



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Trabalho de Conclusão de Curso

TERMOMETRIA ÓPTICA:
um estudo da concentração de Európio no vidro
aluminossilicato de cálcio

Acadêmico: Nathan Kohns Moreira dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá

2022



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Trabalho de conclusão de curso

**TERMOMETRIA ÓPTICA:
um estudo da concentração de Európio no vidro
aluminossilicato de cálcio**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para o título de Bacharel em Física.

Acadêmico: Nathan Kohns Moreira dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá

2022

Nathan Kohns Moreira do Santos

TERMOMETRIA ÓPTICA:
um estudo da concentração de Európio no vidro
aluminosilicato de cálcio

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

Profa. Dra. Lidiane Vizioli de Castro Hoshino
Universidade Estadual de Maringá - UEM

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

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

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos à Deus por ser minha fortaleza, pois sem Ele não teria chegado até aqui.

Meu agradecimento sincero ao Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto e Profa. Hatsumi Mukai pela sua orientação, paciência, conhecimentos e oportunidade para a realização deste trabalho.

À todos os professores que de alguma maneira contribuíram para meu aprendizado.

Aos meus pais, Elaine Midory e Loriano Moreira, que nunca mediram esforços e apoio para a educação de seus filhos.

Aos meus amigos que me acolheram e me ajudaram até o final, em especial ao Lucas, Wiliam, Matheus, Alexandre, Ana, Hugo, Hygor, Luiz, Thais, Victoria e Guilherme.

À minha namorada, Luana, por toda a confiança e por me apoiar em tudo.

À todos vocês, que me ajudaram nessa etapa.

Obrigado!

RESUMO

A temperatura e as sensações de quente e frio são muito importante para a vida na Terra, tanto para seres vivos terrestres quanto aquáticos. Há a necessidade de se determinar a temperatura para sabermos se estamos com febre, para cozinhar ou conservar os alimentos e para sabermos que roupas devemos usar. Assim, se torna necessário termômetros que consigam medir tais temperaturas. Hoje temos uma grande variedade de termômetros, utilizando vários princípios físicos diferentes. Em alguns casos a medição da temperatura se torna complicada, como exemplo, ambientes que possuam campos magnéticos muito intensos, onde não podemos ter a presença de metais, ou até mesmo em regiões intra-corpóreas de seres vivos, que possuem grande complexidade. Para resolver tais problemas, é proposta a utilização de termômetros ópticos, os quais podem realizar essas determinações sem a necessidade de um contato direto do equipamento de medida como meio, ou corpo, fazendo-se necessário apenas o contato do corpo a se saber a temperatura com um meio óptico emissor, no caso, uma pequena fatia/pedacço de vidro. Nesse trabalho será discutido o termômetro óptico utilizando o vidro LSCAS dopado com o metal terra-rara Európio, usando diferentes concentrações de dopagem, sendo elas 0,5%, 2% e 4% em massa. Para tal discussão, foram utilizados espectros de fotoluminescência em diferentes temperaturas. Dessas medidas podemos analisar que a luminescência do material mudou conforme houve a variação da temperatura, essa variação segue a população eletrônica nos níveis de energia do Európio bivalente e trivalente. Por fim, obtemos que o material mais promissor é o LSCAS com a concentração de 2 % em massa de Európio.

ABSTRACT

The sensation of hot and cold is very important for life on Earth, both for terrestrial and aquatic living beings. There is a need to determine the temperature to know if we have a fever, to cook or preserve food and to know what clothes to wear. Thus, it becomes necessary devices that can measure such temperatures. Today we have a wide variety of thermometers, using many different physical principles. In some cases, the measurement of temperature becomes complicated, such as, for example, environments that have very intense magnetic fields, where we cannot have the presence of metals, or even in intra-corporeal regions of living beings, which have great complexity to solve. For such problems, it is proposed the use of optical thermometers, which can carry out these determinations without the need for direct contact of the measuring equipment with the medium, or body, it is only necessary to contact the body to know the temperature with an emitting optical medium, in this case, a small slice/piece of glass. In this work, the optical thermometer using LSCAS glass doped with rare earth metal Europium will be discussed, using different doping concentrations, being 0.5 wt.%, 2 wt.% and 4 wt.%. For this discussion, emission spectra at different temperatures were used. From these measurements we can analyze that the luminescence of the material changed as there was a variation in temperature, this variation follows the electronic population in the energy levels of bivalent and trivalent Europium. Finally, we obtain that the most promising material is LSCAS with a concentration of 2 wt.% of Europium.

SUMÁRIO

1. Introdução	8
2. Descrição Teórica	10
2.1. Determinação de temperatura (histórica/atual)	10
2.2. Descrição de termômetros	13
2.3. Metais terras-raras	20
2.4. Níveis de energia dos elementos terras-raras	21
2.5. Regra de seleção para os termos espectrais de íons terras raras	23
2.6. Luminescência.....	24
2.7. Fotoluminescência dependente da temperatura.....	26
2.8. Vidro Aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS).....	29
3. Descrição experimental.....	31
3.1. Espectroscopia UV-Vis de absorção.....	31
3.2. Espectroscopia de emissão	32
3.3. Espectroscopia de excitação	33
4. Resultados e discussão.....	35
4.1. Amostra com 0,5% de Eu	39
4.2. Amostra com 2% de Eu	42
4.3. Amostra com 4% de Eu	44
4.4. Análise final.....	46
5. Conclusão	47
6. Referências.....	48

1. INTRODUÇÃO

A determinação precisa da temperatura é uma informação indispensável para muitos equipamentos, ambientes, sistemas biológicos, aplicações tecnológicas, abrangendo os mais diversos campos de pesquisa e atuações [1-5]. O método mais comum para a determinação da temperatura é a utilização de termômetros de contato direto com o meio de interesse, como os termopares e os termômetros de bulbo [6]. No entanto, a necessidade do contato acaba por limitar esses tipos de sensores para determinadas aplicações, como em ambientes com campos magnéticos muito intensos, e também pode limitar a sua aplicação apenas a sistemas macroscópicos, devido ao fato de suas dimensões serem maiores que o própria sistema de interesse, podendo causar interferência na própria temperatura do sistema [1,3].

Para contornar essas limitações, termômetros ópticos vem sendo muito estudados. Estes materiais possuem a vantagem de serem remotos, de rápida resposta, passivos eletromagneticamente, e possuem alta sensibilidade tanto com relação à temperatura, quanto à definição espacial [2-5]. 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, nominada de Razão de Intensidade de Fluorescência (do inglês: *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.

Neste contexto é interessante chamar a atenção de que já foram observados resultados muito animadores quanto a utilização do vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) dopado com Európio [3]. Este material já foi muito bem investigado quanto às suas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas. No entanto, foi a primeira investigação quanto suas propriedades luminescentes dependentes com a temperatura. Além disso, essa investigação se limitou à concentração

de 2,5% de Európio em massa, sendo de nosso conhecimento que tanto as propriedades ópticas quanto luminescentes variam com a concentração de dopante. Portanto, aqui apresentamos um estudo das propriedades luminescentes dependentes da temperatura para os vidros LSCAS dopados com diferentes concentrações de massa de Európio, mais especificamente com as concentrações de 0,5 %, 2,0% e 4,0% em massa.

2. DESCRIÇÃO TEÓRICA

2.1. Determinação de temperatura (histórica/atual)

Desde a idade da pedra o homem já conseguia distinguir o quente do frio. Mais nitidamente comparando o fogo quente com o gelo frio, mas conseguir medir essa diferença de forma quantitativa demorou muito tempo [6]. Hoje a determinação precisa da temperatura se faz ainda mais importante em alguns ramos, como na medicina, em processos industriais e em tecnologia [1]. Nós sabemos que uma pessoa não está em condições normais de saúde quando sua temperatura corporal está acima dos 38°C, também sabemos que a conservação de alimentos possui certa dependência com a temperatura em que é armazenada, além de diversos equipamentos eletrônicos que possuem temperaturas ideais ou até mesmo temperaturas limites para seu funcionamento. A temperatura é uma variável básica em todas as ciências e isso também se percebe na natureza, uma alteração na temperatura do ambiente pode mudar toda a flora do lugar [6,7].

A história dos instrumentos de medição de temperatura começa com Filo de Bizâncio em cerca de 300 a.C., quando ele explorou o princípio que o ar quente se expandia e o frio se contraía [6]. Aproximadamente 100 anos depois, Ctesíbio de Alexandria utilizou um tubo de vidro em formato de “U” com um vasilhame em cada extremidade, e quando o líquido no seu interior era aquecido, ele se dilatava [8,9]. Em 1592 Galileu Galilei chegou próximo a fazer um termômetro. Ele montou um globo de vidro com ar, que ia afinando e dentro havia água, como mostra a Fig. 1. A água subia conforme aumentava a temperatura do que era colocado em contato com o vidro. Não podemos chamar isso de termômetro, pois dava apenas a noção de temperatura por comparação, não a temperatura em si, além de que era muito influenciável pela pressão do ar. Esse instrumento foi chamado de termoscópio [6,8,10].

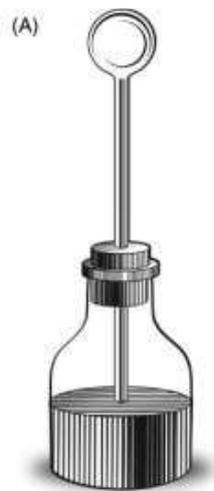


Figura 1: Ilustração de um termoscópio a ar. Reproduzido da Ref. [6].

Os créditos da invenção do primeiro termômetro vão para o médico italiano Santorio Santori em 1612 [10]. Ele usou como base o termoscópio de Galileu e vedou um líquido dentro de um tubo de ensaio e colocou uma escala para que pudesse observar melhor as variações, como mostra a Fig. 2, porém naquele tempo ainda não havia uma escala exata para a temperatura. Além disso o termômetro de Santorio não era muito confiável devido à influência da pressão atmosférica [6,10].

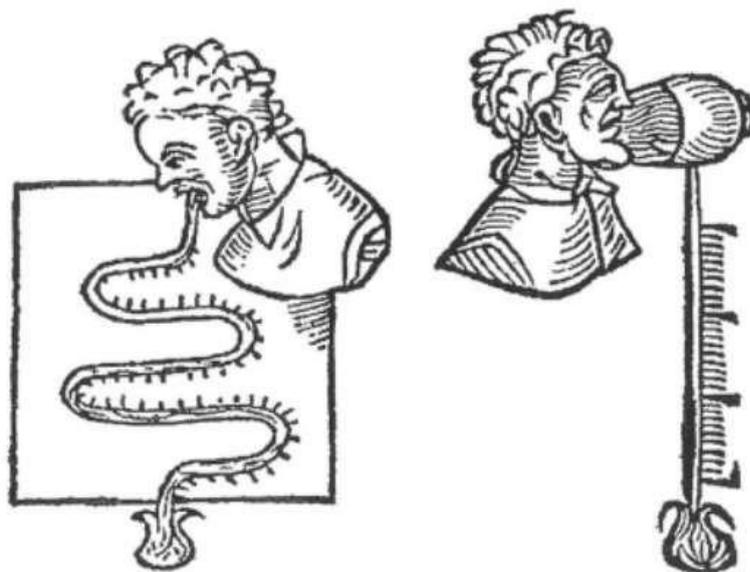


Figura 2: Termoscópio de Santorio. Ilustração do livro “Comentários” de Avicena (1646) reproduzida da Ref. [11].

Ambos termômetros citados usaram a água para tentar medir a diferença de temperatura. Foi Ferdinando II de Medici, conhecido como Grão duque de Toscana e fundador da primeira Academia de Ciência na Florença (Itália), que em 1654 tentou utilizar um líquido diferente em seu termoscópio. Ele usou o álcool já que seu coeficiente de dilatação térmica é maior do que o da água. Porém ele também foi impreciso já que não havia uma escala real [6,12]

O problema da escala de temperatura só foi ser resolvido em 1709 com Daniel Gabriel Fahrenheit que usou mercúrio como líquido dentro do recipiente. Ele criou uma escala que variava em 180°. Com seu ponto mais baixo sendo em 32°, considerando a temperatura de congelamento da água, e o mais alto em 212°, considerando a temperatura de ebulição da água, ambas em condições normais de pressão atmosférica. Ele também percebeu que o mercúrio era o melhor líquido pois apresentava uma resposta bem linear com a variação de temperatura [13,14].

No entanto, devido ao fato do mercúrio ser tóxico, podendo causar problemas ao sistema nervoso e à tireoide segundo o Ministério da Saúde Brasileiro, sua fabricação, importação e comercialização foram proibidas [14]. Com isso, nos dias de hoje é difícil usarmos esses termômetros de vidro com líquido dentro. Atualmente os termômetros digitais e infravermelhos ganharam mais destaque, que podem dar os resultados em segundos e com uma alta precisão [15].

Os termômetros digitais que usamos para medir a temperatura corporal possuem uma ponta prateada sensível a temperatura e um visor, basta colocarmos na axila ou na boca que ele determina a temperatura em minutos ou segundos, dependendo do modelo. Esses termômetros não servem apenas para medir a temperatura do corpo, mas a de ambientes também. Eles possuem essa vantagem para medir a temperatura de algo específico, porém não são muito indicados para o ambiente de uma maneira mais abrangente [15].

2.2. Descrição de termômetros

A maioria dos fenômenos na natureza tem uma explícita dependência com a temperatura, assim sendo, medir a temperatura com exatidão se torna necessário para a maioria das aplicações práticas, e para isso podemos usar diversos tipos de termômetros. Um termometro é um aparelho que consegue medir a temperatura dos corpos em geral através de uma propriedade física que varia com a temperatura. [6].

Os termômetros podem receber várias classificações, mas são na maioria das vezes classificados pela maneira que aferem a temperatura do objeto, sendo por contato ou sendo à distância (sem contato direto). Além disso, podemos agrupar de acordo com a grandeza física a qual é usada para provar a temperatura, alguns exemplos são: resistores, radiação eletromagnética, expansão de líquidos, sólidos ou gases.

Para saber com qual termômetro devemos trabalhar devemos saber qual faixa de temperatura queremos e qual precisão precisamos. Hoje em dia usamos diversos tipos de termômetros, como: termômetro de gás, termômetro de cristal líquido, clinico, a álcool e etc, sendo eles apresentados na Fig. 3 [16].

