UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ALLYSONN JORGE DOS SANTOS

Sensor óptico de temperatura baseado no processo de conversão ascendente de energia em vidros fluorofosfatos dopados com Er³⁺

São Carlos 2015

ALLYSONN JORGE DOS SANTOS

Sensor óptico de temperatura baseado no processo de conversão ascendente de energia em vidros fluorofosfatos dopados com Er³⁺

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo

São Carlos 2015 AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S2375	Santos, Allysonn Jorge dos Sensor óptico de temperatura baseado no processo de conversão ascendente de energia em vidros fluorofosfatos dopados com Er3+. / Allysonn Jorge dos Santos; orientadora Dra. Andrea Simone Stucchi De Camargo. São Carlos, 2015.
	Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.
	1. Conversão ascendente. 2. Sensor de temperatura. 3. Vidros fluorofosfatos. 4. Íons terras raras. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro ALLYSONN JORGE DOS SANTOS.

Título da dissertação: "Sensor óptico de temperatura baseado no processo de conversão ascendente de energia em vidros fluorofosfatos dopados com Er³⁺".

Data da defesa: 12/02/2016

Comissão Julgadora:

andrea Camargo

Prof^a. Dr^a. Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez (Orientadora)

(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Prof. Dr. José Alberto Rodrigues Jordão (Centro Universitário Central Paulista/UNICEP)

A provado

movado

Resultado:

Prof^a. Associada **Carla Cristina Schmitt Cavalheiro** (Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais: Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

RESUMO

SANTOS, A. J. Sensor óptico de temperatura baseado no processo de conversão ascendente de energia em vidros fluorofosfatos dopados com Er³⁺. 40 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

O processo de conversão ascendente de energia (infravermelho ao visível) é amplamente estudado em materiais dopados com íons terras raras trivalentes (TR³⁺) devido as várias possibilidades de aplicações tecnológicas. Tal processo consiste na emissão de fótons de maior energia (usualmente no visível) mediante excitação com fótons de menor energia (infravermelho) via mecanismo de absorção de dois fótons e/ou transferência de energia entre os íons TR³⁺. Entre os materiais estudados destacam-se vidros e vitrocerâmicas dopados com Er^{3+} com emissões nas regiões do verde e do vermelho, que podem ser eficientemente excitadas por lasers de diodo na região do infravermelho próximo (980 nm). Uma das aplicações possíveis para este processo é a de um sensor óptico de temperatura baseado na dependência da razão de intensidades de emissão dos níveis ${}^{2}H_{11/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$ do Er^{3+} com a temperatura, vantajoso para operação em ambientes hostis como transformadores de alta tensão, em processos industriais, etc. Como a eficiência das emissões depende também da matriz hospedeira, os vidros fluorofosfatos com composição 25BaF₂25SrF₂(30-x)Al(PO₃)₃ $xAlF_3(20-z)YF_3:zErF_3$ com x = 20 e z = 1,0 a 5,0 mol% foram escolhidos por apresentarem alta estabilidade química e mecânica, e energia de fônon relativamente baixa. Assim, amostras vítreas dopadas com variáveis concentrações de Er³⁺ foram previamente caracterizadas e selecionadas para desenvolver o protótipo que emprega a variação de intensidade relativa das emissões ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ e ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ do vidro fluorofosfato dopado com Er $^{3+}$ na medição de temperaturas. O protótipo apresenta características de baixo custo, alta sensibilidade rápida resposta.

Palavras-chave: conversão ascendente, sensor de temperatura, vidros fluorofosfatos, íons terras raras.

