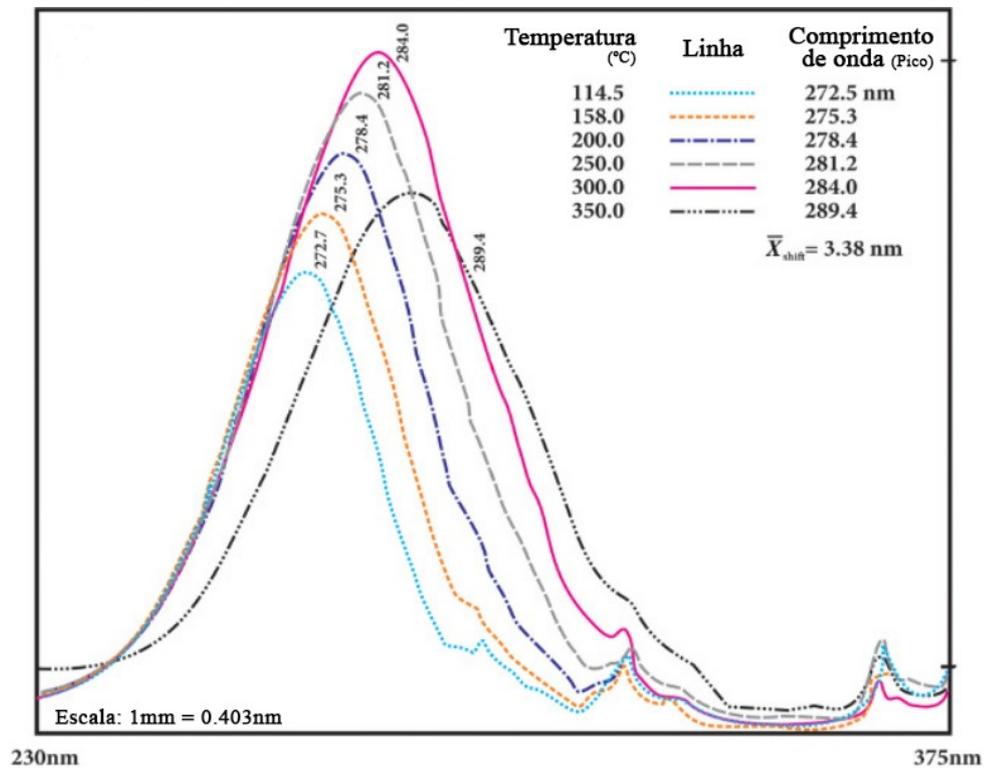


Figura 5: Imagem modificada, espectro de excitação de Y_2O_3 dopado com Eu^{3+} . (Fonte: Allison SW, Gillies GT. Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications. Rev Sci Instrum 1997;68(7):2615–50.)

Segundo Dramicanin [11]: “A aferição da temperatura utilizando das larguras de bandas de emissão é em primeira instância, impraticável. Mudanças na largura é relativamente pequena, e sua estimativa é demorada. Por essas razões, não há nenhum método proposto até hoje para tal aplicação.”

2.8.2 Aferição da temperatura pelo tempo de decaimento do material

Utilizando o gráfico disposto na Fig. 6, que descreve o comportamento de uma amostra que foi excitada, vemos que podemos separar três comportamento distintos em três intervalos de tempo distintos. Primeiro, pulso de excitação (*Excitation pulse*), é o período que a amostra recebe o pulso, e já instantaneamente a amostra excitada começa a emitir, no entanto não há uma conformidade na população excitada. Segundo, período de elevação, aumento de emissão causado pelo acúmulo do número de elétrons excitados para estados de maior energia, chamado de tempo de subida ou tempo de população (*Rise period*). Terceiro, período de decaimento, após que os elétrons são elevados para estados superiores de energia, ficam instáveis e começam a decair emitindo radiação, a emissão também decai, já que o número de elétrons excitados diminui (*Decay time*). Os dois primeiros períodos tomam pouco tempo para serem concluídos, comparando com o terceiro, e geralmente não são aferidos já que mesmo que contém importantes informações para determinação da temperatura, são de difícil aferição, pois são períodos extremamente curtos. [11]

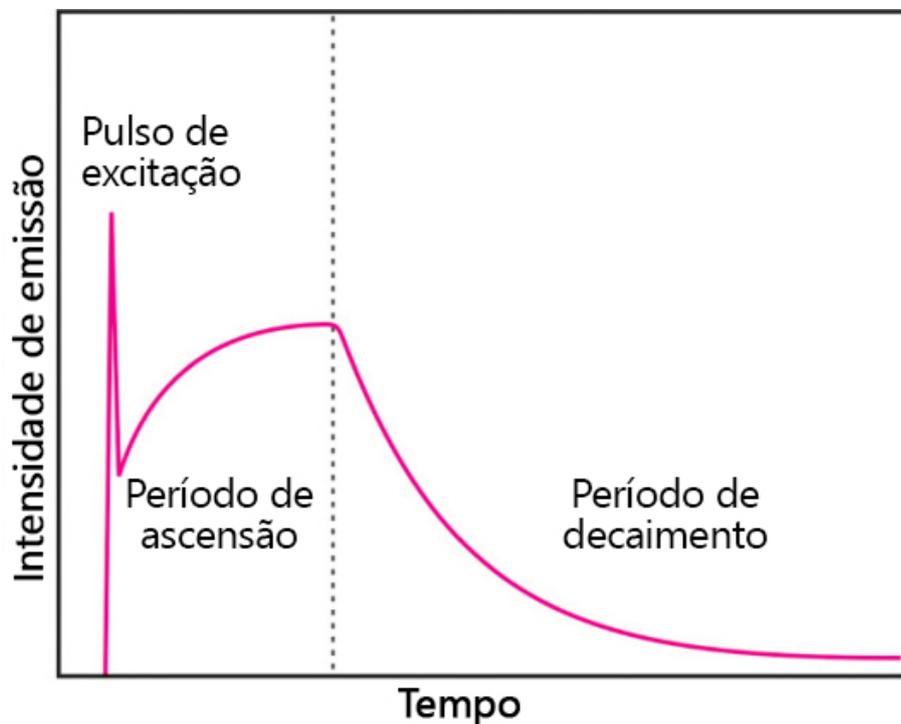


Figura 6: **Imagem modificada, comportamento temporal comum de emissão.**(Fonte: [11] p.73)

Métodos de aferição por tempo ou frequência são raramente usados para o primeiro e segundo período, já que é utilizado um laser pulsado para tal, e para o terceiro período pode ser utilizada uma fonte luminosa contínua modulada. Até hoje, poucos artigos

foram publicados utilizando frequências para determinação da temperatura, porém para o método utilizando o tempo, a quantidade de artigos é vasta [1, 11].

Visto que é um método que depende do material, e não de concentração ou probabilidade da distribuição no hospedeiro, e nem das flutuações da fonte, este método é bem visto, já que não depende de outras variáveis para que seu resultado seja preciso. Como é necessário somente o monitoramento de uma banda, é de grande auxílio para criação de mapas termais do material. Porém, o método apresenta certas limitações quanto a lantanídeos, já que a resolução de tempo para temperatura abaixo de 60°C é muito pequena, tornando inutilizável para aplicações médicas ou biológicas. Mas, para valores altos de temperatura, o método se mostra muito eficiente e praticável [1, 6].

2.8.3 Aferição da temperatura pela razão entre bandas do espectro FIR (Fluorescence Intensity Ratio)

O método mais frequentemente usado para aferição de temperatura pela luminescência térmica é a razão entre intensidades de dois picos de emissão do material. Este método é de grande importância pois se auto-referencia, tem grande sensibilidade nos resultados e também pode ser usado pra criar imagens. Isso se faz possível, já que este método se apoia na ideia de utilizar os valores obtidos para intensidades absolutas, e tomando a razão entre elas. Já que é dependente somente das intensidades, é possível utilizar diferentes materiais de prova, dando a tal método grande versatilidade e usabilidade em uma variedade de situações. Sendo possível utilizar um ou dois centros de emissão do material. [1, 3, 6, 11]

A configuração de um centro de emissão costumeiramente é utilizado por fósforos dopados com terras-raras, porém outros materiais também já foram usados, como por exemplo o rubi [11]. E no caso de materiais dopados com elementos terras-raras, este método se aproveita da intensidade de emissão originada de dois estados excitados não muito separados de íons dos lantanídeos, e também não muito utilizado, a razão entre as intensidades das emissões ocasionadas da transição de elétrons que acabam em dois subníveis Stark diferentes [2].