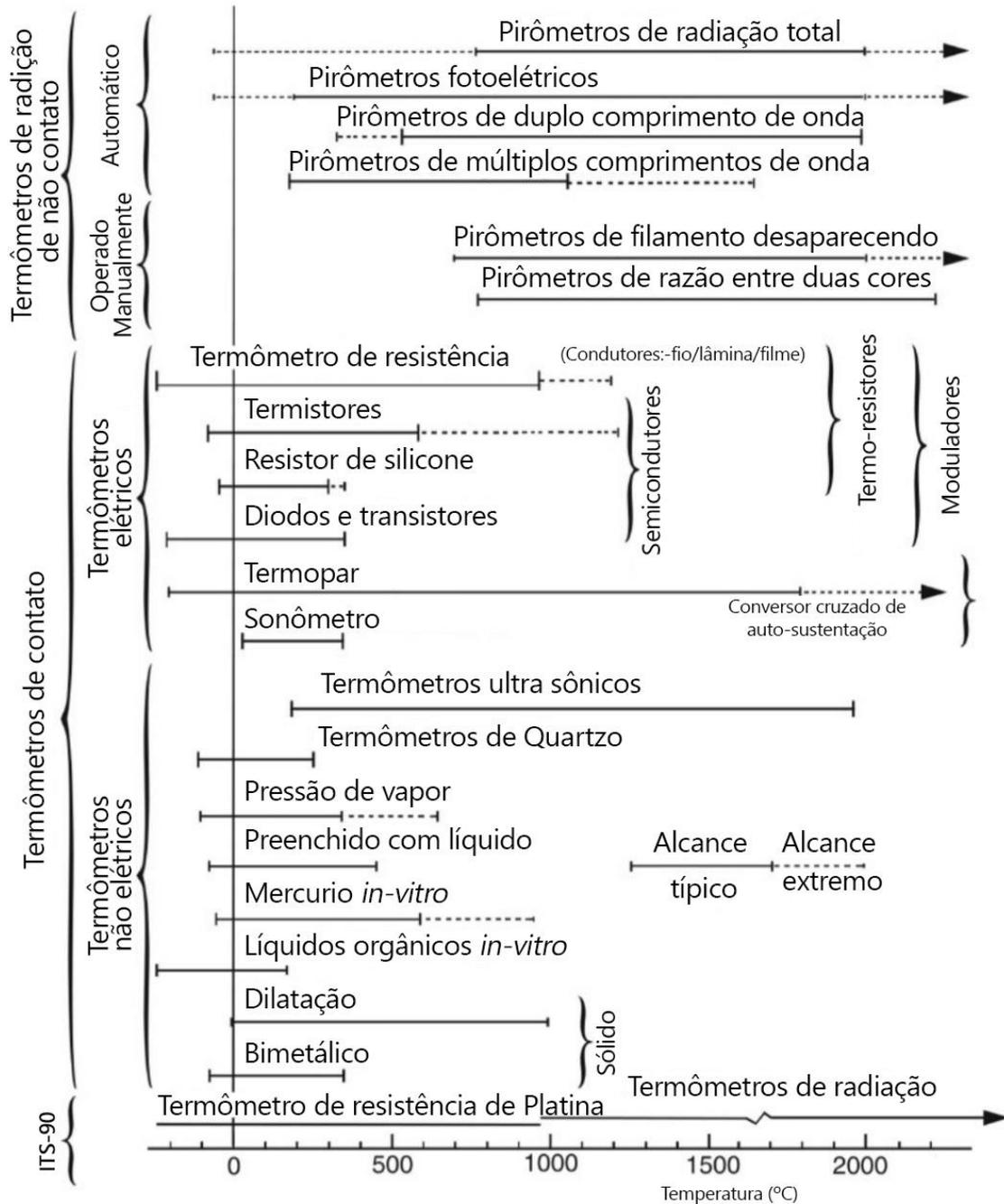


Figura 3: Classificação de termômetros pelo intervalo de temperatura de trabalho. Reproduzido da Ref. [16].

Termômetro de gás: quantifica a variação da pressão ou do volume de um gás. Quando se tem a volume constante ele é muito preciso, sendo utilizado como base para a graduação de outros termômetros. Esse termômetro usa um gás como um fluido termométrico e é constituído por uma massa de gás de volume constante, e com um manômetro é medida a pressão, ilustrado na Fig. 4, então usando a equação fundamental dos gases para medir a temperatura. Nitrogênio e hélio são os gases mais comumente utilizados, funcionando bem para temperaturas no intervalo de 73,15K a 773,15K. [16]

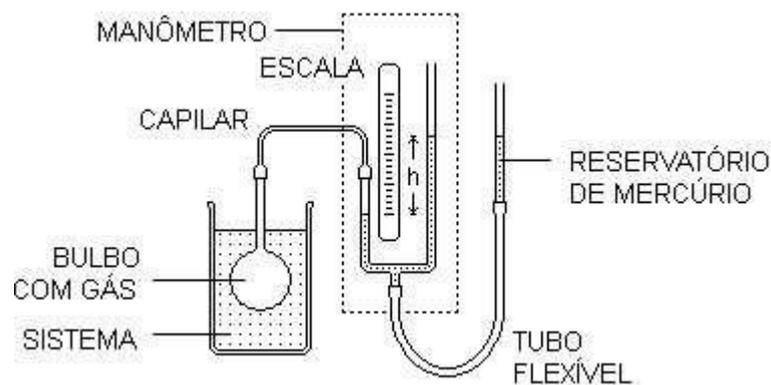


Figura 4: Ilustração de um termômetro de gás a volume constante. Reproduzido da Ref. [17].

Termômetro de cristal líquido: é feito de pequenas faixas plásticas que contém um material colestérico (cristal líquido) que muda de cor com a variação da temperatura [18]. Esse tipo de termômetro vem sendo utilizado para a medição da temperatura corporal. Porém ele não é muito preciso. A Fig. 5 apresenta um modelo já comercial encontrado para venda online.



Figura 5: Modelo comercial de termômetro de cristal líquido. Ilustração reproduzida de site comercial.

Termômetro clínico: tem como especificidade a determinação da temperatura do corpo humano e tem como base a dilatação de líquidos, sendo usado principalmente o mercúrio. Ele é composto de um reservatório de líquido conectado a um capilar protegido e isolado por um tubo graduado, e dentro do tubo, o reservatório sofre um estrangulamento para o capilar. Ao entrar em contato com o corpo humano, ocorre a expansão do líquido inserido, sendo quantificada a temperatura pela graduação no capilar. Normalmente ele possui pequeno intervalo de determinação de temperatura, voltado especificamente à temperatura fisiológica. Sua vantagem é que o líquido

continua na mesma marcação por certo período de tempo, sendo necessário sacudí-lo para que seja resfriado e volta para sua posição inicial. Sua desvantagem é que o mercúrio é um elemento nocivo à saúde, então sendo necessário muito cuidado no seu manuseio. [14].

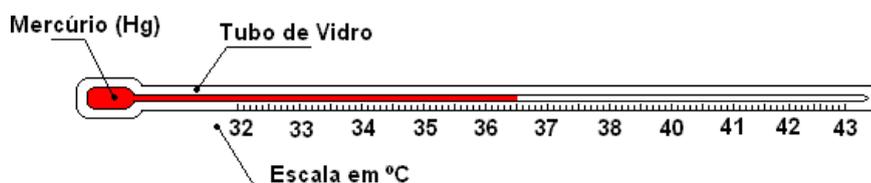


Figura 6: Ilustração de um termômetro clínico.

Termômetro a álcool: Esse termômetro tem o funcionamento e formato muito parecido com o do termômetro clínico, baseado na expansão de líquido, Fig. 6. Ele tem um intervalo de medida maior, indo de -10°C até 150°C , não é prejudicial à saúde e normalmente se usa corante azul ou vermelho para facilitar a visualização, devido ao álcool ser transparente.

Termômetro de máxima e mínima: consegue registrar três temperaturas: a máxima e a mínima atingida, e a atual. Ele é muito utilizado pela meteorologia por permitir essas medidas imediatas de ambientes. É feito em formato de “U”, preenchido com mercúrio e em cada extremidade existem dois bulbos: um totalmente preenchido por álcool e outro apenas parcialmente. Em cada extremo das colunas são colocados dois flutuadores de ferro, que são usados para marcar as temperaturas máxima e mínima, eles sobem quando o mercúrio se dilata. Quando a temperatura aumenta o álcool se expande e faz com que o mercúrio leve o flutuador até a máxima. Quando a temperatura diminui, o álcool se contrai, levando o flutuador até a mínima [19].

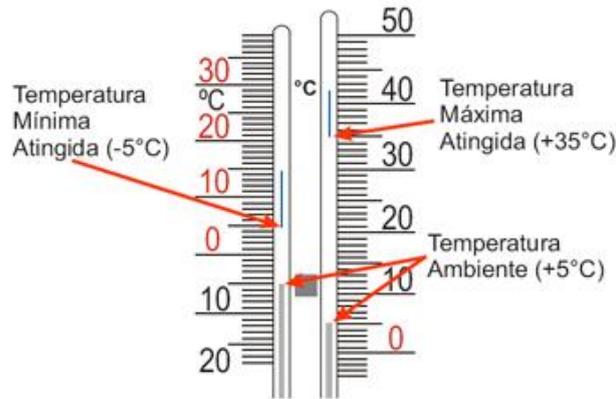


Figura 7: Ilustração de um termômetro de máxima e mínima. Ilustração adaptada da internet.

Termômetro de radiação: utiliza a radiação eletromagnética para determinar a temperatura de um determinado objeto, não sendo necessário que ele esteja em contato com o objeto para que se consiga determinar a temperatura. Eles são muito usados em satélites meteorológicos, em sistemas de altíssimas temperaturas, onde a proximidade física pode ser danosa para a pessoa que for realizar a determinação da temperatura. Mas por serem termômetros sensíveis e rápidos, atualmente são utilizados nos mais diversos sistemas. Quando apontado para um objeto a ser aferida a temperatura, os sensores ópticos dentro dele captam os fótons infravermelhos emitidos pelo objeto sob inspeção e analisa o comprimento de onda desse fóton, resultando assim na temperatura [16], como mostra a Fig. 8.

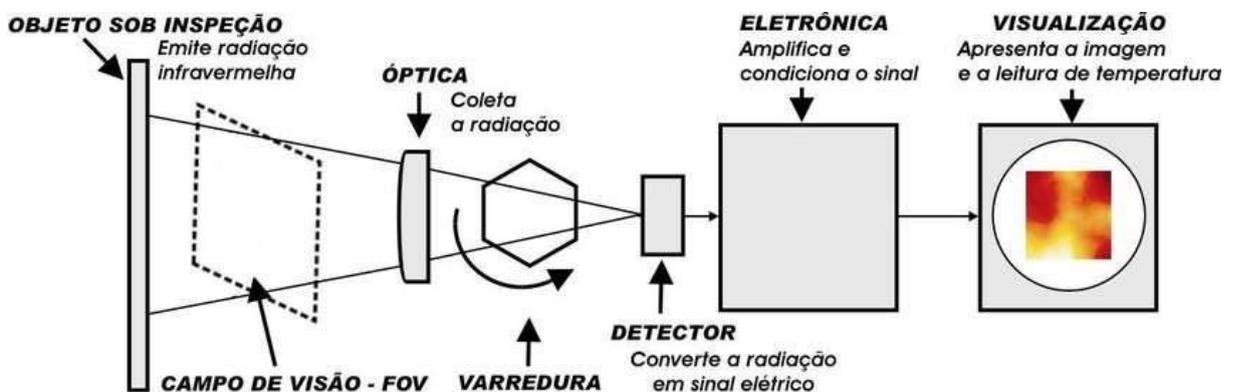


Figura 8: Ilustração esquemática de elementos que compõem um termômetro de radiação. Ilustração adaptada da Ref. [16].

Pirômetro óptico: usado para medir temperaturas muito altas, tais como metais incandescentes, estrelas e fornalhas e que não precisa entrar em contato com o objeto para se realizar a medida [16]. Ele é formado por uma ocular, uma lâmpada e um telescópio com um filtro óptico, ilustrado na Fig. 9. Por meio do telescópio se pode ver a lâmpada, e essa lâmpada é ligada a um circuito com uma bateria, assim é possível se alterar a corrente e conseqüentemente a temperatura do filamento que brilha. Como é possível fazer uma calibração entre a cor da emissão da lâmpada com a temperatura em que ela está, podemos comparar a cor de emissão da lâmpada com a cor do objeto que também está incandescente, assim é capaz de determinar a temperatura em que o objeto se encontra.

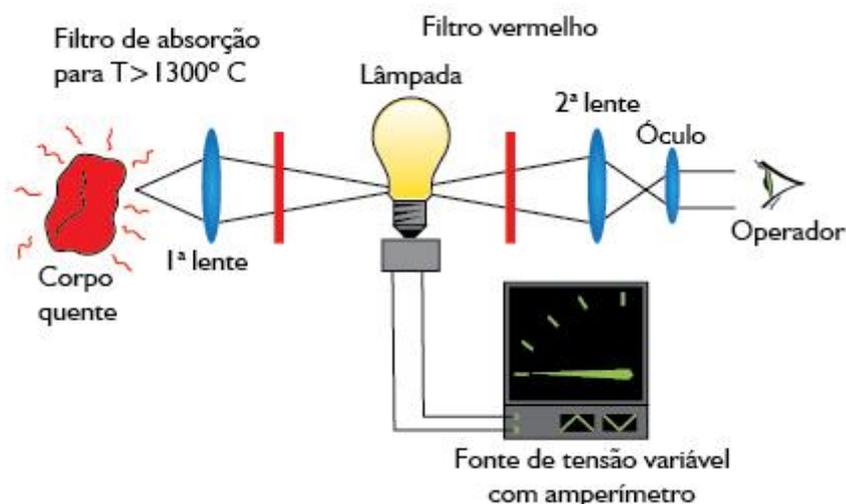


Figura 9: Ilustração esquemática de um pirômetro óptico. Ilustração reproduzida da Ref. [36].

Termômetro de lâmina bimetálica: é feito de duas lâminas de metais diferentes soldados um ao outro. São escolhidos metais diferentes tais que possuam coeficientes de dilatação linear significativamente diferentes, assim um possuirá uma expansão diferente do outro quando aquecidos [16]. Este fato faz com que estas lâminas comecem a se curvar, sendo esse o modelo mais simples, ilustrado na Fig. 10. Além desse modelo, foram também desenvolvidos outros formatos, podendo alterar a forma da determinação dessa curvatura, ou deslocamento, também ilustrados na Fig. 10. Esse tipo de termômetro é comumente usado em fornos e ferros de passar, funcionando bem nas temperaturas entre -5°C a 300°C .