ABSTRACT

SANTOS, A. J. **Optical temperature sensor based on upconversion in fluorophosphate glasses doped with Er³⁺.** 40 f. Dissertation (Master's degree) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The infrared-to-visible upconversion process is widely studied in materials doped with trivalent rare earth ions (RE^{3+}) due to the various possibilities of technological applications. The process is based on the emission of photons with higher energy (in the visible) than the excitation photons (in the infrared) via the mechanisms of two-photon absorption and/or energy transfer between RE^{3+} ions. Among the studied materials emphasis is given to glasses and glass ceramics doped with Er^{3+} , exhibiting intense emissions in the green and red, which can be efficiently excited by diode lasers in the near infrared region (980 nm). One application of this process is an optical temperature sensor based on the dependence of the ratio of the emission intensities of levels ${}^{2}H_{11/2}$ and ${}^{4}S_{3/2}$ of Er³⁺ on the temperature of the sample. Such sensor would be advantageous for operation in hostile environments, such as high voltage transformers, industrial processes, etc. Because the efficiency of upconversion also depends on the host matrix composition, flurophosphate glasses are interesting candidates due to their high chemical stability, good mechanical properties and relatively low phonon energy. Glasses with composition 25BaF₂25SrF₂(30-x)Al(PO₃)₃xAlF₃(20-z)YF₃:zErF₃ with x = 20 and z varying from 1.0 to 5.0 mol% were characterized and selected to develop the prototype employing the fluorescence of fluorophosphate glass doped with Er³⁺ for measuring temperatures with the following characteristics: low cost, high accuracy and fast response.

Keywords: upconversion, temperature sensor, fluorophosphate glasses, rare earth ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura	1.1:	Arranjo experimental utilizando duas fibras ópticas e um cristal (AUGOUSTI, 1988, p. 471)
Figura	1.2:	Espectro da fluorescência do érbio e a relação dos dois picos com a temperatura e a relação de $R = P1552/P1530$ para o aumento de temperatura entre -50°C e 90°C (IMAI, 1996, p. 119)
Figura	1.3 :	Espectro da dependência da temperatura em relação a emissão para 4,0 mol% de Er^{3+} sob excitação com laser 488 nm e relação da intensidade de fluorescência das emissões obtidas para diferentes concentrações de Er^{3+} na faixa de temperatura entre 298 K e 773 K (VIJAYA, 2013, p. 161-162)
Figura	2.1:	Estrutura atômica dos íons terras raras (MARTINS, 2013, p. 37)
Figura	2.2:	Diagrama dos níveis de energia dos íons TR ³⁺ (Hasegawa; Wada e Yanagida, 2004, p. 187)
Figura	2.3:	Diagrama parcial dos níveis de energia para o íon terra rara Er ³⁺ (DE CAMARGO, 2006, p. 2)
Figura	2 .4 :	Diagrama dos níveis de energia para o íon emissor terra rara Yb ³⁺ (FARIAS, 2010, p. 26).
Figura	2.5:	Diagrama de níveis de energia para íons de Er ³⁺ e Yb ³⁺ esquematizando a transferência de energia do Yb ³⁺ para o Er ³⁺ (GONÇALVES, 2014, p. 36)
Figura	2.6:	Diagrama esquemático do mecanismo de absorção do estado excitado (VIATROSKI, 2003, p. 22)
Figura	2.7:	Diagramas esquemáticos dos mecanismos de transferência de energia: a) transferência de energia seguida de absorção do estado excitado; b) consecutivas transferências de energia; c) relaxação cruzada (DE CAMARGO, 2003, p. 32)
Figura	2.8 :	Diagrama parcial de níveis de energia do Er ³⁺ indicando as transições no IV e no visível, através do mecanismo de upconversion
Figura	2.9 :	Esquema básico de um sensor intrínseco (WERNECK, 1996, p. 177) 34
Figura	2.10	Esquema básico de um sensor extrínseco (WERNECK, 1996, p. 177)
Figura	3.1:	Imagem das amostras dopadas com Er ³⁺
Figura	3.2:	Imagem da amostra dopadas com Er^{3+} e co-dopada com Yb^{3+}
Figura	3.3 :	Laser comercial de diodo
Figura	3.4:	Espectrômetro Ocean Optics
Figura	3.5:	Ilustração do protótipo 40
Figura	3.6:	Fotografia da montagem experimental do primeiro porta amostra