Assim, pode-se considerar dois estados excitados de íons dos lantanídeos termicamente conectados quando a diferença de energia é menor ou igual a 2000cm^{-1} , tal diferença permite a promoção de elétrons para um estado de maior energia de um estado de menor usando energia térmica [30]. Portanto com a distribuição de Boltzmann, ambos os estados tem sua ocupação por elétrons descrita por:

$$N_H = N_L \cdot \exp(-\Delta E/K_B T) \quad (2.2.01)$$

onde N_H e N_L são o número de elétrons nos estados excitados de maior e menor energia, respectivamente, ΔE é a diferença de energia entre os níveis de energia desses estados, K_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. Assim podemos, ao utilizar que a intensidade de luminescência em um estado é aproximadamente descrita como [1]:

$$I_i = g_i A_i h \nu_i \cdot \exp(-\Delta E / K_B T) \quad (2.2.02)$$

onde h é a constante de Plank, g_i é a degenerescência do estado excitado, A_i é taxa de emissão espontânea, ν_i é frequência de emissão, assim podemos montar a razão entre dois estados (FIR):

$$FIR(T) = \frac{I_H(T)}{I_L(T)} = C \cdot \exp(-\Delta E / K_B T) \quad (2.2.03)$$

$$C = c \cdot \frac{g_H A_H h \nu_H}{g_L A_L h \nu_L}$$

Portanto ao tomarmos o logaritmo natural de FIR podemos obter uma relação inversa com a temperatura.

$$\begin{aligned} \text{Log}_e[FIR] &= \text{Log}_e[C \cdot \exp(-\Delta E / K_B T)] \\ &= \text{Log}_e[C] - \frac{\Delta E}{K_B} \cdot \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (2.2.04)$$

$$\text{Log}_e[FIR(T)] = \text{Log}_e[C] - \frac{\Delta E}{K_B} \cdot \frac{1}{T}$$

Os valores de $\text{Log}_e[C]$ e $\Delta E / K_B$ podem ser obtidos respectivamente ao extrapolar-se a curva da razão de emissão e tomar o valor que cruza o eixo de $\text{Log}[FIR]$ e calcular o coeficiente linear, respectivamente. Uma curva de exemplo pode ser observada na Fig. 7.

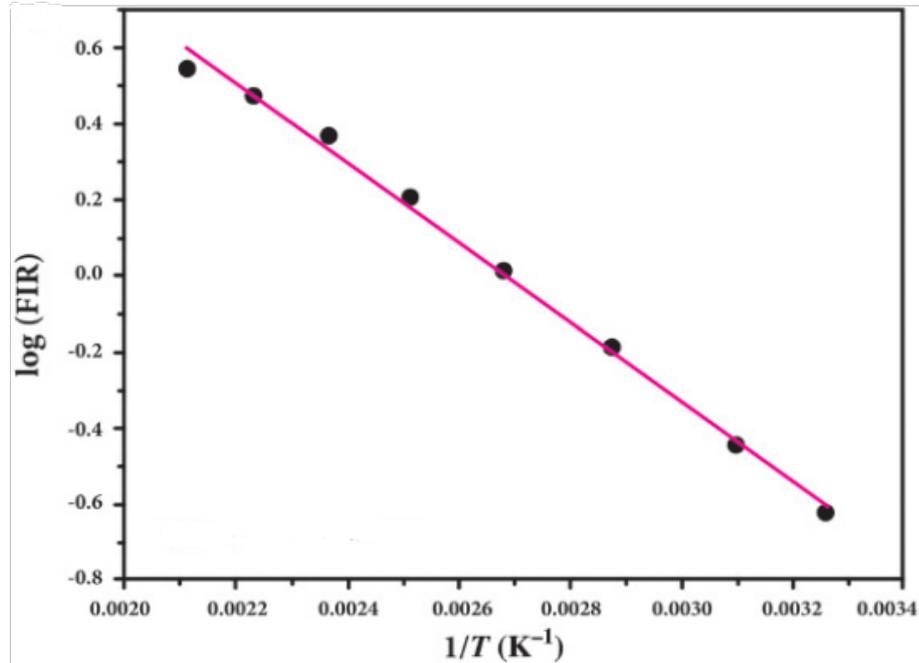


Figura 7: Exemplo de curva obtida da equação (2.2.04). (Fonte: [11] p.71)

A baixas temperaturas, o estado de maior energia estará menos populado pois os elétrons não terão energia suficiente para atravessar a diferença de energia entre os estados, e

também por conta da taxa de relaxação não radiativa ser bem alta para estados não muito distantes. Portanto, a utilização desse método tem um fator limitante que determina que, quanto menor for a diferença de energia entre os estados de energia excitados, menor vai ser a temperatura que será possível utilizá-lo. Porém conforme a temperatura aumenta, o estado de maior energia fica mais populado, e assim, a intensidade de emissão desse estado aumenta com a diminuição da população de elétrons do estado de menor energia, mas, ambos estados perdem intensidade por conta do efeito de *temperature quenching*([11] cap. 3), até o ponto onde um ou os dois se tornem indetectáveis.

O limite de temperatura superior do método FIR é dependente majoritariamente da energia de fônon da matriz hospedeira, e do íon lantanídeo utilizado. E também por conta que as incertezas aumentam demasiado perto a esse limite. O limite máximo de diferença de energia é 2000 cm^{-1} , já que níveis de energia não são considerados acoplados termicamente acima desse valor. Podemos ver um exemplo na Fig. 8.

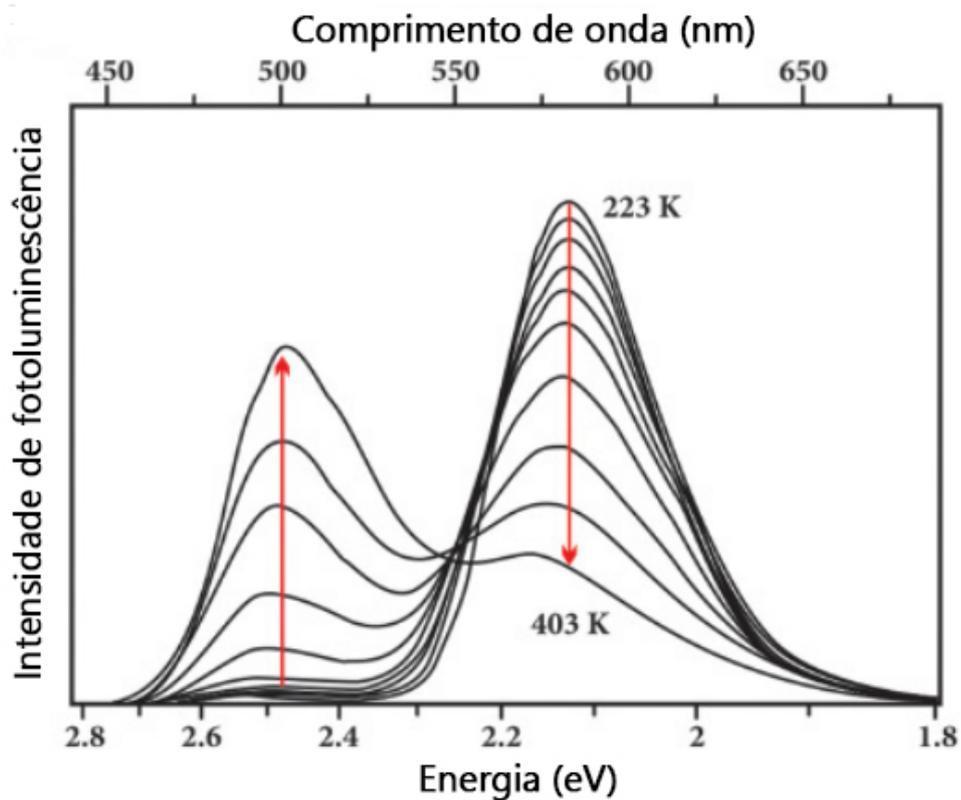


Figura 8: Imagem modificada, espectro de emissão do $CdSe : Mn^{2+}$ em diferentes temperaturas.(Fonte: [33])

3 Descrição experimental

Para este trabalho foram selecionadas amostras já sintetizadas, portanto não houve a necessidade de produção de novas amostras. Assim, aqui não se faz necessário a apresentação do processo de síntese, sendo que isso já está bem apresentado pela literatura [7, 24, 27–29]. Aqui sendo apresentado apenas a técnica utilizadas para a análise específica da emissão em função da temperatura.

3.1 Espectroscopia de emissão

Para este trabalho, a configuração foi composta por um laser de excitação de Hélio - Cádmio (He-Cd) com comprimento de onda selecionável de 325nm e 442nm . O comprimento de onda de 325nm foi utilizado para as amostras LSCAS dopadas com 5% de Neodímio (Nd^{3+}), com 2% de Térbio (Tb^{3+}) e Érbio (Er^{3+}), já o comprimento de onda de 442nm foi utilizado para as amostras de LSCAS dopadas com Praseodímio (Pr^{3+}) e Érbio (Er^{3+}).