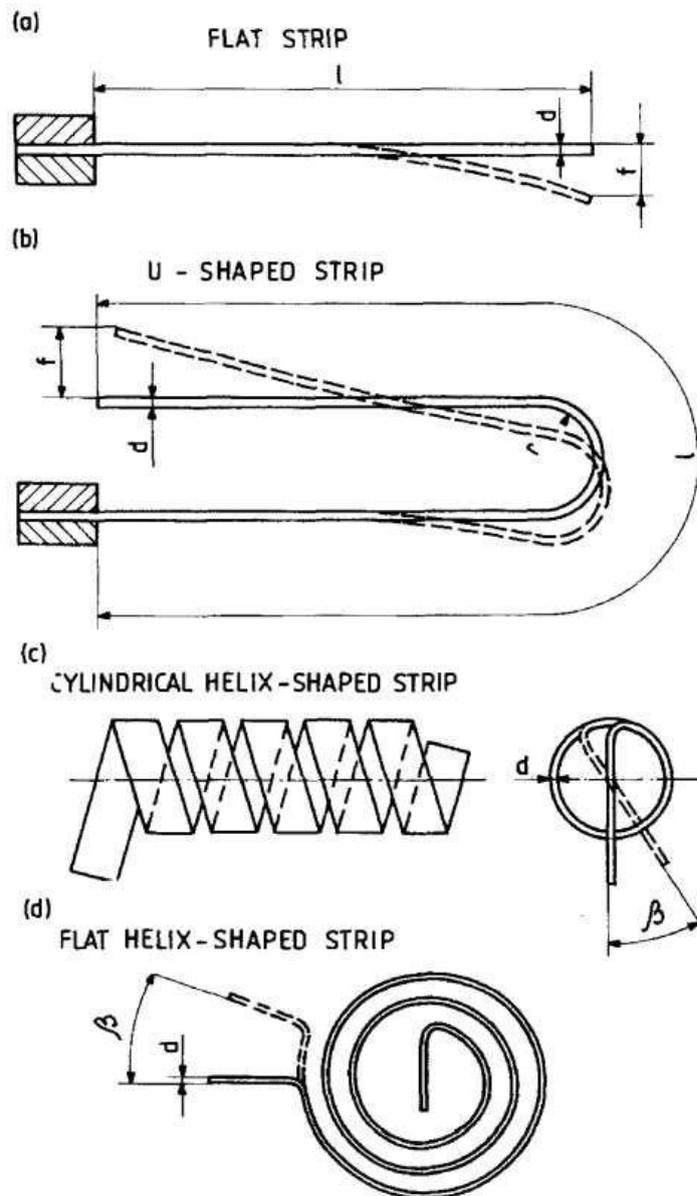


Figura 10: Ilustrações de alguns modelos de termômetros de lâminas bimetálicas. Ilustração reproduzida da Ref. [16].

Termômetro digital: este é mais moderno, sendo baseado nas características eletrônicas de um circuito, usado um resistor no seu interior que faz parte do circuito e ele acaba acionando o indicador da temperatura de acordo com a resistência no seu interior [16]. Ele é muito usado em objetos eletrônicos, tais como relógios digitais e computadores.

Termopar: é constituído por basicamente três extremidades, sendo uma delas composta por um par termoelétrico, ou seja, dois metais diferentes unidos (metais A e B unidos no ponto T2, ilustrados na Fig. 11), essa extremidade é chamada de junção de medida. As outras duas extremidades de cada metal, que estão livres, compõem a junção de referência (T1), as quais são conectadas a um multímetro, ou equipamento que fará a leitura da resposta termoelétrica [16]. O termômetro se baseia em um efeito chamado de efeito Seebeck, que surge da união de metais diferentes com temperaturas diferentes, produzindo uma diferença de potencial. Portanto, realizando a medida da tensão na junção de referência, podemos saber a temperatura da outra extremidade, ou junção de medida.

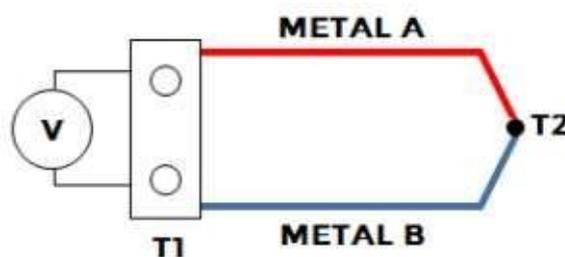


Figura 11: Ilustração de um termopar.

Embora a evolução da termometria tenha sido muito satisfatória, ainda buscamos novas tecnologias, sendo talvez a mais recente, a Termometria Óptica. Para discussão de tal, precisamos abordar temas que envolvem metais terras-raras, luminescência e materiais ópticos, que constitui a base fundamental da termometria óptica. Portanto se faz necessário uma breve apresentação de tais temas.

2.3. Metais terras-raras

Segundo a comissão de nomenclatura em química inorgânica da IUPAC [20], os elementos que compreendem os metais terras-raras são aqueles que têm número atômico entre 57 e 71 (Lantânio ao Lutécio), sendo esse grupo também conhecido como o grupo dos lantanídeos, pois são os elementos que o sucedem e possuem características físico-

químicas semelhantes. Esse grupo conta ainda com o Escândio e Ítrio com números atômicos 21 e 39, respectivamente, contando então com 17 elementos.

Os metais terras-raras tem como característica: serem maleáveis, dúcteis e macios. Devido as suas características físico-químicas, eles são usados em supercondutores, magnetos e catalizadores, por exemplo.

2.4. Níveis de energia dos elementos terras-raras

Dentre as propriedades desses elementos a que mais podemos destacar é o preenchimento de sua camada $4f$ [21]. Nesses elementos, a camada $4f$ no estado mais estável, o estado trivalente, segue um preenchimento não gradual, sendo parcialmente preenchida, com exceção do Lantânio (La), do Itérbio (Yb) e do Lutécio (Lu). O Lantânio não possui a camada $4f$, já o Itérbio e o Lutécio têm essa camada totalmente preenchida.

No estado trivalente, o orbital $4f$ possui um caráter não direcional com relação às geometrias de coordenação adotadas, assim minimizando as repulsões entre ligantes [22]. Isso faz com que os elétrons nessa camada fiquem levemente blindados, o que também gera o fenômeno de contração lantanídea, o que significa que o raio do íon diminui com o aumento do número atômico.

Ainda mais, no estado iônico mais estável, o trivalente, devido ao preenchimento gradual dessa camada, esses metais apresentem diferenças no seu processo de excitação e emissão de luminescência. Os íons que possuem sua camada $4f$ preenchida ou vazia não conseguem emitir pois não apresentam níveis de energia para isso, alguns desses íons são La^{3+} e Sc^{3+} . Enquanto aqueles que possuem sua camada parcialmente preenchida, como Ce^{+3} possuem características de luminescência nas regiões do infravermelho e ultravioleta [6,23-26].

Os metais terras raras podem apresentar grau de oxidação 2+, 3+ e 4+, sendo o grau 3+ o mais comum, devido ao gasto energético para a formação do composto material. Esses elementos apresentam sua camada de valência em camadas posteriores a 4*f*, dando assim uma blindagem a ela, sendo essa blindagem a que dá características semelhantes a esses íons [21].

A ionização trivalente preferencialmente remove os elétrons dos orbitais 6*s* e 5*d*, deixando uma configuração idêntica à do Xenônio mais um certo número de elétrons na camada 4*f*, isso significa [Xe] 4*f*^N, em que N varia de 1 a 14 [21].

Tabela 1: Configuração eletrônica dos metais terras raras

Z	Símbolo	Elemento	Configurações eletrônicas dos íons trivalentes	Configurações eletrônicas				
				4f	5s	5d	5p	6s
57	La	Lantânio	[Xe]4f ⁰	0	2	6	1	2
58	Ce	Cério	[Xe]4f ¹	1	2	6	1	2
59	Pr	Praseodímio	[Xe]4f ²	3	2	6		2
60	Nd	Neodímio	[Xe]4f ³	4	2	6		2
61	Pm	Promécio	[Xe]4f ⁴	5	2	6		2
62	Sm	Samário	[Xe]4f ⁵	6	2	6		2
63	Eu	Európio	[Xe]4f ⁶	7	2	6		2
64	Gd	Gadolínio	[Xe]4f ⁷		2	6	1	2
65	Tb	Térbio	[Xe]4f ⁸	9	2	6		2
66	Dy	Disprósio	[Xe]4f ⁹	0	2	6		2
67	Ho	Hólmio	[Xe]4f ¹⁰	1	2	6		2
68	Er	Érbio	[Xe]4f ¹¹	2	2	6		2
69	Tm	Túlio	[Xe]4f ¹²	3	2	6		2
70	Yb	Ítérbio	[Xe]4f ¹³	4	2	6		2
71	Lu	Lutécio	[Xe]4f ¹⁴	4	2	6	1	2

2.5. Regra de seleção para os termos espectrais de íons terras raras

Os elétrons da camada $4f$ dos elementos terras-raras apresentam grande número de níveis de energia e termos espectroscópicos. Porém, muitas das transições entre estes níveis de energia são proibidas, e para elas serem permitidas devem satisfazer algumas condições [21,25,26].

Princípio de exclusão de Pauli

O princípio de exclusão de Pauli diz que dois elétrons não podem possuir os mesmos números quânticos quando estão na mesma camada, o que acaba reduzindo de forma drástica o número de termos espectroscópicos possíveis para os orbitais equivalentes. [25,26]

Regra de Hund

Após satisfeita a primeira condição, precisamos ordenar os termos espectroscópicos segundo suas energias. Hund acabou propondo algumas regras para determinar as posições relativas dos termos espectroscópicos com os valores L e S que se originam nas mesmas configurações [26].

A regra do máximo S diz que entre os termos espectroscópicos originados em orbitais equivalentes, os de energia mais baixa são aqueles de mais alta multiplicidade (mais alto valor de S).

A regra do máximo L diz que dos termos espectroscópicos com a mesma multiplicidade, que se originam em orbitais equivalentes, o mais baixo é aquele com maior valor do momento angular orbital (máximo de L).

Tabela 2: Configuração dos números quânticos na camada 4f dos lantanídeos

Ion	4f ^N	Numero quântico magnético de orbital 4f							L	S	J	Termo do espectro do estado fundamental
		3	2	1	0	-1	-2	-3				
											$J = L - S $	
La ³⁺	0								0	0	0	¹ S ₀
Ce ³⁺	1	↑							3	1/2	5/2	² F _{5/2}
Pr ³⁺	2	↑	↑						5	1	4	³ H ₄
Nd ³⁺	3	↑	↑	↑					6	3/2	9/2	⁴ I _{9/2}
Pm ³⁺	4	↑	↑	↑	↑				6	2	4	⁵ I ₄
Sm ³⁺	5	↑	↑	↑	↑	↑			5	5/2	5/2	⁶ H _{5/2}
Eu ³⁺	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	⁷ F ₀
											$J = L + S $	
Gd ³⁺	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	⁸ S _{7/2}
Tb ³⁺	8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	⁷ F ₆
Dy ³⁺	9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	⁶ H _{15/2}
Ho ³⁺	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	2	8	⁵ I ₈
Er ³⁺	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	3/2	15/2	⁴ I _{15/2}
Tm ³⁺	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	6	³ H ₆
Yb ³⁺	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	1/2	7/2	² F _{7/2}
Lu ³⁺	14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	¹ S ₀

2.6. Luminescência

O termo Luminescência foi utilizado pela primeira vez pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann em 1888. Mas o fascínio por esse fenômeno remonta na história às primeiras percepções humanas de “uma luz sem fogo” na natureza, como insetos brilhantes, conchas do mar, a Aurora Boreal, pedra de Bolonha e similares. Desde essas primeiras observações, o interesse em entender e usar a luminescência vem crescendo continuamente [6]. Wiedemann havia proposto que luminescência fosse a emissão de luz de uma substância que ocorre além da radiação térmica ou incandescência. No entanto, hoje sabemos que há outras formas de emissão de luz que não pode ser considerada como luminescência, tais como, espalhamento Rayleigh e Raman, e

Cherenkov. A luminescência é causada por movimentos (transições) de elétrons entre diferentes estados de energia que são acompanhados por mudanças na energia, como mostra a Fig. 12. Ocorre quando o excesso de energia é realizado por meio de transições radiativas de elétrons, ou seja, por emissões de fótons ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Dependendo do tipo de energia usada para excitar as transições eletrônicas, a luminescência é classificada em várias formas: fotoluminescência, quimioluminescência, bioluminescência, termoluminescência, eletroluminescência, catódoluminescência, ionoluminescência, piezoluminescência, entre outras.

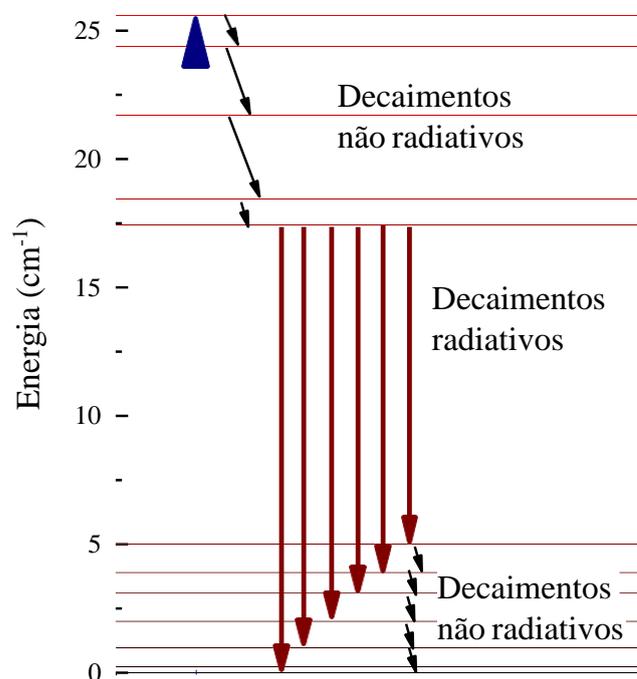


Figura 12: Ilustração dos processos envolvidos na fotoluminescência. Flecha de baixo pra cima representa a ascensão de um elétron do nível fundamental para um nível superior excitado, flechas de cima para baixo na diagonal representam transições de decaimento energético por processos não radiativos, flechas verticais de cima para baixo representam decaimentos radiativos.

Aqui abordaremos apenas a fotoluminescência, que é o tipo de luminescência que ocorre devido a excitação de nível mais energéticos em meios ativos com a utilização de um fóton externo, fornecido de alguma fonte externa, tal como laser ou lâmpada.