Figura 3.7: À esquerda fotografia ampliada do porta amostra; A direita fotografia do interior do porta amostras
Figura 3.8: Esboço do segundo porta amostras
Figura 3.9: Fotografia do segundo porta amostra
Figura 3.10: Fotografia do segundo porta amostra após ser submetido ao processo de anodização. A esquerda encontra-se o lado exterior e a direita o lado interior do porta amostra
Figura 3.11: Fotografia das características da montagem experimental do segundo porta amostra 43
Figura 3.12: Fotografia detalhando o interior do segundo porta amostra
Figura 3.13: Software para aquisição dos espectros de emissão
Figura 3.14: Interface do Software Instrumento Virtual
Figura 3.15: Interface das áreas integradas das duas emissões e a razão I ₅₂₅ /I ₅₄₈
Figura 3.16: Interface da curva de calibragem do instrumento virtual
Figura 3.17: Interface de medida de temperatura do instrumento virtual
Figura 4.1: Espectros de absorção das amostras dopadas com Er ³⁺ e co-dopada com Yb ³⁺ 49
Figura 4.2: Espectros de upconversion para a amostra vítrea dopada com 1 mol% Er ³⁺
Figura 4.3: Espectros de upconversion para a amostra vítrea dopada com 4 mol% Er ³⁺
Figura 4.4: Espectros de upconversion para a amostra vítrea dopada com 1 mol% Er ³⁺
Figura 4.5: Espectros de upconversion para a amostra vítrea dopada com 4 mol $\%$ Er ³⁺
Figura 4.6: Variação de intensidade das emissões versus temperatura da amostra dopada com 1 mol% Er ³⁺
Figura 4.7: Variação da intensidade das emissões versus temperatura da amostra dopada com 1 mol% Er ³⁺
Figura 4.8: Comparativo dos espectros da primeira montagem experimental com a segunda, para a mesma amostra dopada com 1 mol% Er ³⁺
Figura 4.9: Relação do aumento da potência do laser em 976nm com a temperatura para a amostra vítrea dopada com 1 mol% Er ³⁺
Figura 4.10: Variação da intensidade das emissões versus temperatura da amostra dopada com 4 mol% Yb ³⁺ e 1 mol% Er ³⁺
Figura 4.11: Comparação das emissões de todas as amostras testadas
Figura 4.12: Relação do aumento da potência do laser em 976nm com a temperatura para a amostra vítrea dopada com 4 mol% Yb ³⁺ e 1 mol% Er ³⁺

Figura 4.13:	Deconvolução realizada para cada temperatura	7
Figura 4.14:	Curva de calibração do sistema para a amostra dopada com 4 mol% Yb ³⁺ e 1 mol% Er ³	+. 8
Figura 4.15:	Comparação entre o termopar tipo K e o termômetro infravermelho 5	8
Figura 4.16:	Fotografias da comparação entre o termopar tipo K e o termômetro infravermelho 5	9
Figura 4.17:	Fotografia do sensor	9
Figura 4.18:	Captura de tela da aquisição do espectro	0
Figura 4.19:	Bloco de programação do espectrômetro	i0
Figura 4.20:	Captura da tela mostrando as áreas integradas das duas emissões e a razão I_{525}/I_{548} 6	1
Figura 4.21:	Bloco de programação da razão (I525/I548) 6	51
Figura 4.22:	Curva de calibração e resultados da regressão linear	52
Figura 4.23:	Bloco de programação da calibragem 6	52
Figura 4.24:	Indicação da temperatura em tempo real 6	i3
Figura 4.25:	Bloco de programação para indicação da temperatura	i3
Figura 4.26:	Fotografia do ensaio de repetitividade 6	i 4
Figura 4.27:	Comparação entre o Instrumento Virtual e o termopar do tipo K	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 : Configuração eletrônica dos íons TR (LEE, 1996, p. 437).25
Tabela 3.1: Reagentes precursores utilizados na composição das amostras. 37
Tabela 4.1: Resultados do primeiro conjunto de medidas. 65
Tabela 4.2: Resultado do primeiro conjunto de medidas para a diferença entre os dois instrumentos.65
Tabela 4.3: Resultados do segundo conjunto de medidas. 65
Tabela 4.4: Resultado do segundo conjunto de medidas para a diferença entre os dois instrumentos. 66
Tabela 4.5: Resultados do terceiro conjunto de medidas. 66
Tabela 4.6: Resultado do terceiro conjunto de medidas para a diferença entre os dois instrumentos. 66
Tabela 4.7: Resultados das médias dos três conjuntos de medidas
Tabela 4.8: Resultados das médias dos três conjuntos de medidas para a diferença entre os dois instrumentos
Tabela 4.9: Incertezas do instrumento virtual. 68