Como pode ser visto no esquema da montagem na Fig. 9, o feixe de laser era refletido em um espelho e passava por um modulador mecânico, e assim atingia a amostra onde uma fibra ótica captava a luminescência do material e enviava a um monocromador com uma fotomultiplicadora de silício acoplada. A fotomultiplicadora enviava o sinal detectado para um amplificador lock-in e finalmente depositava os dados no computador. O aumento e aferição da temperatura no sistema constituído de um forno e da amostra, que faziam contato térmico por uma pasta térmica, se dava por um controlador de temperatura conectado a resistores no forno de alumínio e um termopar fazendo contato por meio de pasta térmica dentro de uma cavidade, respectivamente. As medidas foram realizadas nas temperaturas: 10, 20, 30, 40, 50 e 60°C .

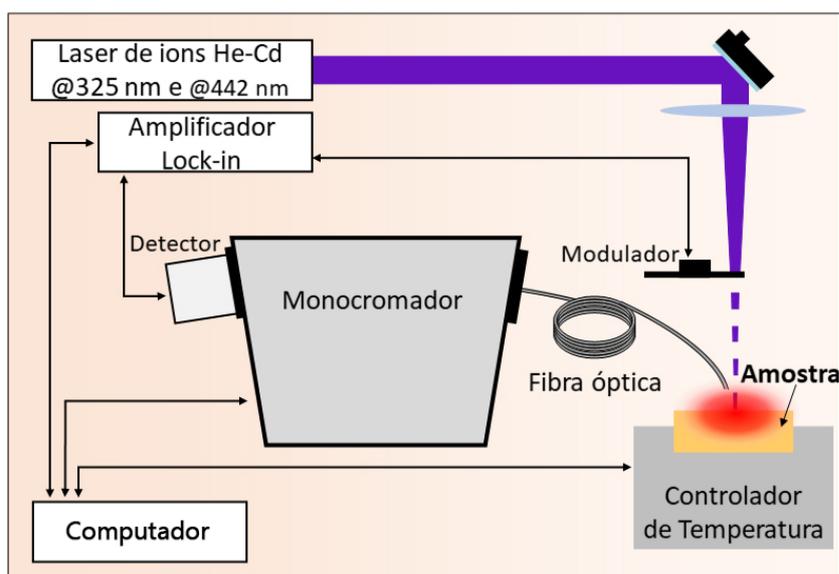


Figura 9: Configuração da montagem experimental.

Na espectroscopia de emissão, o objetivo final é obter um espectro dos comprimentos de ondas que uma amostra pode emitir sendo excitada em um comprimento de onda específico. O comprimento de onda de excitação é escolhido de forma a combinar com alguma banda de absorção do material, que nesse caso são íons terras-raras.

Cada íon terra-rara possui espectros de absorção e excitação específicos, os quais estão intrinsecamente relacionados à intensidade de emissão. No entanto, por ser um estudo introdutório sobre as possíveis capacidades térmicas de alguns íons terras-raras inseridas na matriz vítrea LSCAS, o trabalho consistiu de utilizar dois comprimentos de ondas muito energéticos, sendo dentro da região do ultravioleta-azul ($325nm$ e $442nm$), que podem não ser os comprimentos de onda ideais para cada íon, mas conseguem excitar os íons selecionados, fornecendo espectros de emissão. Posteriormente a este trabalho, é de interesse encontrar comprimentos de onda que otimizem a emissão das amostras, também otimizando as possíveis capacidades de resposta termométrica que as amostras possam vir a apresentar.

4 Discussão dos resultados

Aqui serão discutidos os resultados obtidos para cada amostra separadamente. O objetivo maior desse trabalho é observar se os íons selecionados como dopantes para o vidro LSCAS possuem resposta termométrica. Resultados positivos trarão boas perspectivas para trabalhos futuros.

4.1 Neodímio (Nd^{3+})

O primeiro metal terra-rara selecionado é sem dúvidas o mais utilizado e estudado pela literatura. Já é utilizado em diversos materiais como meio ativo para cavidades lasers [8]. O Nd^{3+} possui diversos níveis eletrônicos distribuídos desde energias relacionadas ao infravermelho até energias relacionadas ao ultravioleta, como mostra a Fig. 10.

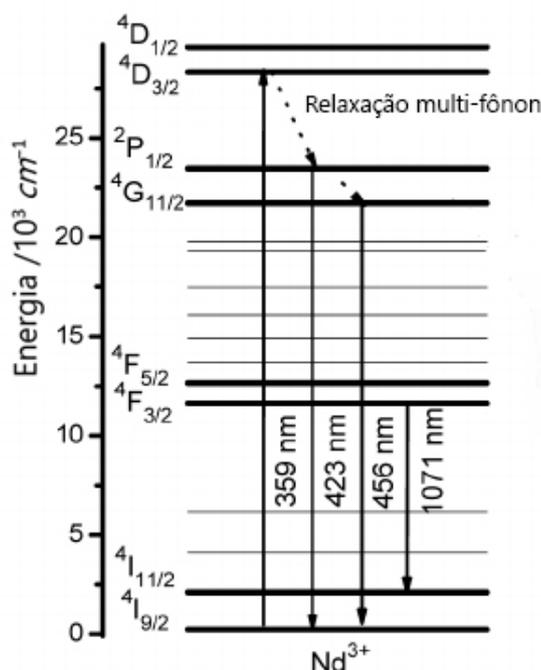


Figura 10: **Imagem modificada, decaimentos dos estados excitados do íon de Neodímio trivalente.** (Fonte: Linlin L., Mingming L., Shuzhen C., Yanmin Y., and Yaohua M., *Near-infrared quantum cutting in Nd³⁺ and Yb³⁺ Doped BaGd₂ZnO₅ phosphors*, Optical Materials Express Vol. 5 Issue 4, p. 756-763 (2015), DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.5.000756> .

O Nd^{3+} apresenta diversos níveis eletrônicos em energias da região do visível e ultravioleta, podendo absorver praticamente todos esses comprimentos de onda. No entanto, pelo fato de possuir tantos níveis, eles acabam ficando muito próximos uns dos outros, assim, favorecendo o decaimento por transições não radiativas, ou seja por relaxação multi-fônon (*Multi-phonon relaxation*). Esse tipo de relaxação acarreta em perdas térmicas para o sistema, até alcançar o nível ${}^4\text{F}_{3/2}$, que então possui distâncias significativas dos níveis inferiores. Devido a essa diferença de energia, a transição radiativa se torna

favorável, e predominante, não é a toa que ele é utilizado como meio ativo para laser utilizando esse nível eletrônico para a emissão laser [31].

Todavia, embora a predominância seja de processos não radiativos, ainda há uma pequena quantidade detectável de transições radiativas, sendo elas emissões na região visível do espectro eletromagnético, como mostra a Fig. 11.

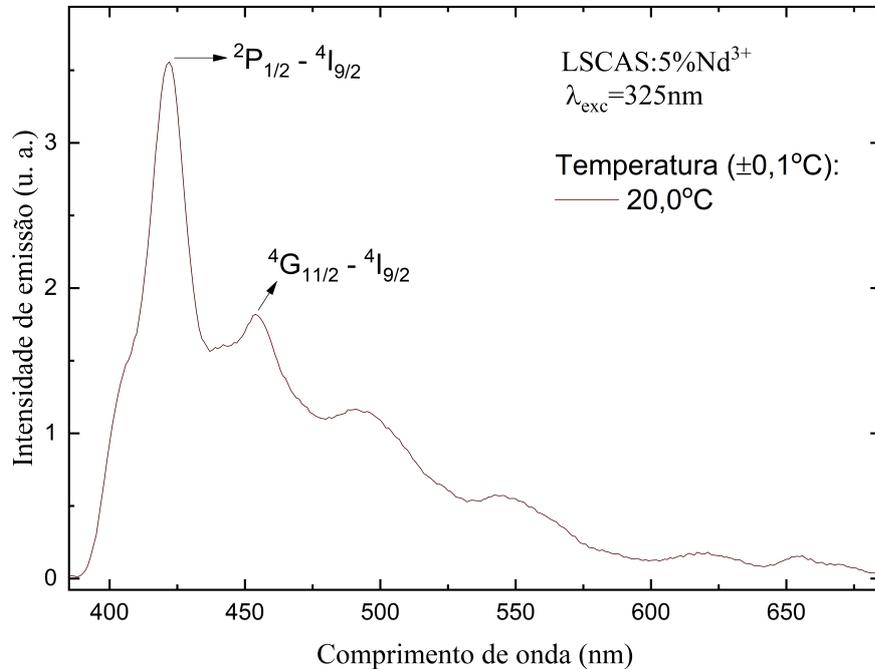


Figura 11: **Espectro de emissão da amostra LSCAS dopada com 5% de Nd^{3+} , a uma temperatura de 20°C , sob excitação de 325nm .**

Quando incidido radiação em 325nm sob o Nd^{3+} , os elétrons do nível fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ são promovidos ao nível $^4\text{D}_{3/2}$. Após um decaimento por transição não radiativa, esses elétrons alcançam os níveis $^2\text{P}_{1/2}$ e $^4\text{G}_{11/2}$, de onde podem decair radiativamente, mostrado na Fig. 11, sendo referentes aos comprimentos de onda 423 e 456nm , além de outras emissões provenientes de níveis inferiores, que já se fazem necessários estudos complementares para suas determinações.