2.7. Fotoluminescência dependente da temperatura

Assim como diversas propriedades físicas possuem uma certa dependência com a temperatura, a fotoluminescência de materiais também pode ser influenciada de alguma forma com a variação de seu estado térmico.

A fotoluminescência pode apresentar diferentes respostas dependentes com a temperatura, que consistem de:

- **Extinção da intensidade de emissão** (também chamado de efeito *quenching*), ou seja, a intensidade de emissão diminui com o aumento de temperatura, como ilustrado na Fig. 13. Esse efeito está ligado ao fato do aumento da energia térmica acoplada aos níveis de energia do íon em questão, aumentando a taxa de decaimentos não radiativos [4,6].

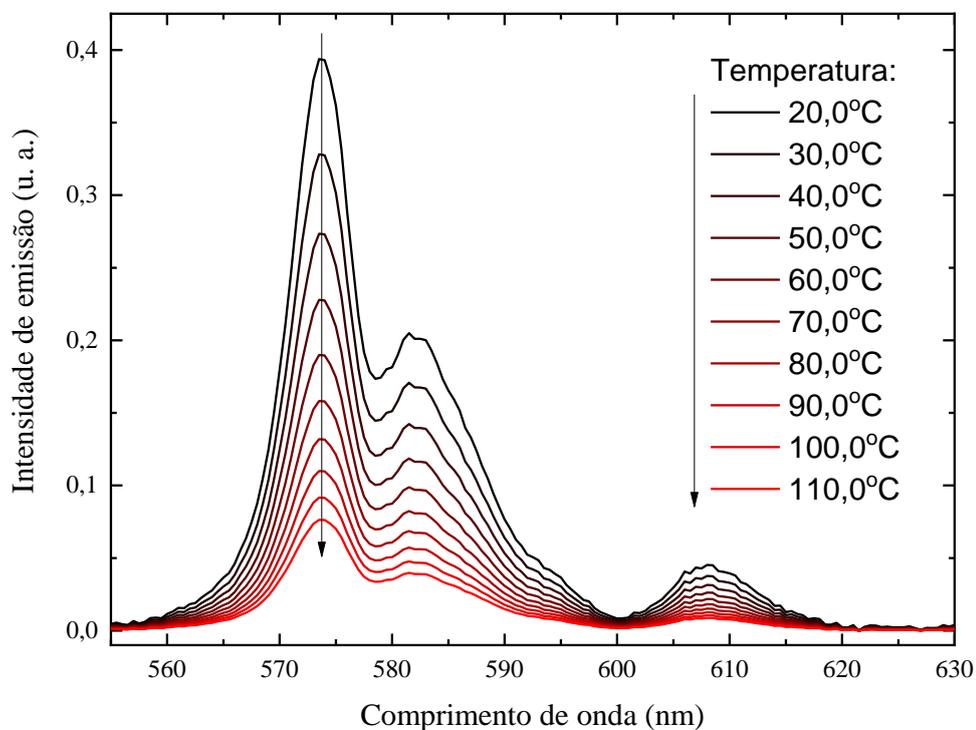


Figura 13: Exemplo de efeito *Quenching* de emissão devido ao aumento de temperatura do material.

- **Deslocamento de emissão/excitação**, que ocorre devido a uma variação do próprio nível energético do sistema, isso geralmente é causado por perturbações causadas por variação do campo cristalino em que está inserido o agente emissor. Experimentalmente isso é observado como um deslocamento da emissão para comprimentos de onda maiores, mostrado na Fig.14, e também com deslocamento da excitação para comprimentos de onda menores [4,6].

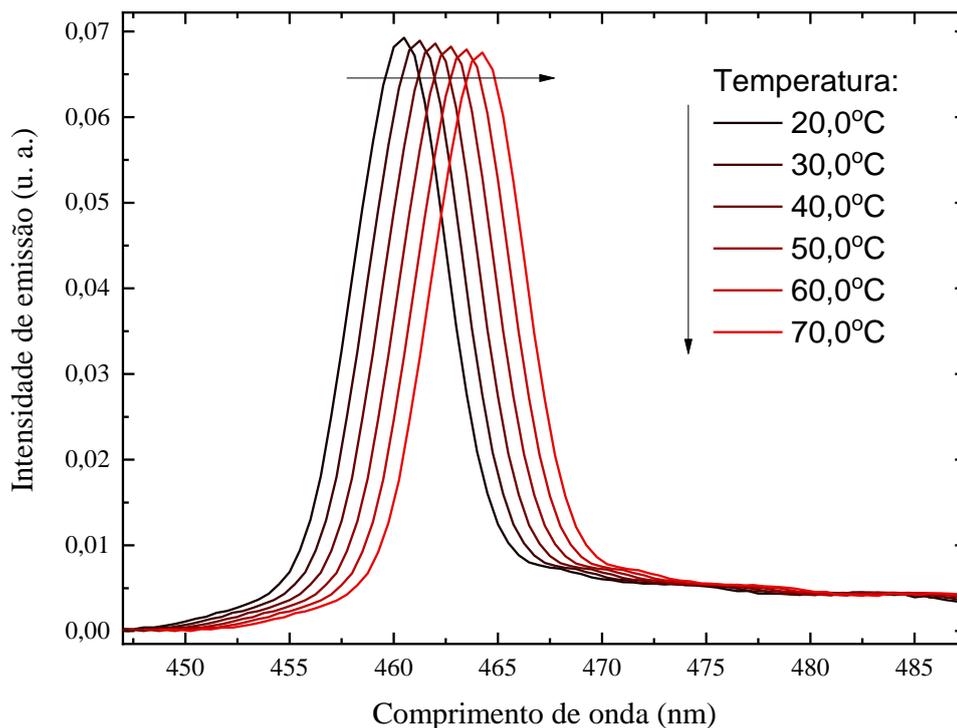


Figura 14: Exemplo de efeito de deslocamento de emissão devido ao aumento de temperatura do material.

- **Mudança do tempo de vida característico de emissão**, da mesma forma que os processos não radiativos prejudicam na intensidade de emissão do meio ativo, tais taxas também interferem no tempo de vida característico do meio ativo, pois estes estão intrinsicamente interligados com as taxas de decaimento radiativos [4,6], o aumento de uma taxa de transição não radiativa implicará em uma diminuição da taxa de transição radiativa, e vice versa, no entanto, os processos de transição radiativa são muito mais sensíveis a perturbações do que os processos de transição

não radiativas, portanto, em geral, as transições não radiativas terão predominância em decaimentos eletrônicos em sistemas multiníveis [21].

- Por fim, e também o tipo de resposta com a temperatura mais conveniente para utilização em termometria óptica, a **Mudança relativa de emissão entre bandas**. Essa resposta se dá quando o sistema possui diversos níveis radiativos, sendo um deles favorecido com o aumento da temperatura em detrimento de outro nível próximo. Isso ocorre devido a uma variação de população eletrônica em determinado nível energético, devido ao aquecimento. Em temperaturas mais elevadas, os elétrons possuem energia suficiente para ascender a níveis mais energéticos, assim, transições provenientes de níveis que foram depopulados com o aumento de temperatura possuem uma diminuição da emissão pelo fato de não possuírem elétrons disponíveis. Portanto, os níveis que aumentaram a densidade eletrônica com o aumento de temperatura estão mais suscetíveis às transições radiativas, ou seja, a um aumento da intensidade de emissão. Experimentalmente isso é visto como um aumento de intensidade de uma banda de emissão e diminuição de outra, como mostra a Fig. 15.

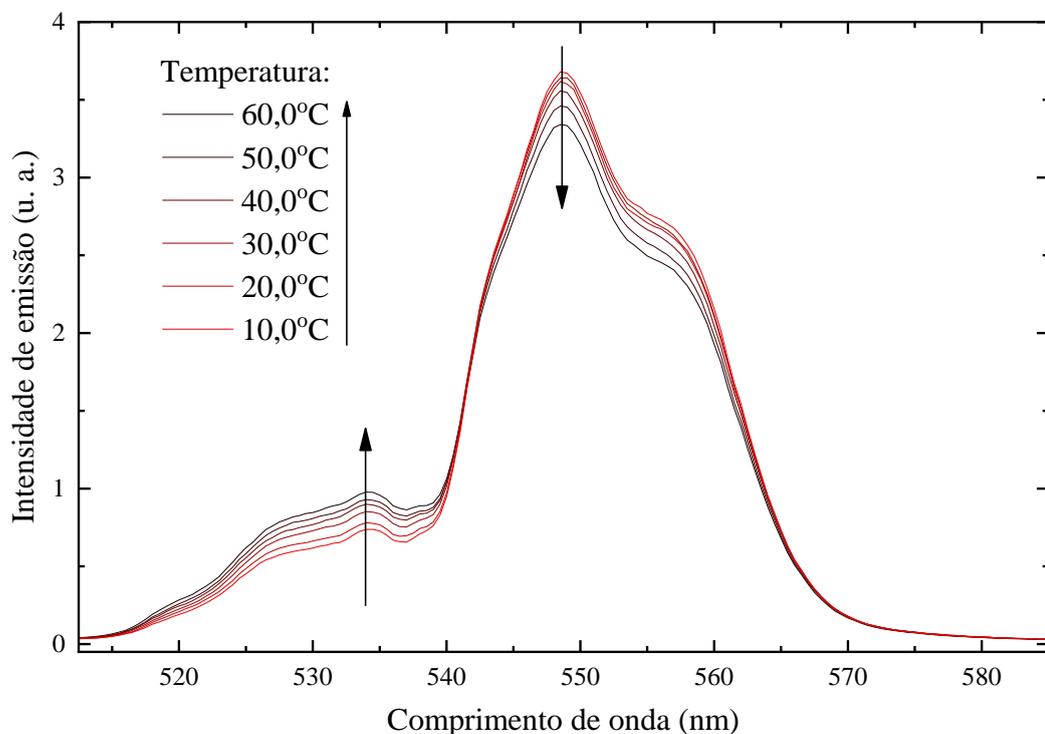


Figura 15: Exemplo de mudança relativa de emissão entre bandas devido ao aumento de temperatura do material.

A Mudança relativa de emissão entre bandas é o tipo de resposta mais conveniente para a utilização em termometria óptica pois se torna um método calibrável, sendo necessário apenas uma calibração inicial. Também possui a vantagem de ser independente da forma de detecção da emissão, independente da intensidade absoluta de emissão, e independente do meio em que será utilizado como termômetro. Isso se dá devido ao fato da utilização da razão entre a intensidade de emissão das duas bandas em questão, ou da razão entre as áreas abaixo da curva de emissão [3,4,6,21].

2.8. Vidro Aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS)

O vidro usado nesse trabalho é um LSCAS (low silica calcium aluminosilicate glass), sendo aqui utilizado o vidro dopado com Európio, tanto no seu estado trivalente ($3+$) como no estado bivalente ($2+$).

O vidro LSCAS possui excelentes propriedades termo-ópticas, como alta condutividade térmica comparada com outros materiais vítreos, alta temperatura de transição vítrea (T_g), em torno de 840°C , boa resistência a choques térmicos e mecânicos, e energia de fônons da ordem de 800cm^{-1} [27]. O detalhe mais importante do vidro é que são feitos a vácuo, o que permite a remoção dos radicais OH^- de sua estrutura. Possibilitando assim, que o processo de relaxação não radiativo devido às interações com os radicais OH^- seja desprezado, e também, que esses vidros sejam transparentes ao infravermelho até aproximadamente $5,5\ \mu\text{m}$ [28]. Estas propriedades já permitiram o desenvolvimento de lasers com as amostras dopadas com Nd^{3+} [29] e com Yb^{3+} [30]. Não obstante, este vidro por ter baixa concentração de sílica só poder ser obtido numa faixa estreita do diagrama de fase, como mostrado na Fig. 16. Em geral apresenta boa qualidade óptica, alto valor para o índice de refração e menor espalhamento óptico se comparado aos vidros silicatos [27].

Os vidros dopados com európio pertencem a uma importante classe de materiais devido a suas aplicações, tais como: sensores de raio x, dispositivos de memória e

armazenagem de raio x. O európio em seu estado divalente tem suas aplicações de luminescência na região do espectro que fica entre o ultravioleta até o verde (entre 400nm a 500nm), além disso, pode ser empregado como sensor devido ao estado divalente ser dependente da temperatura, sendo previsto em sensores de temperatura. No seu estado trivalente, o európio apresenta propriedades de emissões óticas na região do laranja (em torno de 62nm).

Dentre os lantanídeos, apenas Sm, Eu, Tm e Yb, são suscetíveis a existir no estado bivalente [32,33]. Além disso, os íons de metais terras raras são uma exceção quando se trata de vidros óxidos, e apenas o európio divalente pode ser colocado em uma fibra de vidro sem dificuldade e com uma concentração maior que o Európio em seu estado trivalente [33].

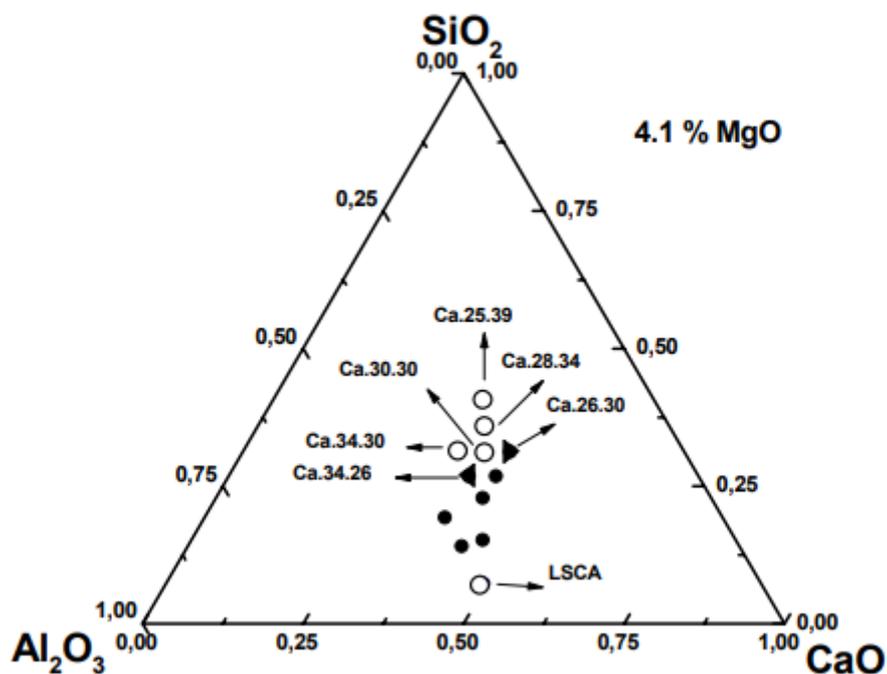


Figura 16: Ilustração esquemática do diagrama de fase. Figura adaptada da Ref. [27].