Sumário

1 INTRODUÇÃO	
1.1 Estado da Arte	
1.2 Objetivos	21
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 2.1 A matriz vítrea	
2.2 Os íons terras-raras	24
2.3 O íon Érbio (Er ³⁺)	28
2.4 O íon Itérbio (Yb ³⁺)	29
2.5 Co-dopagem com Érbio (Er ³⁺) e Itérbio (Yb ³⁺)	
2.6 Conversão Ascendente de Energia (Upconversion)	
2.7 Sensores a fibra óptica	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 Preparação e Seleção das amostras vítreas	
3.2 Etapas de montagem	
3.3 Desenvolvimento da primeira montagem experimental	40
3.4 Desenvolvimento da segunda montagem experimental	41
3.5 Desenvolvimento do software.	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.2 Resultados das medidas de unconversion	50
4.3 Resultados da primeira montagem experimental	52
4.5 Resultados da segunda montagem experimental	
4.4 Resultados da instrumento virtual	
4.4 Resultados do instrumento virtuar.	
5 CONCLUSOES	
REFERÊNCIAS	73
ANEXO A	77
ANEXO B	79
ANEXO C	81
ANEXO D	83
ANEXO E	85

1 INTRODUÇÃO

O processo de conversão ascendente de energia (infravermelho ao visível) em materiais dopados com íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) tem sido tema de muito interesse devido a grande possibilidade de aplicações tecnológicas como em lasers, telas luminescentes, visores de infravermelho, armazenamento de dados, etc (WADE; SILVA, 2003). Tal processo consiste na emissão de fótons de maior energia (usualmente no visível) mediante excitação com fótons de menor energia (infravermelho) via mecanismo de absorção de dois fótons e/ou transferência de energia entre íons. Entre os materiais mais estudados destacam-se vidros e vitrocerâmicas transparentes dopados com Er³⁺ com emissões nas regiões do verde e do vermelho, que podem ser eficientemente excitadas por lasers de diodo de baixo custo e alta potência na região do infravermelho próximo (980 nm) (DE CAMARGO, 2006). Uma aplicação bastante interessante é um sensor óptico de temperatura. Quando comparado a dispositivos convencionais de medição de temperatura, os sistemas ópticos são particularmente vantajosos para operação em ambientes eletromagneticamente hostis, permitindo a medição de temperaturas em processos industriais, na construção de detectores de incêndio, linhas elétricas e transformadores de alta tensão, etc (HEUMANN, 2002). Entre as várias abordagens propostas para termometria óptica, a dependência dos tempos de decaimento de níveis excitados dos íons TR³⁺ com a temperatura tem despertado especial atenção. Porém, para este tipo de aplicação o material luminescente tem que ser excitado por fonte de luz pulsada, com comprimento de onda apropriado e o sinal provindo do decaimento radiativo deve ser processado por um circuito com resolução temporal. O processamento do sinal é consideravelmente simplificado se ao invés de uma medida com resolução temporal a informação de temperatura puder ser dada em termos da razão entre duas intensidades de luz tendo uma dependência intrínseca com a temperatura (KUSAMA, 1976).

Uma vez que o processo de conversão ascendente é altamente dependente da natureza da matriz hospedeira, um requisito importante para aplicações práticas está na escolha de um material apropriado que gere um intenso sinal enquanto excitado por um laser de baixa potência. Compostos com alta energia de fônons como vidros óxidos não se aplicam, pois, os altos decaimentos não radiativos impostos ao Er³⁺ comprometem a eficiência do dispositivo. Neste contexto, vidros fluorofosfatos oferecem o potencial de altos rendimentos quânticos devido as suas características de baixa energia de fônons (o que minimiza a probabilidade de

decaimentos não radiativos), alta estabilidade química e mecânica, e mais fácil obtenção.