Mas o interesse aqui se faz na resposta termométrica que o Nd^{3+} pode apresentar. Então a Fig. 12 apresenta os espectros obtidos em diferentes temperaturas. É interessante notar que a intensidade apresenta o comportamento de diminuição conforme a temperatura aumenta. Isso de certa maneira já esperado, uma vez que ocorre o efeito de *temperature quenching*, no entanto esse efeito não é o mais desejável para ser utilizado como método termométrico, pois implica dificuldade em calibração, e pode apresentar diversos erros de medida.

Uma forma de observar outra possível resposta termométrica do espectro é normalizar todo o espectro por algum ponto característico em todas as curvas. A Fig. 13 mostra os mesmos espectros de fotoluminescência da Fig. 12, no entanto, normalizados pela intensidade emitida no comprimento de onda de 422nm . Então podemos perceber que outros

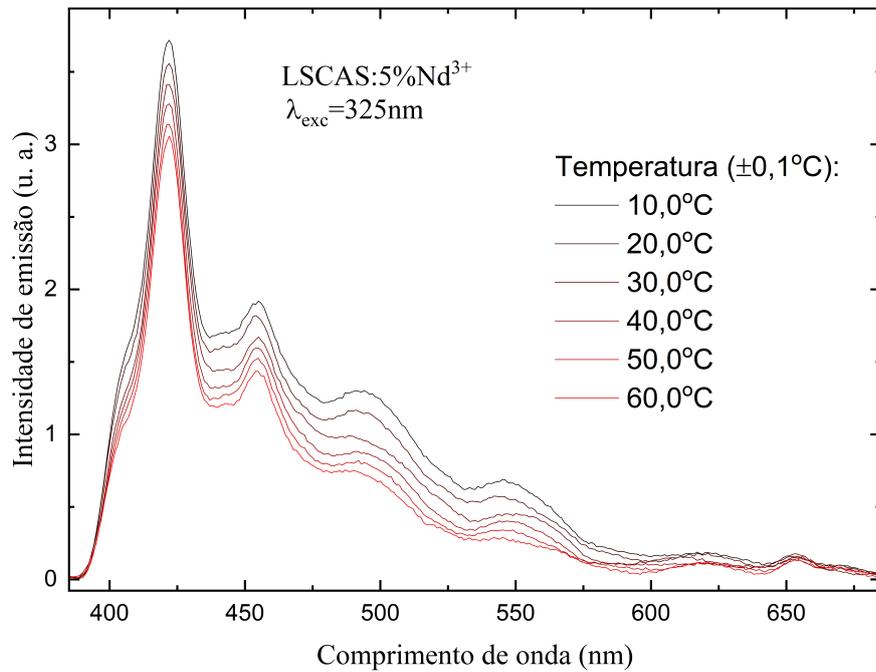


Figura 12: Espectros de emissão da amostras LSCAS dopada com 5% de Nd^{3+} , em diferentes temperaturas, sob excitação em 325nm.

picos ou bandas sofrem diferentes influências com a variação de temperatura comparadas com o pico em 422nm.

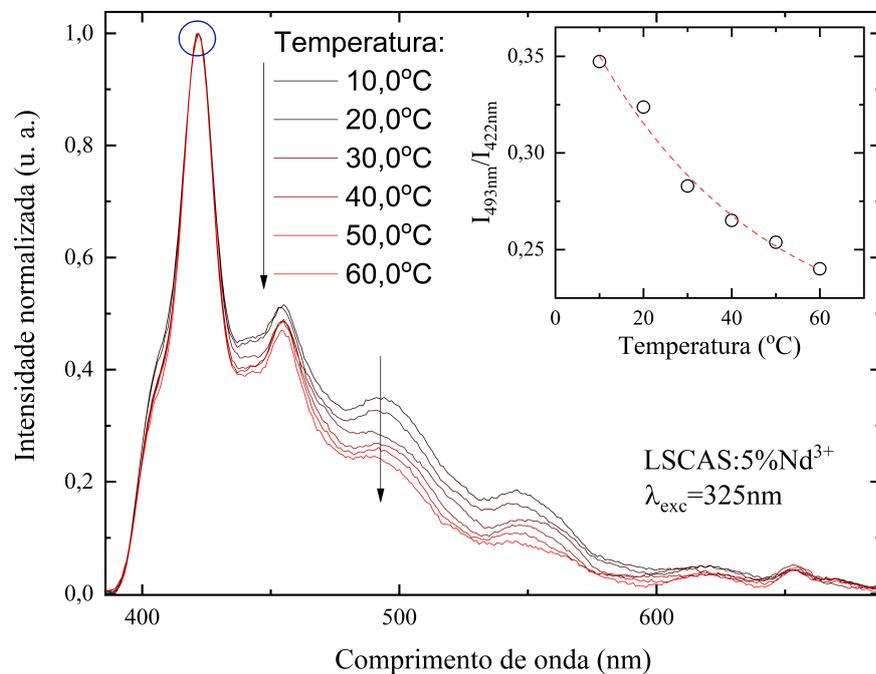


Figura 13: Espectros de emissão normalizados em $\lambda = 422 \text{ nm}$. Inset apresenta o comportamento da razão da intensidade de emissão do pico em 493 nm com o pico em 422 nm em função da temperatura, sendo a curva tracejada vermelha um guia aos olhos.

Podemos comparar as influências da temperatura fazendo a razão entre as máximas

intensidades de emissão do pico em 493nm com a do pico em 422nm em função da temperatura. Na Fig. 13 está apresentada esta razão entre tais intensidades de emissão. Podemos observar que há uma nítida dependência com a temperatura, sendo esse método mais satisfatório do que comparando apenas a variação de intensidade absoluta de emissão. Portanto, a amostra LSCAS dopada com 5% de Nd^{3+} possui resultados positivos para utilização como material termométrico.

4.2 Praseodímio (Pr^{3+})

Outro íon de interesse para meio ativo para cavidades lasers, o Praseodímio atrai o interesse devido a intensa emissão na região do infravermelho, mais especificamente no comprimento de onda de $1,5\mu\text{m}$, que é o comprimento de onda das telecomunicações [32]. Mas além dessa aplicação, Pr^{3+} apresenta também uma intensa emissão na região espectral entre o verde e o azul (487 a 550nm) e emissões mais fracas na região do vermelho (600 a 650nm), como é observado no diagrama de energias apresentado pela Fig. 14.

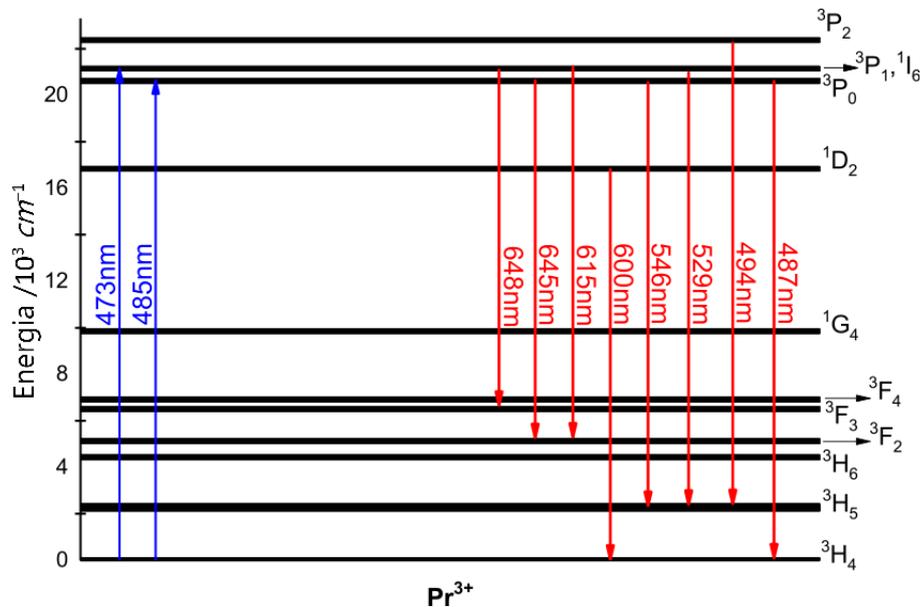


Figura 14: Imagem modificada, decaimentos dos estados excitados do íon de Praseodímio trivalente. (Fonte: Taniguchi, M. M., Marconi, J. D., Herculano, L. S., Belançon, M. P. (2018). *On the prospects of enhance glass based devices with silver nanoparticles: The case of Pr³⁺ doped tellurite-tungstate glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 749, 871–877. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.03.281>)

No entanto, quando inserido na matriz LSCAS, o Pr^{3+} apresenta um pequeno deslocamento de sua emissão comumente encontrada na literatura, como mostra a Fig. 15, possuindo emissão em praticamente toda região do visível, no entanto com significativa variação de intensidade. Sendo que o espectro apresentado é de uma amostra LSCAS dopada com 2% de Praseodímio, excitada com comprimento de onda de 442nm, à temperatura de 20°C.