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Como para esse trabalho foram utilizadas amostras de vidro já sintetizadas, não se faz necessário a apresentação do processo de síntese, sendo que isso já está bem apresentado pela literatura [25,27,28]. Aqui sendo apresentado apenas as técnicas utilizadas para a análise específica da emissão em função da temperatura. Assim, serão abordadas as técnicas de Espectroscopia UV-Vis de absorção, Espectroscopia de Emissão e Espectroscopia de Excitação.

3.1. Espectroscopia UV-Vis de absorção

A espectroscopia de absorção nos mostra o valor de absorção de uma substância em função do comprimento de luz emitido na amostra, e é medido usando um espectrofotômetro [34]. O espectro de absorção é medido pela variação do comprimento de onda da luz incidente usando um monocromador e gravando a intensidade da luz transmitida utilizando um detector, como ilustra a Fig. 17. A intensidade de luz que atravessa a amostra, $I_{amostra}$ e a intensidade de luz sem a amostra, I_{vazio} são gravados e a absorção da amostra é dada por:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_{amostra}}{I_{vazio}} \right) \quad (1)$$

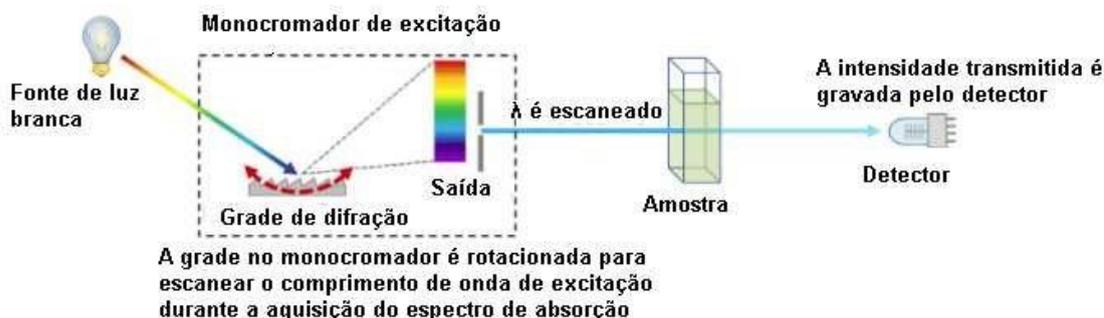


Figura 17: Ilustração esquemática de um espectrofotômetro, apresentando os elementos básicos. Figura adaptada da Ref. [35].

Para nossos experimentos foi utilizado um Espectrofotometro comercial Lambda 1050, da PerkinElmer. Ele é composto de duas lâmpadas como fonte de radiação, sendo uma lâmpada de Deutério a qual possui emissão significativa na região espectral do Ultra-Violeta, e a outra, uma lâmpada de filamento de Tungstênio, a qual possui uma radiação já presente no final do Ultra-Violeta, mais intensa na região espectral do Visível para o Infravermelho. Aqui, como detecção foi utilizado apenas a fotomultiplicadora de Sílicio, por serem realizadas apenas medidas na região espectral do UV e do Visível (230 a 750nm).

3.2. Espectroscopia de emissão

A espectroscopia de emissão é uma importante técnica para a análise de elementos de um grande conjunto de materiais [34]. Muitos dos elementos que conhecemos hoje são frutos dessa técnica e é o método mais comum para a descoberta de elementos em rochas, água, espécimes animais etc. Essa técnica é usada para monitorar os níveis de diferentes químicos, traçar os elementos do ambiente e determinar a composição de sólidos, líquidos e gases.

Essa técnica consiste em excitar a amostra com radiação eletromagnética, sendo que tal energia é transferida para o elétron do meio absorvedor, fazendo com que o elétron saia do seu estado fundamental e vá para um estado de maior energia, ou seja, estado excitado, e quando este elétron volta ao seu estado fundamental ele emite um fóton.

A identidade do elemento é refletida em seu comprimento de onda que é emitido, enquanto a intensidade que é medida reflete na concentração de cada elemento. Isso é realizado utilizando um monocromador para selecionar o comprimento de onda que será utilizado para realizar a excitação, e outro monocromador para selecionar o comprimento de onda que será feita a detecção, sendo gravado a intensidade da luz emitida utilizando um detector, como ilustra a Fig. 18.

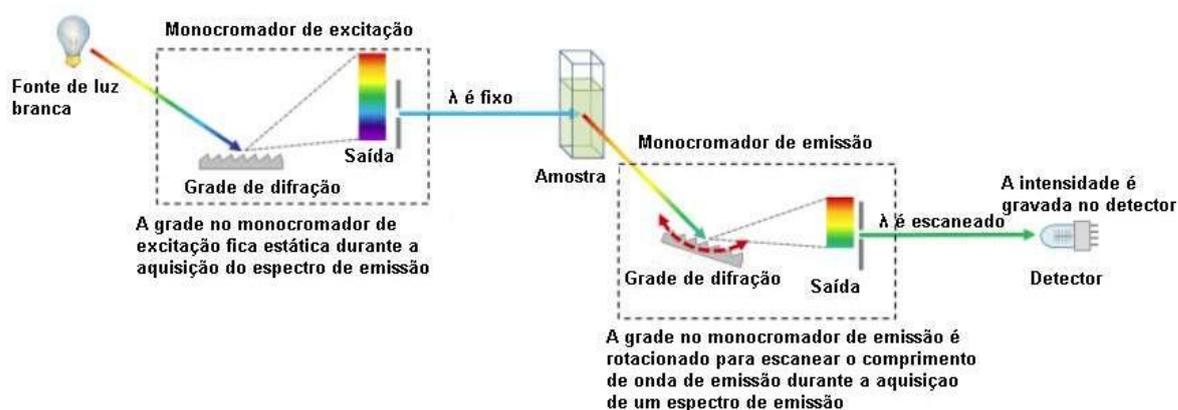


Figura 18: Ilustração esquemática de uma montagem de fotoluminescência, apresentando os elementos básicos. Figura adaptada da Ref. [35].

Para nossos experimentos foi utilizado um experimento montado em nossos laboratórios composto por um laser de Hélio-Cádmio como fonte de radiação no comprimento de onda 325nm. A coleta da radiação emitida foi feita por uma fibra óptica conectada a um monocromador, com uma fotomultiplicadora de Sílício acoplada como sistema de detecção. Para melhorar a razão sinal-ruído, foram utilizados amplificadores Lock-in e um modulador mecânico para modular a incidência de radiação sobre a amostra. Foram realizadas apenas medidas na região espectral do UV e do Visível (410 a 790nm).

Para a realização desses experimentos em diferentes temperaturas, foi utilizado um sistema Peltier acoplado a uma porta amostra com controle de temperatura. Este sistema consegue estabilização e precisão de 0,1°C. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50 e 60°C.

3.3. Espectroscopia de excitação

A espectroscopia de excitação nos mostra a mudança na intensidade da fluorescência em função do comprimento de onda da luz de excitação e é medida através de um espectrofluorímetro. O comprimento de onda de emissão do monocromador é configurado para um comprimento de onda conhecido de

fluorescência da amostra, e o comprimento de onda do monocromador de excitação é escaneado através do desejado comprimento de excitação e a intensidade da fluorescência é gravada no detector como função do comprimento de onda de excitação, como mostra a Fig. 19.

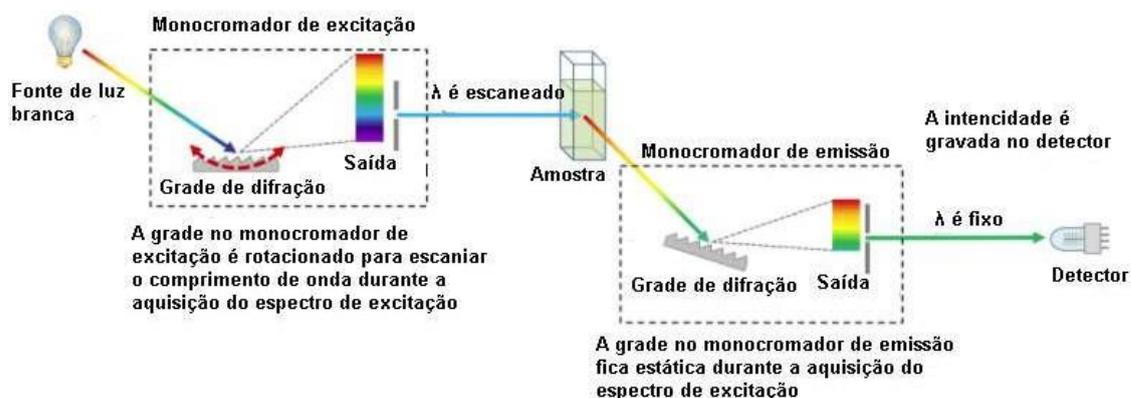


Figura 19: Ilustração esquemática de uma montagem de espectroscopia de excitação, apresentando os elementos básicos. Figura adaptada da Ref. [35].

Para nossos experimentos foi utilizado um experimento montado em nossos laboratórios composto por uma lâmpada de Xenônio de 250W, como fonte de radiação. Utilizando um monocromador, foi selecionado e varrido o comprimento de onda a ser utilizado como excitação para a amostra. A coleta da radiação emitida foi feita por uma fibra óptica conectada a um monocromador, com uma fotomultiplicadora de Sílício acoplada como sistema de detecção, sendo que este segundo monocromador ficou parado em um comprimento de onda específico. Para melhorar a razão sinal-ruído, foram utilizados amplificadores Lock-in e um modulador mecânico para modular a incidência de radiação sobre a amostra. Foram realizadas apenas medidas na região espectral do UV e do Visível (300 a 650nm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira medida a ser realizada é o espectro de absorção, que nos diz em quais comprimentos de onda a amostra absorverá determinados fótons, que possivelmente poderão proporcionar um posterior decaimento radiativo.

O espectro de absorção da amostra LSCAS dopada com 0,5% de Európio é apresentada Fig. 20. Os espectros das amostras dopadas com 2 e 4% também foram obtidos, no entanto, os espectros apresentaram saturação de absorção (quando não passa pelas amostras intensidade de luz suficiente para ser detectada pelo sensor), mesmo sendo realizadas medidas em amostras muito finas. Isso se dá devido à alta absorção do Európio do Eu^{2+} , que é diretamente proporcional à seção de choque de absorção do íon.

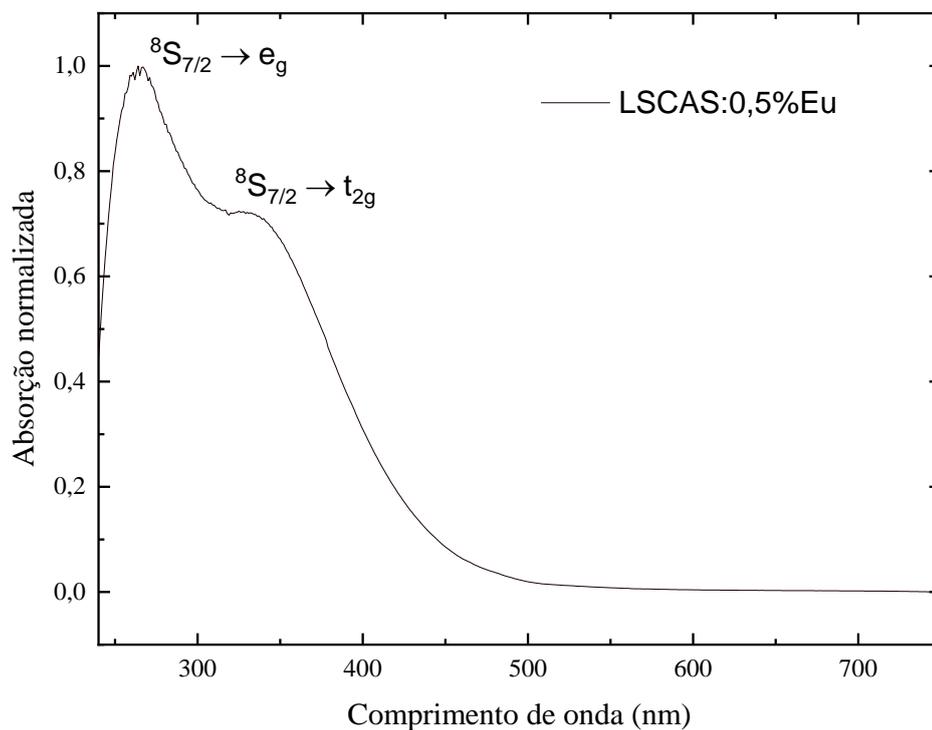


Figura 20: Espectro de absorção normalizada da amostra LSCAS dopada com 0,5% de Európio.

A Fig. 20 apresenta duas bandas de absorção características do Európio na valência 2+, centradas em 256nm e 323nm correspondentes às transições $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4F_j)5d(t_{2g})$ e $4f^7(^8S_{7/2})^8S_{7/2} \rightarrow 4f^6(4F_j)5d(e_g)$, respectivamente. Essas duas transições são muito intensas devido ao fato de serem permitidas por paridade, quando é uma transição do nível $4f$ para o nível $5d$. Por esse espectro não podemos confirmar a presença da valência 3+, já que as intensidades de transição dessa valência são muito inferiores comparadas as intensidade de transição da valência 2+, isso se dá ao fato das transições eletrônicas da valência 3+ ocorrerem de nível f para f , sendo assim, transições proibidas.

A presença da valência 3+ do Európio é confirmada por meio de espectro de emissão, e é possível determinar as bandas de absorção/excitação dessa valência com o auxílio da espectroscopia de excitação. A Fig. 21 apresenta os espectros de excitação das amostras dopadas com 0,5, 2,0 e 4,0% sendo monitorada a emissão em 700nm.

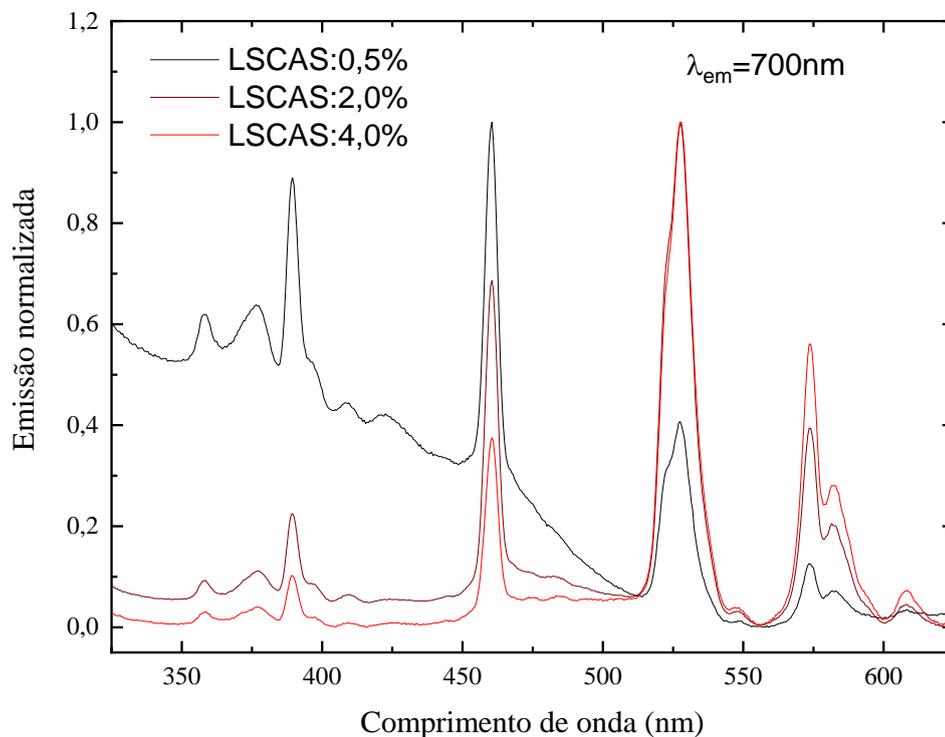


Figura 21: Espectro de excitação normalizada das amostras LSCAS dopadas com 0,5, 2,0 e 4,0% de Európio.

A Fig. 21 apresenta o espectro de excitação monitorando uma emissão característica de Eu^{3+} em 700nm. Esta emissão está relacionada com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. À temperatura ambiente, o nível $^5\text{D}_0$ pode ser preenchido diretamente a partir do nível do fundamental $^7\text{F}_0$ (575nm), ou dos níveis $^7\text{F}_1$ (583nm) e $^7\text{F}_2$ (610nm). A emissão de 700 nm também é observada quando os níveis mais energéticos são preenchidos, conseqüentemente, esses níveis são depopulados por meio de transições de decaimento multifônicos atingindo o nível $^5\text{D}_0$. A emissão de 700 nm apresenta maior intensidade quando se utiliza um comprimento de onda de excitação em 528nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$), seguido de 460,5nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$), e menor intensidade quando excitado em ambos 390nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$), 377,5nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$) e 358,5nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$). A diminuição da intensidade de excitação para comprimentos de onda menores ocorre devido à presença de Eu^{2+} , que apresenta maior coeficiente de absorção nessa faixa de comprimento de onda, como mostrado na Fig. 20, resultando em uma competição entre Eu^{2+} e Eu^{3+} pela energia de excitação [3].

Sabendo as bandas de absorção e excitação agora são apresentados os resultados de fotoluminescência. A Fig. 22 apresenta o espectro de emissão da amostra LSCAS dopada com 2,0% de Európio sob a excitação laser no comprimento de onda de 325nm. O espectro apresenta uma larga banda de emissão, apresentando alguns picos um pouco mais estreitos. Da mesma forma que o Eu^{2+} apresenta uma larga banda de absorção, sua emissão também possui característica de ser larga. Analogamente, Eu^{3+} apresentabandas de absorção um pouco mais estreitas (podendo ser consideradas comparativamente como picos), então suas transições radiativas também se apresentarão como picos de emissão. Na Fig. 22 também está apresenta uma decomposição das contribuições de cada valência para o espectro de fotoluminescência resultante.

Com o comprimento de onda de excitação utilizado, percebemos uma maior contribuição da emissão do Eu^{2+} , caso utilizássemos comprimentos de onda que estivessem mais ressonantes com os picos de excitação do Eu^{3+} poderíamos observar essas contribuições variarem, no entanto, o comprimento de onda é um fator limitado pelo laser escolhido para essa análise. Futuras análises podem ser efetuadas utilizando lâmpadas como fontes de excitação, assim podendo selecionar comprimentos de onda mais adequados para haver um balanço melhor entre as contribuições de cada valência.

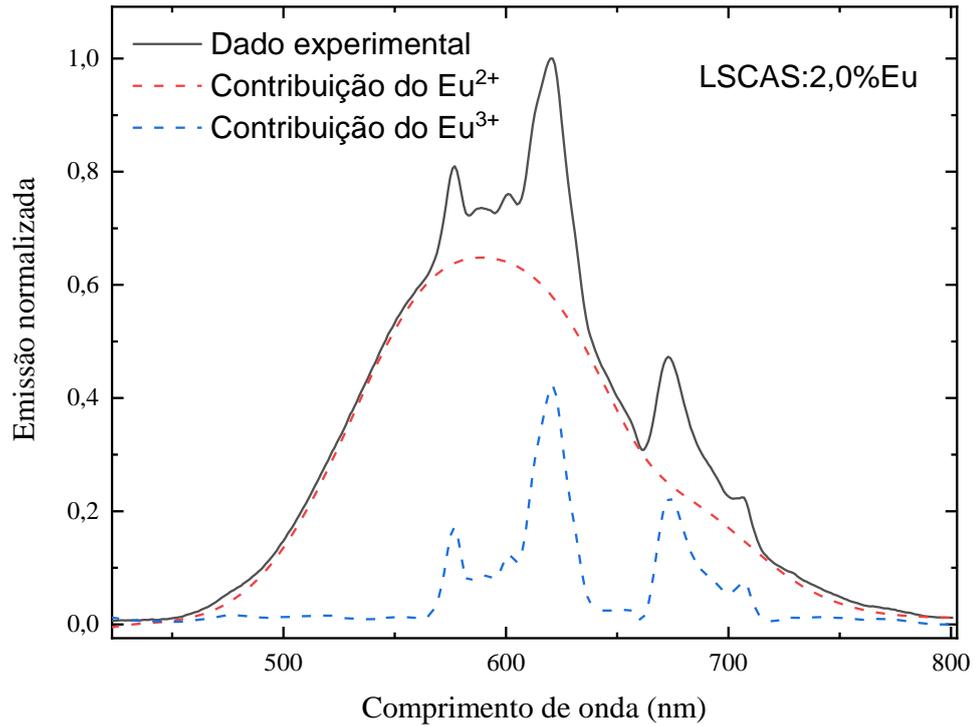


Figura 22: Espectro de fotoluminescência normalizado da amostra LSCAS dopada com 2,0% de Európio, sob excitação em 325nm. Linha preta contínua mostra a fotoluminescência obtida experimentalmente, linhas tracejadas representam as decomposições das contribuições esperadas de cada valência do Európio presentes nessas amostras (Eu^{2+} e Eu^{3+}).

Já apresentados os espectros de absorção, de excitação e emissão característicos, a próxima etapa é apresentar os espectros de emissão em diferentes temperaturas, para ser discutido tal dependência. Como temos as contribuições de duas valências, os dados serão analisados distinguindo as contribuições por ajustes de Gaussianas, e então comparadas as áreas resultantes de cada contribuição.

4.1. Amostra com 0,5% de Eu

A primeira amostra a ser analisada é a dopada com 0,5% de Európio. A Fig. 23 apresenta os espectros de fotoluminescência sob excitação em 325nm, para diferentes temperaturas. Percebe-se que todo espectro possui uma diminuição de intensidade com o aumento de temperatura, nitidamente sofrendo o efeito *Quenching* de emissão. No entanto, embora o efeito *Quenching* já dê condições para seu uso em termometria óptica, esta não é a melhor resposta termométrica para utilização por termômetros ópticos. Utilizando dessa resposta, é necessário que haja diversas calibrações do termômetro, seja por excitar e detectar posições distintas do material óptico, seja por remover o material óptico e colocá-lo em outro alvo de medida.

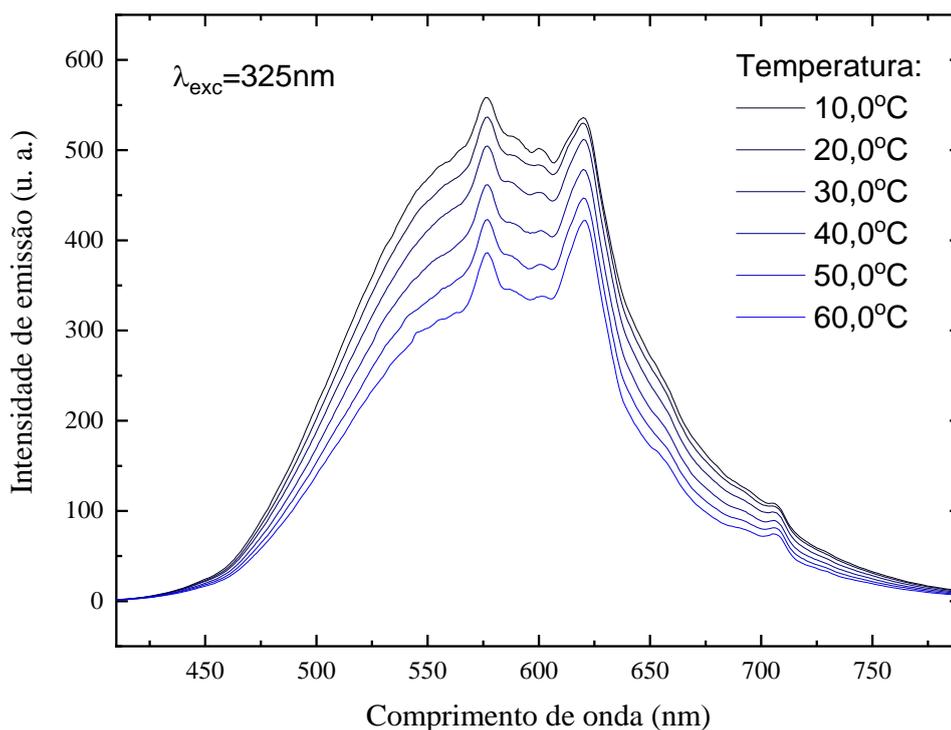


Figura 23: Espectro fotoluminescência da amostra LSCAS dopada com 0,5% de Európio, sob excitação em 325nm, em diferentes temperaturas, variando de 10 a 60°C.

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. 24 mostra os mesmos espectros de fotoluminescência da Fig. 23, no entanto, normalizados

pela intensidade emitida no comprimento de onda de 620nm. Então podemos perceber que outros picos ou bandas sofrem maior influência com a variação de temperatura do que o pico em 620nm. Isso também está correlacionado ao fato de haver duas valências presentes nesse material.

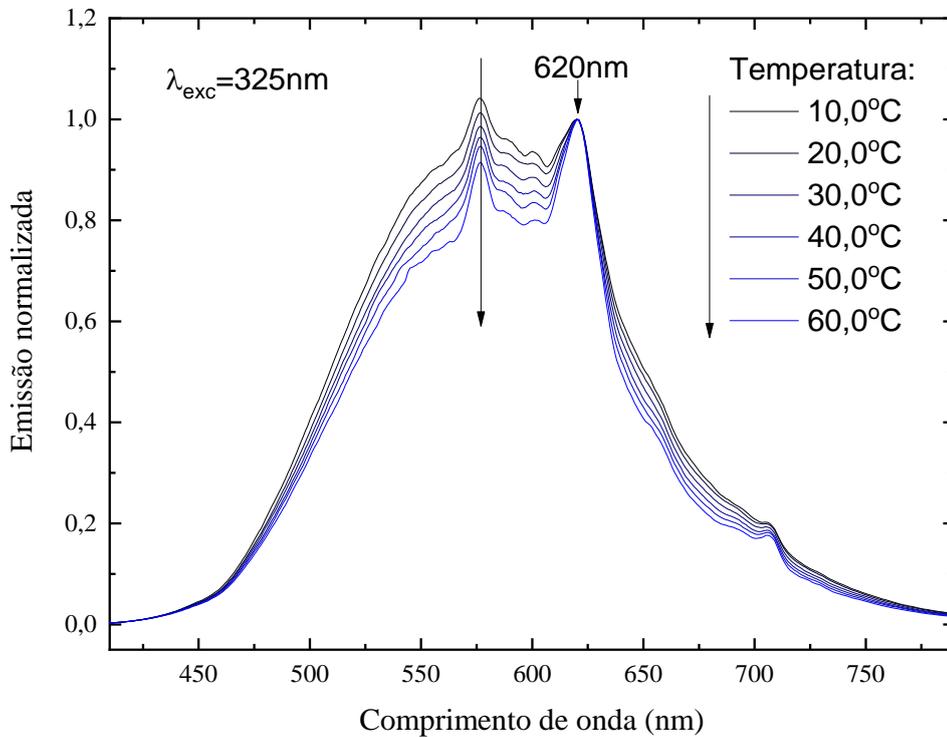


Figura 24: Espectro fotoluminescência da amostra LSCAS dopada com 0,5% de Európio, sob excitação em 325nm, em diferentes temperaturas, variando de 10 a 60°C.

Utilizando do método de ajuste de Gaussianas, para separar as contribuições relativas às valências Eu^{2+} e Eu^{3+} , podemos comparar ambas contribuições calculando a razão entre as áreas abaixo da curva de cada contribuição. A Fig. 25 apresenta a razão entre tais áreas, apresentando o termo $I_{Eu^{2+}}/I_{Eu^{3+}}$, em função da temperatura. Podemos observar que embora essa dependência possa parecer linear devido ao pequeno intervalo de temperatura que estamos analisando, ela é melhor representada por uma função exponencial. Para obtermos uma equação que represente esses resultados, é utilizado uma função exponencial genérica para o ajuste, tal como,

$$\frac{I_{Eu^{2+}}}{I_{Eu^{3+}}} = I_0 + I_1 \exp\left(-\frac{T}{\tau}\right) \quad (2)$$

Sendo T a temperatura, I_0 e I_1 constantes de amplitude a se determinar e r o grau de descasamento entre os efeitos *Quenching* de emissão entre as duas valências.