Diferentemente do Nd^{3+} , Pr^{3+} possui nível mais afastados uns dos outros, portanto apresenta essa vasta emissão no visível, sendo as transições radiativas destacadas na

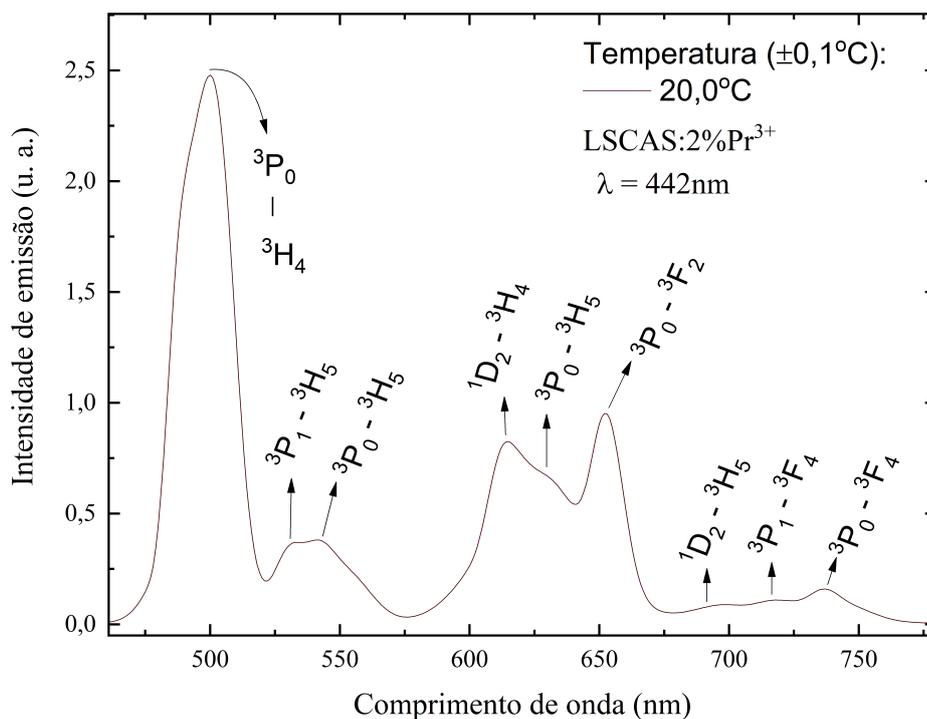


Figura 15: Espectro de emissão da amostra LSCAS dopada com 2% de Pr^{3+} , a uma temperatura de 20°C, sob excitação de 442nm.

Fig. 15 quando excitado no comprimento de onda de 442nm. No entanto, novamente, o interesse maior neste trabalho é quanto ao caráter termométrico que essa amostra possa apresentar, assim, a Fig. 16 apresenta os espectros de fotoluminescência em diferentes temperaturas.

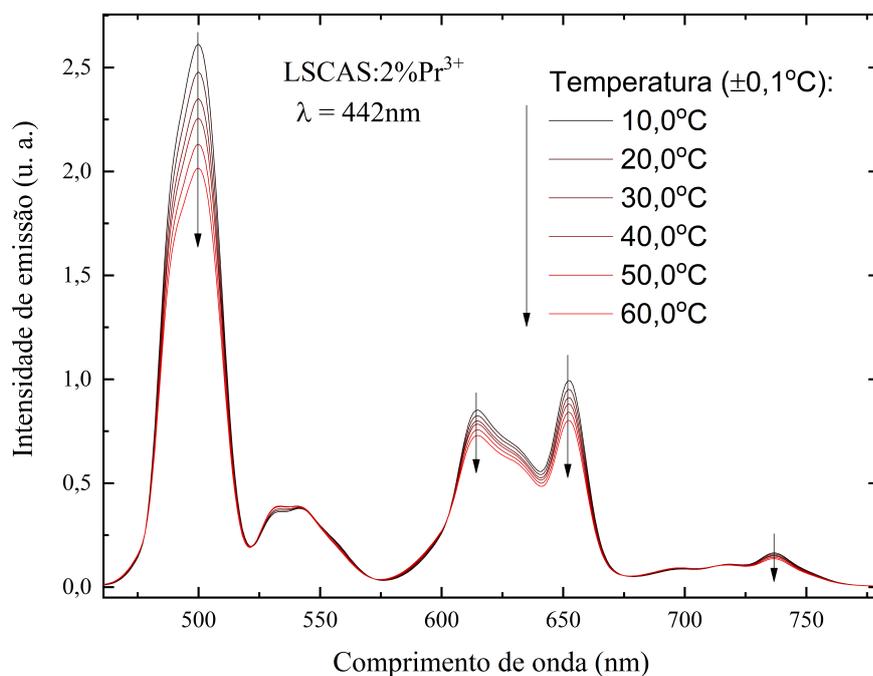


Figura 16: Espectros de emissão da amostras LSCAS dopada com 2% de Pr^{3+} , em diferentes temperaturas, sob excitação em 442nm.

Pela Fig. 16 é nítida a variação de de intensidade de algumas bandas de emissão. Mas mesmo assim, é interessante fazer a normalização pela intensidade de emissão da banda no comprimento de onda de 547nm. A Fig. 17 mostra os mesmos espectros de fotoluminescência da Fig. 16, após a normalização pela intensidade emitida no comprimento de onda de 547nm.

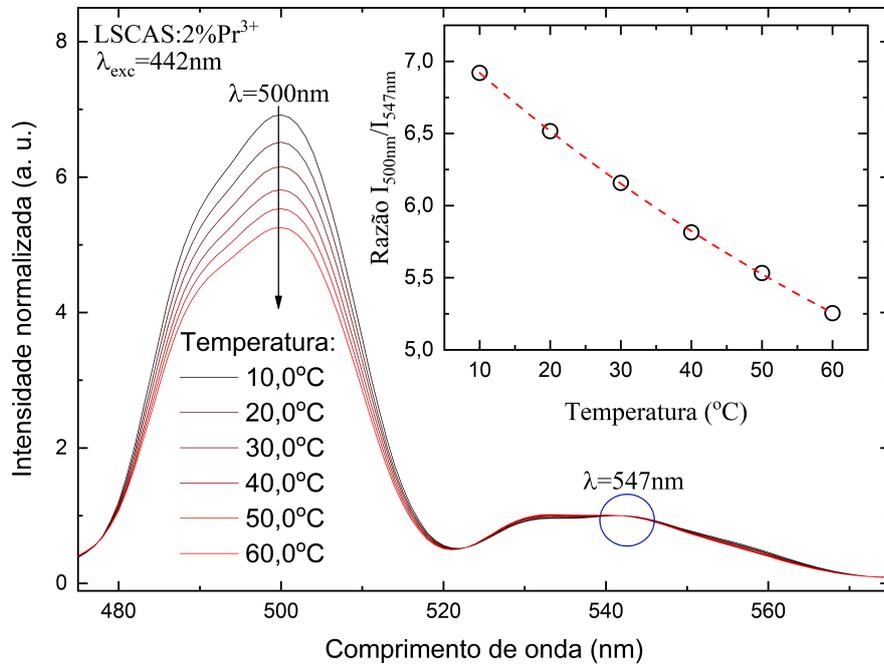


Figura 17: Espectros de emissão normalizados em $\lambda = 547 \text{ nm}$. Inset apresenta o comportamento da razão da intensidade de emissão do pico em 500 nm com o pico em 547 nm em função da temperatura, sendo a curva tracejada vermelha um guia aos olhos.