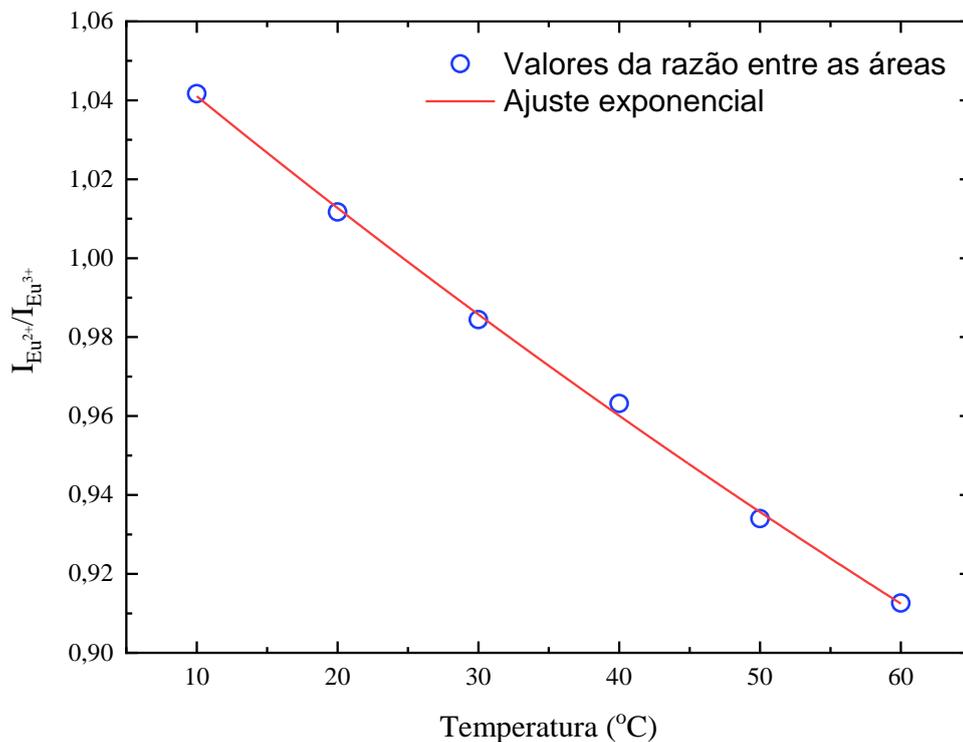


Figura 25: Razão da intensidade de emissão das contribuições de cada valência, Eu^{2+} e Eu^{3+} , em função da temperatura para a amostra LSCAS dopada com 0,5% de Európio, sob excitação em 325nm, em diferentes temperaturas, variando de 10 a 60°C.

Do ajuste utilizando a Eq. (2), obtemos os seguintes valores: $I_0 = (0,5 \pm 0,1)$, $I_1 = (0,6 \pm 0,1)$, e $r = (200 \pm 20)$ °C. Mas além desses parâmetros, podemos observar que nesse intervalo de temperatura houve uma variação de valor de razão de 1,04 a aproximadamente 0,91, sendo uma variação absoluta de 0,13, essa variação será importante para ajudar a avaliar qual concentração de Európio seria mais apropriada para utilização como termômetro óptico.

4.2. Amostra com 2% de Eu

A Fig. 26 apresenta os espectros de fotoluminescência da amostra LSCAS dopada com 2% de Európio sob excitação em 325nm, para diferentes temperaturas. Percebe-se que o espectro dessa amostra também possui o efeito *Quenching* de emissão e será interessante fazer a normalização pela emissão em 620nm, como apresentado na Fig. 26. Outra observação que vale a pena ressaltar é a mudança no próprio formato da curva de emissão comparada com as curvas da amostra dopada com 0,5% de Európio. Sendo aqui mais nítido os picos referentes à valência 3+ do Európio, que está relacionada à própria composição do vidro e a possíveis interações com o campo cristalino da matriz.

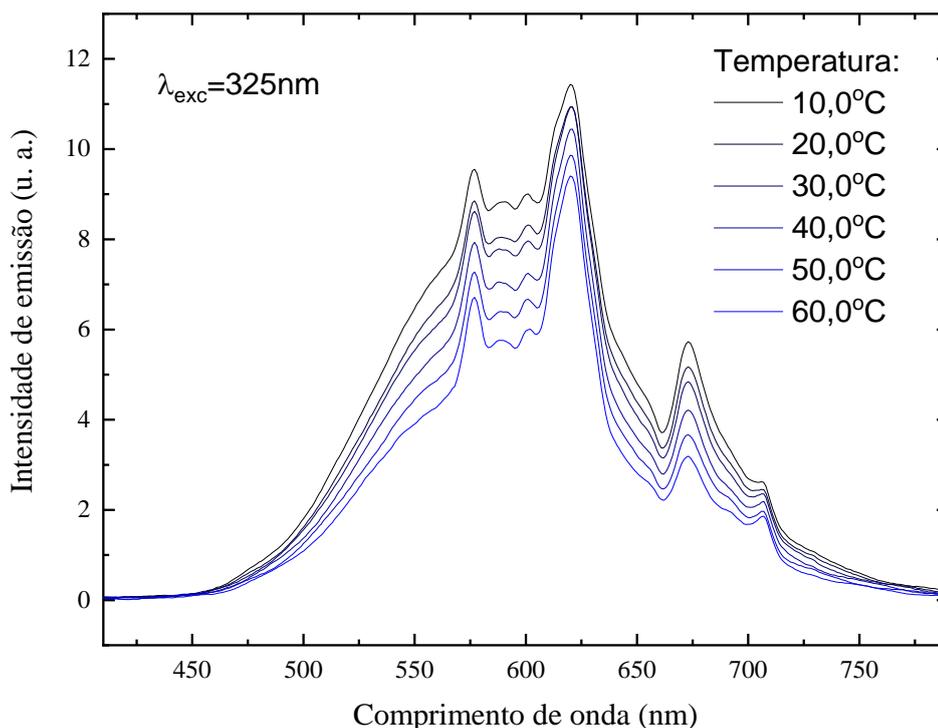


Figura 26: Espectro fotoluminescência da amostra LSCAS dopada com 2,0% de Európio, sob excitação em 325nm, em diferentes temperaturas, variando de 10 a 60°C.

Pela Fig. 27 também podemos perceber que outros picos ou bandas sofrem maior influência com a variação de temperatura do que o pico em 620nm, e essa variação parece até mesmo mais significativa do que a apresentada na amostra dopada com 0,5% de Európio. Mas para termos certeza precisamos avaliar o comportamento da razão das

áreas abaixo da curva de emissão das contribuições das duas valências, apresentada na Fig. 28.

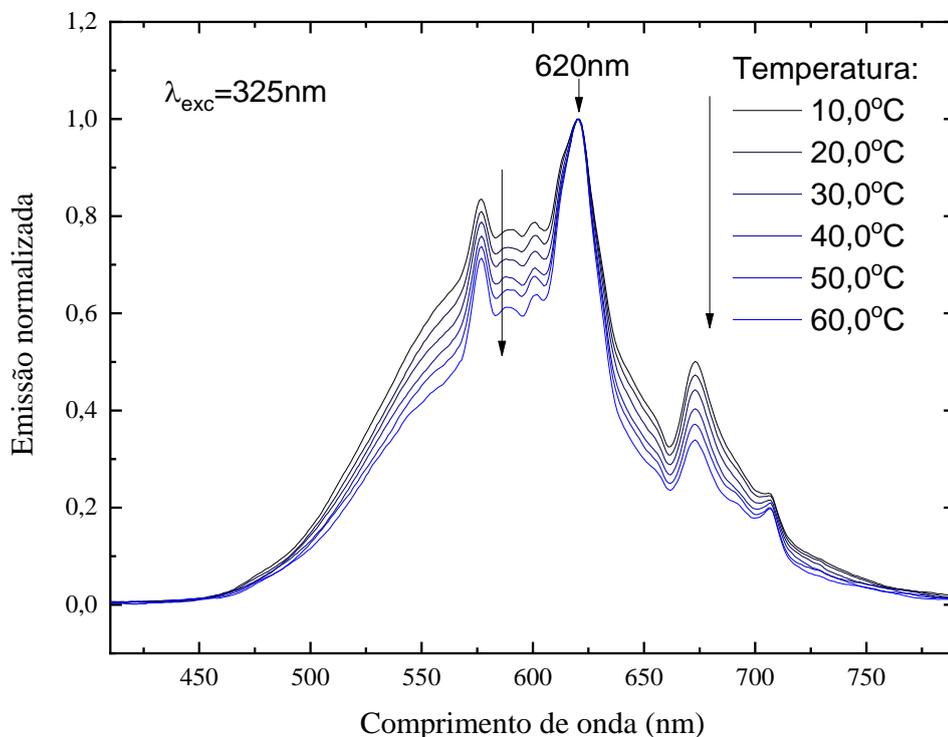


Figura 27: Espectro fotoluminescência da amostra LSCAS dopada com 2,0% de Európio, sob excitação em 325nm, em diferentes temperaturas, variando de 10 a 60°C.

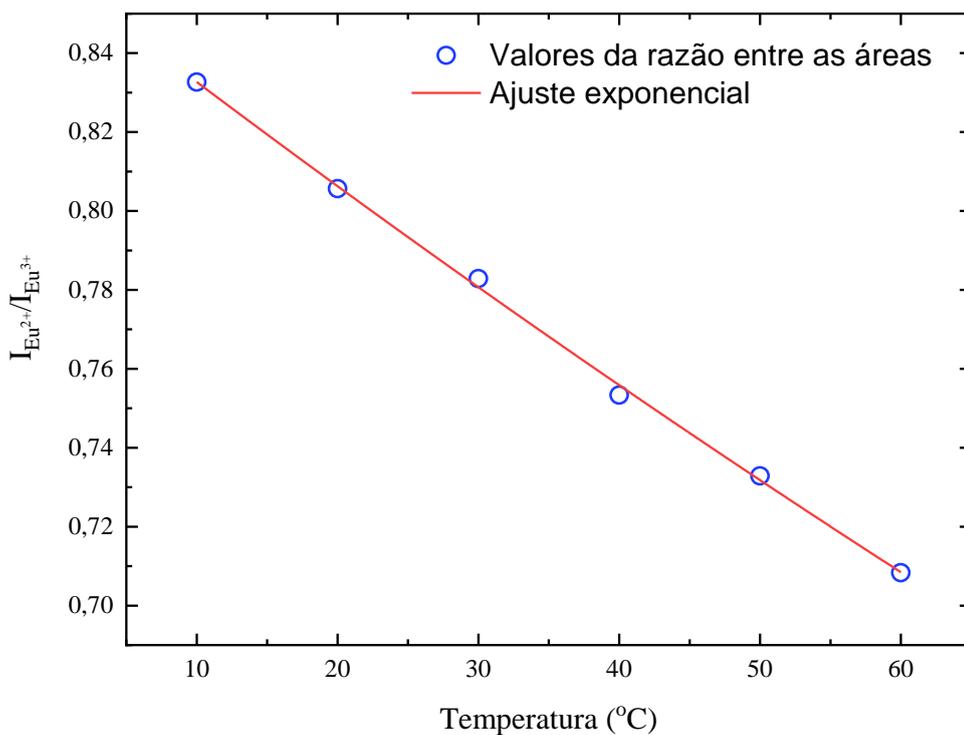


Figura 28: Razão da intensidade de emissão das contribuições de cada valência, Eu^{2+} e Eu^{3+} , em função da temperatura para a amostra LSCAS dopada com 2,0% de Európio, sob excitação em 325nm, em diferentes temperaturas, variando de 10 a 60°C.

Novamente utilizando a Eq. (2), obtemos os seguintes valores: $I_0 = (0,03 \pm 0,01)$, $I_1 = (0,9 \pm 0,2)$, e $r = (323 \pm 27) \text{ }^\circ\text{C}$. E ainda temos uma variação de valor de razão de 0,835 a aproximadamente 0,71, sendo uma variação absoluta de 0,125.

4.3. Amostra com 4% de Eu

Por fim, temos a amostra dopada com 4,0% de Európio. A Fig. 29 apresenta os espectros de fotoluminescência sob excitação em 325nm, para diferentes temperaturas. Percebe-se que os comportamentos permanecem para essa concentração de Európio, tanto a diminuição de intensidade com o aumento de temperatura, devido ao efeito *Quenching* de emissão, quanto a mudança no formato da curva de emissão com o aumento da concentração de Európio, ficando mais nítido ainda a predominância da emissão da valência 3+.

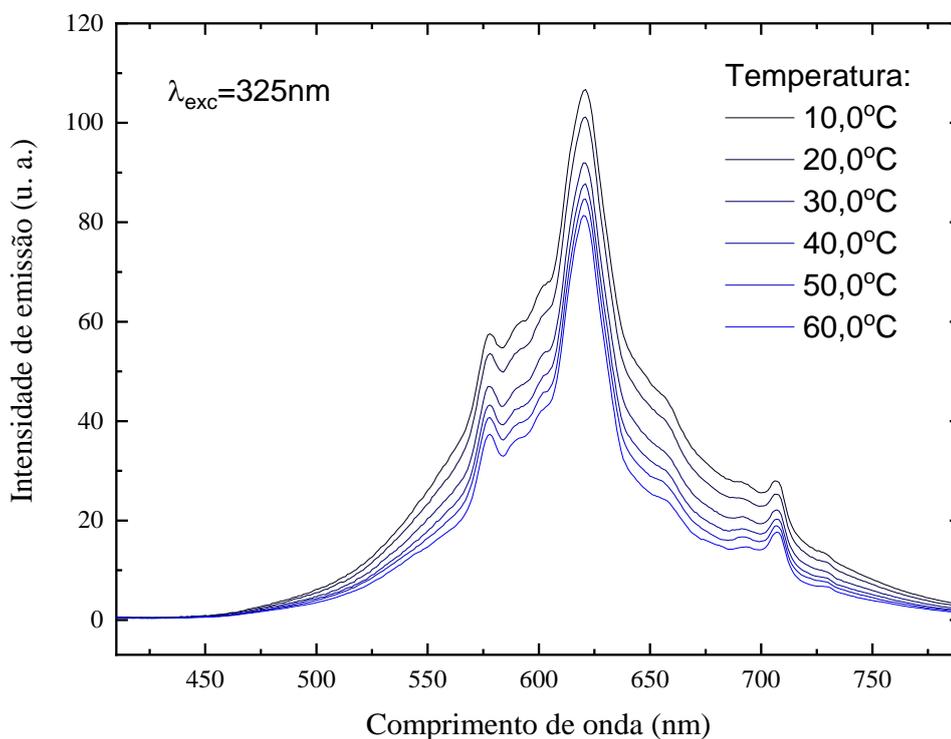


Figura 29: Espectro fotoluminescência da amostra LSCAS dopada com 4,0% de Európio, sob excitação em 325nm, em diferentes temperaturas, variando de 10 a 60°C.

Repetindo o método de análise, as emissões foram normalizadas, na Fig. 30, ajustadas as Gaussianas, e por fim calculadas as razões entre as áreas de emissão de cada valência, na Fig. 31.

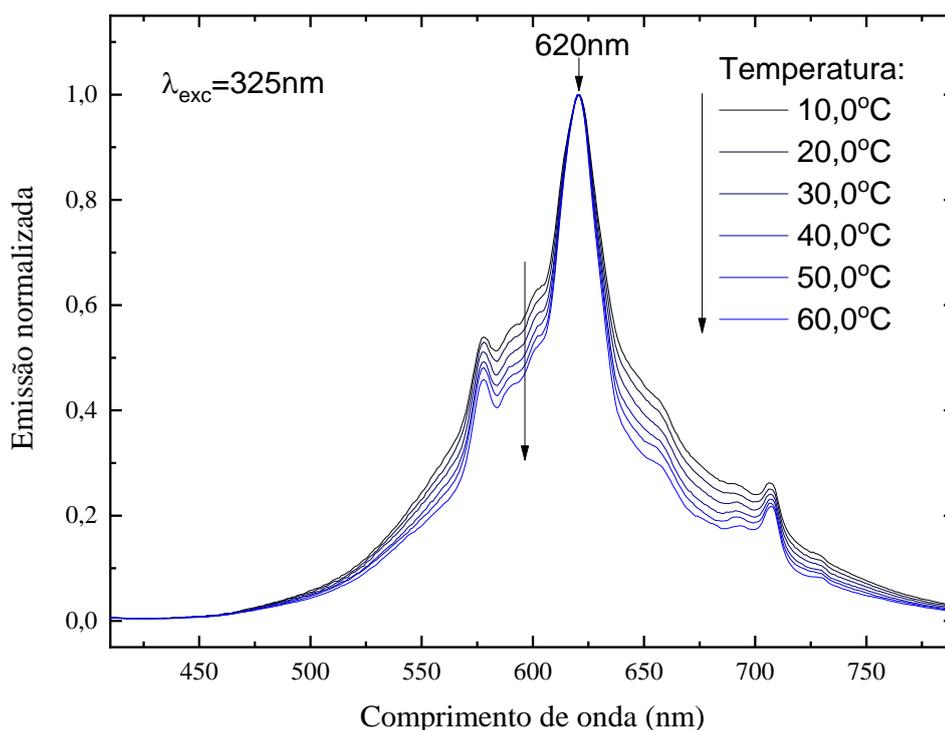


Figura 30: Espectro fotoluminescência da amostra LSCAS dopada com 4,0% de Európio, sob excitação em 325nm, em diferentes temperaturas, variando de 10 a 60°C.

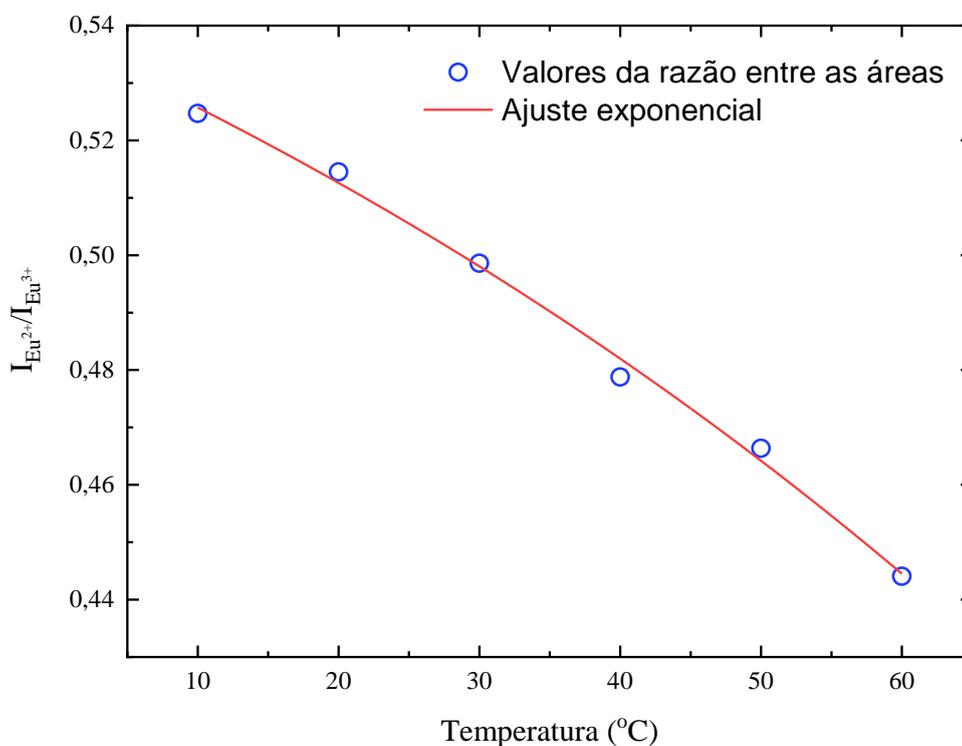


Figura 31: Razão da intensidade de emissão das contribuições de cada valência, Eu^{2+} e Eu^{3+} , em função da temperatura para a amostra LSCAS dopada com 4,0% de Európio, sob excitação em 325nm, em diferentes temperaturas, variando de 10 a 60°C.

É interessante chamar a atenção que o comportamento da razão das contribuições das emissões de valências com a temperatura mudou seu comportamento, não sendo mais tão bem representada pela Eq. (2). Isso é algo que deve ser melhor investigado, pois pode haver mais algum fator adverso da interação íon-íon acontecendo já que a concentração de 4,0% pode já ser uma concentração muito elevada. Mas mesmo assim, utilizando a Eq. (2), obtemos os seguintes valores: $I_0 = (0,7 \pm 0,3)$, $I_1 = (0,11 \pm 0,8)$, e $\tau = -(100 \pm 52) \text{ }^\circ\text{C}$. E ainda temos uma variação de valor de razão de 0,525 a aproximadamente 0,44, sendo uma variação absoluta de 0,085.

4.4. Análise Final

A partir das análises obtidas, podemos concluir que a melhor concentração de Európio para a utilização no vidro LSCAS como termômetro óptico é a concentração de 2,0%. Embora os valores de ajuste usando a Eq. (2) dê muito semelhante com os parâmetros obtidos para a amostra com concentração de 0,5%, existe um fator determinante para a escolha da amostra com 2,0% de Európio, a intensidade de emissão é maior, assim facilitando a observação, detecção, e quantificação da emissão. Além disso, o fato dos picos relacionados à valência Eu^{3+} são mais nítidos, facilitando o processo de ajuste com Gaussianas, otimizando tal processo e minimizando os prováveis erros de análise.

Já comparando com a amostra com 4,0%, embora os picos de emissão relacionados à valência Eu^{3+} sejam mais nítidos, a tendência do comportamento da razão entre as áreas abaixo da curva da contribuição de cada valência com a temperatura precisaria ser melhor avaliada, reportando valores para os parâmetros obtidos com a Eq. (2) inferiores aos obtidos para a amostra com 2,0%.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi abordado um tema extremamente importante para a ciência, a indústria, o desenvolvimento tecnológico e para a humanidade de uma maneira geral, a determinação da temperatura. Uma grandeza que intriga os pensadores desde muito tempo atrás. E hoje buscamos aperfeiçoar e encontrar novas formas de fazer a determinação da temperatura nos mais diversos sistemas.

Foi dada uma contextualização histórica sobre a evolução desse tema, abrangendo aos principais métodos e equipamentos desenvolvidos para tal ação. Sendo o mais recente método proposto, a termometria óptica, para abordarmos tal método se fez necessário discorrer sobre agentes emissores, aqui no caso, metais terras-raras inseridos em matrizes vítreas.

Com isso, esse trabalho discutiu o termômetro óptico utilizando o vidro LSCAS dopado com o metal terra-rara Európio, usando diferentes concentrações de dopagem, sendo elas 0,5%, 2% e 4%. Para tal discussão, foram utilizados espectros de emissão em diferentes temperaturas. Dessas medidas podemos analisar que a luminescência do material mudou conforme houve a variação da temperatura, essa variação segue a população eletrônica nos níveis de energia do Európio bivalente e trivalente. Encontramos parâmetros satisfatórios utilizando uma função exponencial para tratar os dados. Por fim, obtemos que o material mais promissor para ser utilizado como termômetro óptico é o LSCAS com a concentração de 2 % em massa de Európio.

6. REFERÊNCIAS

- [1] A. Rabhiou, J. Feist, A. Kempf, S. Skinner and A. Heyes, *Phosphorescent thermal history sensors*, *Sensors and Actuators A – Physics* **169**, 18-26 (2011).
- [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**, 4799-4829 (2012).
- [3] 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).
- [4] A. L. Heyes, *On the design of phosphors for high-temperature thermometry*, *Journal of Luminescence* **129**, 2004-2009 (2009).
- [5] 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).
- [6] M. Dramicanin, *Luminescence Thermometry – Methods, Materials, and Applications*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (1st Ed.) 2018.
- [7] E. F. J. Ring, *The historical development of temperature measurement in medicine*, *Infrared Physics & Technology* **49**, 297-301 (2007).
- [8] A Origem do Termómetro : A Origem das Coisas, 2022.
Disponível em: <https://origemdascoisas.com/a-origem-do-termometro/>. Acesso em: 10 de Abril de 2022.
- [9] Ctesibius of Alexandria, Britannica (Encyclopedia), 2022.
Disponível em: <https://www.britannica.com/biography/Ctesibius-of-Alexandria>. Acesso em: 10 de Abril de 2022.
- [10] Breve História do Sensor de Temperatura, Omega, 2022.
Disponível em: <https://br.omega.com/artigos-tecnicos/pdfs/Hist%C3%B3ria-Sensor-Temperatura.pdf>. Acesso em: 10 de Abril de 2022.
- [11] M. Beaurepaire, *Le médecin italien Sanctorius invente le thermomètre à air*, *La Météorologie* **8**, 71-77 (1995).
- [12] M. Picquart, I. C. Morales, *De la temperatura y su medición*, *Latin-American Journal of Physics Education* **11**, 1310 (2017).
- [13] U. Grigull, *Fahrenheit, a Pioneer of Exact Thermometry*. The Proceedings of the 8th International Heat Transfer Conference, San Francisco, 1966, Vol. 1, pp. 9–18.
- [14] Nota orienta sobre proibição de mercúrio em produtos, Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa.

Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/nota-orienta-sobre-proibicao-de-mercurio-em-produtos>. Acesso em: 10 de Abril de 2022.

[15] Top 10 Melhores Termômetros Digitais e Infravermelhos em 2022, mybest (2022)
Disponível em: <https://mybest-brazil.com.br/17932>. Acesso em: 10 de Abril de 2022.

[16] L. Michalski, K. Eckersdorf, J. Kucharski, J. McGhee, *Temperature measurement*, Chichester: John Wiley & Sons (2nd ed) 2001.

[17] O que é o termômetro de gás a volume constante? Física-UFSM, 2022.
Disponível em: <https://www.ufsm.br/cursos/graduacao/santa-maria/fisica/2020/02/21/o-que-e-o-termometro-de-gas-a-volume-constante/>. Acesso em: 10 de Abril de 2022.

[18] T. Yang, D. Yuan, W. Liu, Z. Zhang, K. Wang, Y. You, H. Ye, L. T. de Haan, Z. Zhang and G. Zhou, *Thermochromic Cholesteric Liquid Crystal Microcapsules with Cellulose Nanocrystals and Melamine Resin Hybrid Shell*, ACS Applied Materials & Interfaces **14**, 4588-4597 (2022).

[19] Temperaturas e Escalas Termométricas, Climatologia, 2022.
Disponível em: <http://climageo.no.comunidades.net/temperaturas-e-escalas-termometricas>. Acesso em: 10 de Abril de 2022.

[20] Basset, H. et al. Nomenclature of Inorganic Chemistry. Journal of the American Chemical Society **82**, p. 5523-5544, 1960.

[21] B. G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, John Wiley & Sons, 1965.

[22] P. C. S. Filho and O. A. Serra, *Rare earths in Brazil: historical aspects, production, and perspectives*, Química Nova **37**, 753-760 (2014).

[23] H. J. C. Avila, *Desenvolvimento e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (oleds) baseados em novos complexos tetrakis 8-hidroxiquinolina de terras raras*, Dissertação de Mestrado em Física pela PUC-Rio (2012).

[24] Y. A. R. Oliveira, *Contribuição ao estudo dos níveis de energia em sistemas contendo íons Ln^{3+}* , Tese de Doutorado em Física pela Universidade Federal de Sergipe (UFS) (2016).

[25] P. Y. P. Nuñez, *Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminossilicato de Cálcio dopado com Tm_2O_3* , Dissertação de mestrado em Física pela Universidade Estadual de Maringá (2011).

[26] M. D. Peña and A. R. Muntaner, *Química Física I*, Albhama (1997)

[27] A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Nd^{3+}* , Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, 2008.

[28] M. Sandrini, *Síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Európio, com concentração de sílica entre 7 e 20%*, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá, 2012.

- [29] 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).
- [30] Y. Guyot, A. Steimacher, M. P. Belancon, A. N. Medina, M. L. Baesso, S. M. Lima, L. H. C. Andrade, A. Brenier, G. Boulon, *Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb³⁺-doped calcium aluminosilicate glasses*. Journal of the Optical Society of America. B, Optical physics **28**, 2510-2517 (2011).
- [31] A. A. Andrade, M. F. Coutinho, M. P. P. De Castro, H. Vargas, J. H. Rohling, A. Novatski, N. G. C. Astrath, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, M. L. Baesso, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, *Luminescence quantum efficiency investigation of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with Eu₂O₃ by thermal lens spectrometry*, Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 3624-3627 (2006).
- [32] D. A. Simpson, *Spectroscopy of Thulium doped Silica Glass*. Tese de Doutorado em Física, Victoria University-Australia 2003.
- [33] C.-H. Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry*. John Wiley & Sons (Asia), 2010.
- [34] R. M. Twyman, *Atomic Emission Spectrometry, Principles and Instrumentation*, Encyclopedia of Analytical Science, (2nd ed.) 2005.
- [35] What are absorption, excitation and emission spectra?, Edinburgh Instruments, 2022. Disponível em: <https://www.edinst.com/blog/what-are-absorption-excitation-and-emission-spectra/>. Acesso em: 10 de Abril de 2022.
- [36] Material Didático - IMD (ufrn.br). Acesso em: 08 de Maio de 2022.