Assim como para o Nd^{3+} , para o Pr^{3+} podemos comparar as influências da temperatura fazendo a razão entre as máximas intensidades de emissão do pico em 500nm com a do pico em 547nm em função da temperatura. Essa razão é apresentada no inset da Fig. 17. Novamente comparando com o resultado apresentado pelo Nd^{3+} , observamos uma ainda mais nítida dependência com a temperatura da razão de emissões. Portanto, a amostra LSCAS dopada com 2% de Pr^{3+} possui resultados muito positivos para utilização como material termométrico.

4.3 Térbio (Tb^{3+})

O Térbio é mais um metal terra-rara que possui significativa emissão na região espectral do visível, mais especificamente em comprimentos de onda caracterizados como luz verde. O Térbio já possui uma especificidade com relação aos outros metais terras-raras, que é a proximidade do seu estado $4f^75d$ com níveis do estado $4f$, o que aumenta, e muito a seção de choque de absorção de estado excitado [34, 35]. Embora não seja tão nítido pelo diagrama de níveis eletrônicos apresentado na Fig. 18, o Térbio apresenta diversas

possibilidades de transições não radiativos por meio de transferência de energia entre níveis. Sendo sua emissão muito influenciada por essas transferências de energia, que são altamente influenciadas pela concentração de Tb^{3+} presentes no material

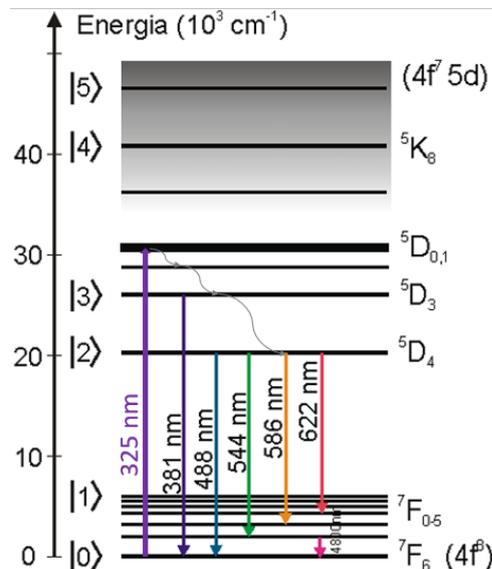


Figura 18: **Imagem modificada, decaimentos dos estados excitados do íon de Térbio trivalente.** (Fonte: [34])

Embora o diagrama de energias da Fig. 18 apresente uma possível transição radiativa relativa ao comprimento de onda 381nm, a amostra utilizada neste trabalho não apresentou intensidade significativa de emissão. Como já comentado, o Térbio possui grande influência da concentração de íon inserido no meio, e a amostra em questão possui 15% de Térbio, o que é basicamente um limite que a matriz vítrea consegue aceitar. Portanto conseguimos apenas observar as outras quatro bandas de emissão características desse íon, apresentadas na Fig. 19. Sendo relativas as transições radiativas do nível excitado 5D_4 para os níveis 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 e 7F_3 , correspondendo aos comprimentos de onda de emissão 488, 545, 582 e 625nm, respectivamente.

A Fig. 20 apresenta os espectros de fotoluminescência da amostra LSCAS dopada com 15% de Tb^{3+} para diferentes temperaturas, sendo excitada com um comprimento de onda de 325nm.

Diferentemente das duas amostras antecedentes, não é clara a dependência da intensidade de emissão com a temperatura, apenas uma pequena variação no pico central da transição do nível 5D_4 para o nível 7F_5 . Para melhor analisarmos essa variação, a Fig. 21 mostra os mesmos espectros de fotoluminescência da Fig. 20, após a normalização pela intensidade emitida no comprimento de onda de 490nm.

Com a normalização é melhor observada a influências da temperatura na intensidade de emissão. Além disso fazendo a razão entre as máximas intensidades de emissão do pico em 551nm com a da banda em 490nm em função da temperatura, que está apresentada no inset da Fig. 21, podemos observar que existe essa influência, no entanto, é menos pronunciada que nas amostras antecessores. Assim, a amostra LSCAS dopada com 15%

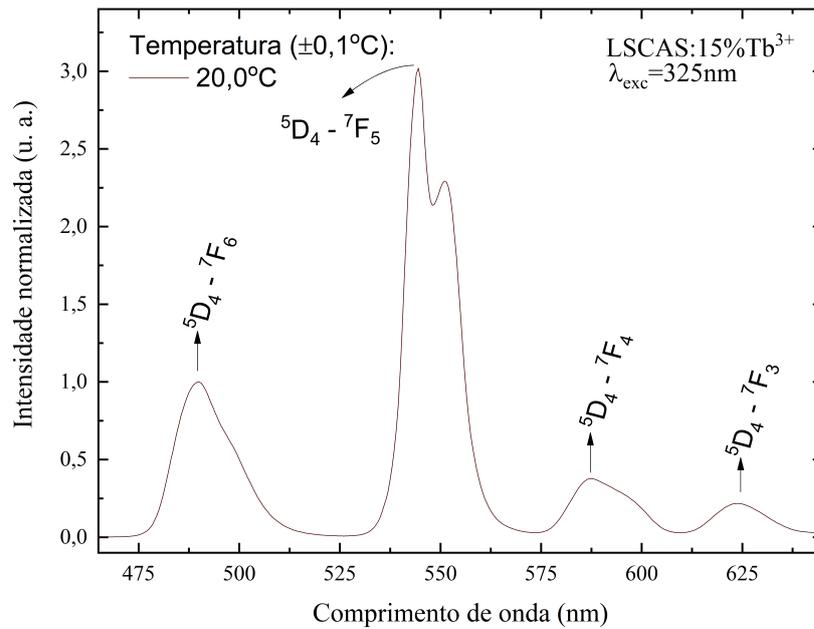


Figura 19: Espectro de emissão da amostra LSCAS dopada com 15% de Tb^{3+} , a uma temperatura de 20°C, sob excitação de 325nm.

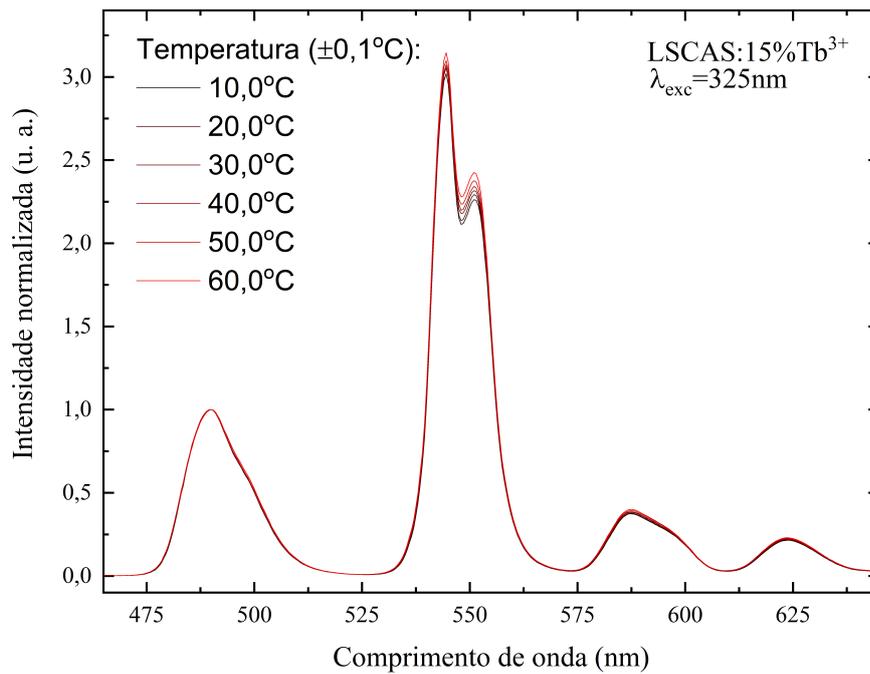


Figura 20: Espectros de emissão das amostras LSCAS dopada com 15% de Tb^{3+} , em diferentes temperaturas, sob excitação em 325nm.

de Tb^{3+} possui resultados para utilização como material termométrico, no entanto pode haver condições mais interessantes para essa aplicação, ou talvez seja apenas uma questão da concentração de dopante utilizada, sendo algo a ser investigado futuramente.

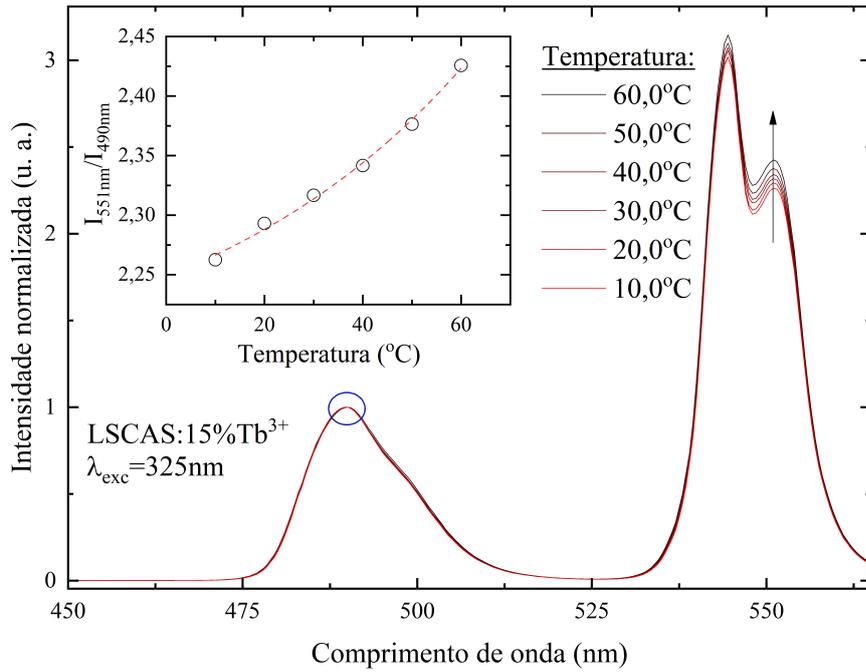


Figura 21: Espectros de emissão normalizados em $\lambda = 490 \text{ nm}$. Inset apresenta o comportamento da razão da intensidade de emissão do pico em 551 nm com o pico em 490 nm em função da temperatura, sendo a curva tracejada vermelha um guia aos olhos.

4.4 Érbio (Er^{3+})

Por fim, apresentamos os resultados da amostra dopada com Er^{3+} . O Érbio também é muito pesquisado para utilização em telecomunicações, pois possui intensa emissão em 1550 nm , como mostra o diagrama de níveis apresentado pela Fig. 22, mas ele já vem a muito sendo utilizado como laser de fibra óptica, tanto para emissões em 1550 , quanto para 975 nm , e ainda laser sintonizáveis varrendo uma região de 1520 a 1580 nm [36].

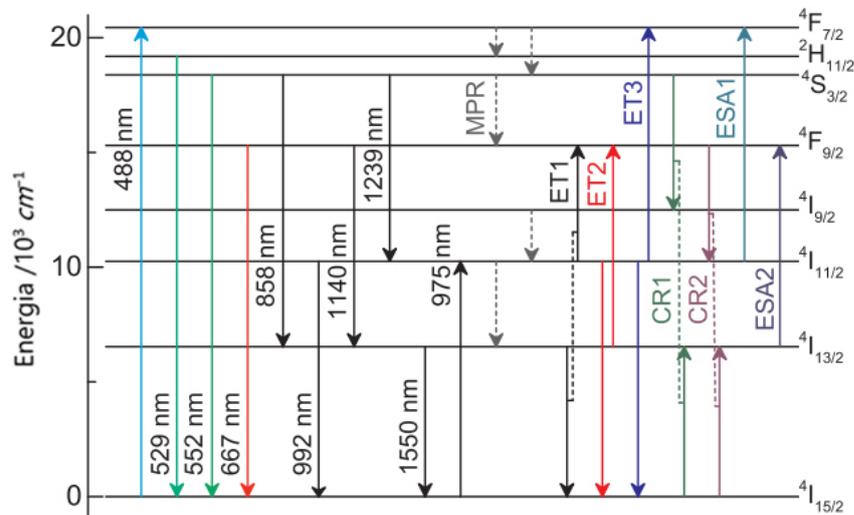


Figura 22: Imagem modificada, decaimentos dos estados excitados do íon de Érbio trivalente. (Fonte: [36])

Da mesma forma que o Térbio, o Érbio possui diversos níveis de energia na região relativa à radiação visível, possuindo uma significativa emissão na região da cor verde, como mostra a Fig. 23. Além disso, a Fig. 23 já trás as curvas de emissão da amostra de CAS dopada com 4% de Er^{3+} em diferentes temperaturas, sob excitação em 442nm.

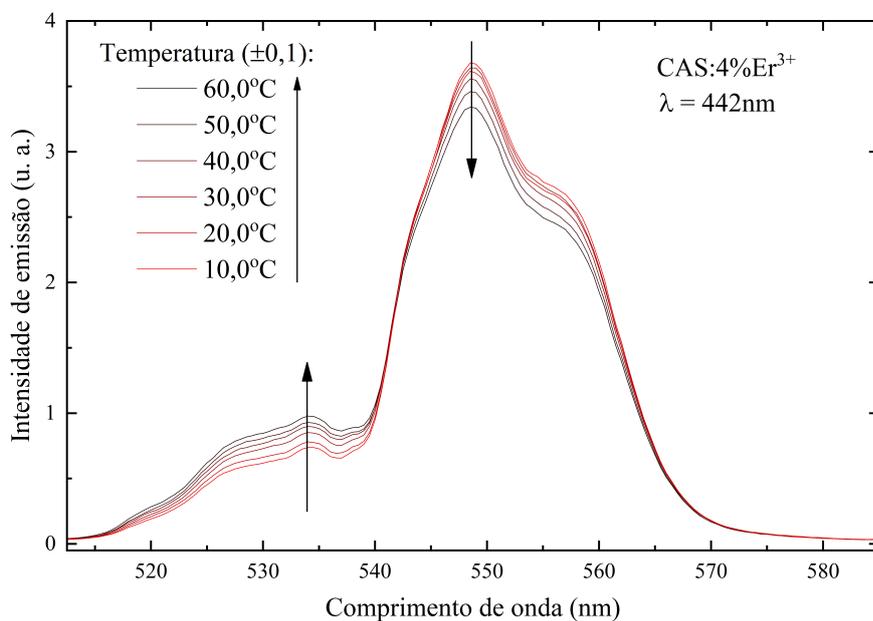


Figura 23: **Espectros de emissão da amostras CAS dopada com 4% de Er^{3+} , em diferentes temperaturas, sob excitação em 442nm.**

A Fig. 23 já mostra um tendência diferente que vimos nas outras amostras. Nessa, há a diminuição da emissão em 549nm com a temperatura, enquanto que há um aumento da intensidade de emissão da banda em 534nm. A Fig. 24 trás as curvas de fotoluminescência normalizadas pela intensidade de emissão da banda em 549nm.

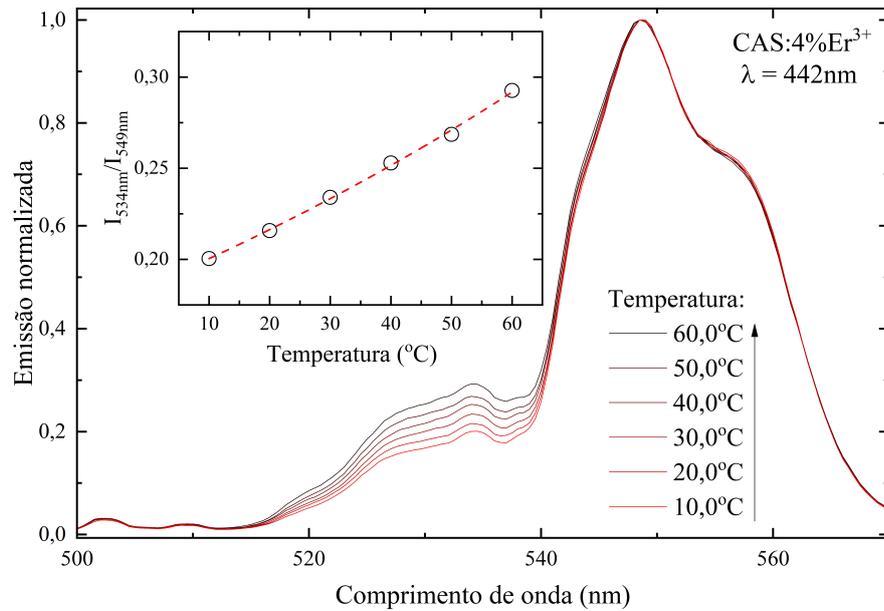


Figura 24: Espectros de emissão normalizados em $\lambda = 490 \text{ nm}$. Inset apresenta o comportamento da razão da intensidade de emissão do pico em 549 nm com o pico em 534 nm em função da temperatura, sendo a curva tracejada vermelha um guia aos olhos.

Ao fazer a normalização pela intensidade de emissão podemos observar uma nítida dependência de intensidade com a temperatura. No inset da Fig. 24 observamos que essa amostra possui significativa característica termométrica, fornecendo resultados positivos para análises futuras.

5 Conclusão

Neste trabalho apresentamos discussões a respeito de uma das principais variáveis de estado termodinâmico: a temperatura. Abordamos um contexto histórico, tanto de seu desenvolvimento conceitual, quanto desenvolvimento experimental para sua quantificação. Com o aprimoramento da tecnologia, e da ciência de uma maneira geral, é preciso também estar sempre aprimorando os métodos e equipamentos para aferição de temperatura, de maneira prática, precisa e rápida, sem interferir no sistema a quer ser determinada a temperatura. Um dos métodos propostos para o futuro é utilizando termômetros óticos, capazes de perceber pequenas variações de temperatura, e com a vantagem de serem métodos que não necessitam o contato direto entre o equipamento de medida e o alvo que precisar ser determinada a temperatura.

Nesse contexto, realizamos experimentos de fotoluminescência em função da temperatura com quatro amostras diferentes. Essas amostras consistem do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com 4 metais terras-raras distintos: Neodímio, Praseodímio, Térbio e Érbio. Todos apresentam resultados positivos, com respostas termométricas promissoras. É difícil de se dizer qual seria o melhor dopante para ser utilizado, pois se faz necessário análises mais aprofundadas sobre cada dopante, sob diferentes condições, e até mesmo diferentes concentrações de dopagem. Porém, fazendo uma análise superficial sobre qual dopante teria maior perspectiva de ser utilizado como agente ativo para um termômetro ótico, concluímos que seria o Érbio, pois apresentou uma resposta termométrica mais pronunciada, e com a segunda maior intensidade de emissão comparada com os outros 3 metais. Sua intensidade de emissão perdeu apenas para o a amostra com Térbio, no entanto, a amostra com Térbio possui 15% em massa do dopante, o que é uma quantidade considerável, ainda mais que é o metal terra-rara mais caro entre os utilizados aqui.

Este trabalho apresenta um novo horizonte de opções de investigações para o futuro da termometria óptica utilizando o vidro aluminossilicato de cálcio.

Referências

- [1] L. D. Carlos, F. Palacio, *Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications*, RSC, Oxfordshire, 2016. Doi:
- [2] C. Gota, K. Okabe, T. Funatsu, Y. Harada, S. Uchiyama, *Hydrophilic fluorescent nanogel thermometer for intracellular thermometry*, Journal of the American Chemistry Society **131**, 2766- 2767 (2009). Doi:
- [3] 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**, 4799-4829 (2012). Doi:
- [4] V. S. Zanuto, O. A. Capeloto, R. F. Muniz, M. Sandrini, J. H. Rohling, M. L. Baesso and L. A. O. Nunes, *Two ratiometric thermometry methods based on the interplay between Eu^{2+} and Eu^{3+} and single Eu^{3+} emissions on OH-free low-silica calcium aluminosilicate glass*, Materials Research Bulletin **135**, 111115 (2021). Doi:
- [5] A. L. Heyes, *On the design of phosphors for high-temperature thermometry*, Journal of Luminescence **129**, 2004-2009 (2009). Doi:
- [6] C.-T. Lin, K.-J. Chen, K.-C. Tseng and L.-K. Chu, *Spatially and temporally-resolved tryptophan fluorescence thermometry for monitoring the photothermal processes of gold nanorod suspensions*, Sensors and Actuators B – Chemistry **255**, 1285-1290 (2018). Doi:
- [7] A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A. C. Bento, M. L. Baesso and A. N. Medina, *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 3613 – 3617 (2006). Doi:
- [8] V. S. Zanuto, L. S. Herculano, M. L. Baesso, G. V. B. Lukasiewicz, C. Jacinto, L. C. Malacarne and N. G. C. Astrath, *Thermal mirror spectroscopy: an experimental investigation of optical glasses*, Optical Materials **35**, 1129 – 1133 (2013). Doi:
- [9] J. Simpson, *Oxford English Dictionary*, Second edition, Clarendon Press-Oxford (2017).
- [10] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística* (2ªed), EdUSP, 1999.
- [11] M. Dramicanin, *Luminescence Thermometry: Methods, Materials, and Applications*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (1st Ed.) 2018.
- [12] L. Michalski, K. Eckersdorf, J. Kucharski, J. McGhee, *Temperature measurement*, Chichester: John Wiley & Sons (2nd ed) 2001.
- [13] M. Beaurepaire, *Le médecin italien Sanctorius invente le thermomètre à air*, La Météorologie **8**, 71-77 (1995).

- [14] M. Picquart, I. C. Morales, *De la temperatura y su medición*, Latin-American Journal of Physics Education **11**, 1310 (2017).
- [15] <https://pt.wikipedia.org/wiki/Termômetro>, acessado em: 5 de abril de 2022.
- [16] E. S. Sheperd, G. A. Rankin, F.E. Wright. J. Am. Cer. Soc. 28, 1909.
- [17] A. J. Worrall. *Materials for infra-red optics*. Infrared Physics. Vol. **8**, 1968.
- [18] Davy, J.R., *Glass Technology*, 19, 2, 32-36 (1978)
- [19] IUPAC, Nomenclature of inorganic chemistry (recommendations 2005), N. G. Connelly, 2005.
- [20] Souza, D. F.; Zonetti, L. F. C.; Bell, M. J. V.; Sampaio, J. A.; Nunes, L. A. O.; Baesso, M. L.; Miranda, L. C. M. *On the observation of 2.8 μ m emission from diode-pumped Er³⁺ - and Yb³⁺ - doped low silica calcium aluminate glasses*. Applied Physics Letters, Vol. **74**, No. 7, p. 908-910,1999.
- [21] M.L. Baesso, A.C. Bento, A.A. Andrade, T. Catunda, J.A. Sampaio, S. Gama, *Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. 219: p. 165-169.
- [22] M.L. Baesso, A.C. Bento, A.R. Duarte, A.M. Neto, L.C.M. Miranda, J.A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, F.C.G. Gandra, *Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**: p. 8112.
- [23] <https://pt.wikipedia.org/wiki/Terra-rara>, acessado em: 8 de abril de 2022.
- [24] M. Sandrini, *Síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com európio com concentração de sílica entre 7 e 30 %*, Trabalho de dissertação, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- [25] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, John Wiley & Sons, 1965.
- [26] C. J. Silva, *Efeito Térmico e Geração de Luz Visível em Amostras Vítreas Excitadas 80 por*, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Alagoas, Maceió, 2002.
- [27] M. J. Barboza, *Propriedades Termo-Ópticas e Transferência de Energia nos Vidros Aluminossilicatos de Cálcio Co-Dopados com Er e Yb*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- [28] A. Novatski, *Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Ti³⁺ ou Ce³⁺ para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

- [29] J. H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- [30] Quintanilla M, Benayas A, Naccache R, Vetrone F, Quintanilla M, Benayas A, *Luminescent nanothermometry with lanthanide-doped nanoparticles*. Em: Carlos LD, Palacio F, editors. *Thermometry at the nanoscale: techniques and selected applications*. Royal Society of Chemistry; 2015. p. 124–66.
- [31] D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, M. L. Baesso, *Laser emission at 1077nm in Nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass*, Applied Physics. B, Lasers and Optics **77**, 59-63 (2003).
- [32] G. A. S. Flizikowski, V. S. Zanuto, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, *Standard and modified Judd-Ofelt theories in Pr³⁺-doped calcium aluminosilicate glasses: A comparative analysis*, Journal of Alloys and Compounds **780**, 705-710 (2019).
- [33] Vlaskin VA, Janssen N, van Rijssel J, Beaulac R, Gamelin DR. *Tunable dual emission in doped semiconductor nanocrystals*, Nano Lett 2010;10(9):3670–4, copyright (2010) American Chemical Society.
- [34] G. S. Bianchi, V. S. Zanuto, F. B. G. Astrath, L. C. Malacarne, I. A. A. Terra, T. Catunda, L. A. O. Nunes, C. Jacinto, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath, *Resonant excited state absorption and relaxation mechanisms in Tb³⁺-doped calcium aluminosilicate glasses: an investigation by thermal mirror spectroscopy*, Opt. Letters **38**, 4667 (2013).
- [35] J. F. M. dos Santos, V. S. Zanuto, A. C. C. Soares, E. Savi, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, T. Catunda, *Evaluating the link between blue-green luminescence and cross-relaxation processes in Tb³⁺-doped glasses*, J. of Luminescence **240**, 118430 (2021).
- [36] A. Gonçalves, V. S. Zanuto, G. A. S. Flizikowski, A. N. Medina, F. L. Hegeto, A. Somer, J. L. Gomes Jr, J. V. Gunha, G. K. Cruz, C. Jacinto, N. G. C. Astrath, A. Novatski, *Luminescence and upconversion processes in Er³⁺-doped tellurite glasses*, J. of Luminescence **201**, 110-114 (2018).