1.1 Estado da Arte

Um dos primeiros sensores comerciais para medição de temperatura foi desenvolvido pela *Luxtron Corporation*, utiliza uma fibra óptica (com núcleo de 400 µm) e um material fluorescente (baseado em terras raras) na ponta da fibra, sendo que o sensor possui imunidade a sinais eletromagnéticos. A medição da temperatura é feita através da relação entre dois picos do espectro de emissão do sensor (GRATTAN, 1995).

Em 1981 foi proposto por WICKERSHEIM e ALVES um sensor que utilizou o tempo de meia vida de materiais fluorescente e sua precisão foi de $0,1^{\circ}$ C com um tempo de integração do sinal de um segundo. O material fluorescente utilizado foi o oxisulfeto de gadolínio ativado com Eu³⁺ na ponta de uma fibra (com núcleo de 400 µm). A fonte de excitação utilizada foi radiação ultravioleta e como resultado, foi obtido uma fluorescência na faixa do visível.

AUGOUSTI et al. (1988) propuseram um arranjo experimental que utiliza duas fibras ópticas, uma para transmissão do sinal de excitação e outra para recepção do sinal de fluorescência. Na ponta das fibras foi colado (usando resina de epóxi transparente EPOTEK 514ND) um pequeno cristal de alexandrita com forma irregular, de aproximadamente 8 mm³, para ser usado como elemento sensor, (Figura 1.1). A fibra óptica foi bombeada por um LED verde ultra brilhante que foi modulado com um sinal senoidal de 1 kHz para excitar o cristal originando uma resposta senoidal com mesma frequência, mas deslocada em fase. O sinal de excitação e a resposta de fluorescência foram convertidos em uma onda quadrátida e atribuídos na entrada de uma porta XOR, sendo que como saída foram obtidos pulsos com duração dependente da temperatura. O sensor foi capaz de medir temperatura entre 20-150°C com precisão de 1°C e tempo de resposta de 1 s.



Figura 1.1: Arranjo experimental utilizando duas fibras ópticas e um cristal (AUGOUSTI, 1988, p. 471).

SUN (1990) construíram um sensor utilizando uma luz azul para excitação de um material inorgânico (fluorogermanato de magnésio) fixando na ponta de uma fibra óptica e um fotodetector para captar a intensidade de emissão vermelha proveniente desse material após o pulso de luz azul. Foi medido o tempo do decaimento da emissão e relacionado com a temperatura, para as temperaturas de $27,5^{\circ}$ C e 40° C o decaimento foi de aproximadamente 3,4 ms e 3,3 ms respectivamente. Usando um *Luxtron* modelo 3000 da *Luxtron Corporation* a precisão do sensor foi de 0,1°C e a exatidão de 0,2°C.

IMAI (1996) utilizou como sensor de temperatura uma fibra óptica dopada com érbio, analisando a dependência dos picos da fluorescência de 1,54 μ m com a temperatura. Para bombear o sensor fez uso de um diodo laser de 1,48 μ m em sua montagem experimental e observou-se que a fluorescência do sensor consiste de dois picos com comprimento de onda em torno de 1,530 μ m e 1,552 μ m, que diminuem com o aumento da temperatura. O espectro da fluorescência do érbio e a relação dos dois picos com a temperatura podem ser vistos na figura 1.2, assim como a relação de R = P1552/P1530 para o aumento de temperatura entre -50°C e 90°C. A sensibilidade do sensor foi de 0,007/°C.



Figura 1.2: Espectro da fluorescência do érbio e a relação dos dois picos com a temperatura e a relação de R = P1552/P1530 para o aumento de temperatura entre -50°C e 90°C (IMAI, 1996, p. 119).

SANTOS (1999) realizou medidas usando dois tipos de amostras de vidros, uma de vidro calcogeneto dopado com Er^{3+} excitada em 1,54 µm, e outra co-dopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ excitada em 1,064 µm. Foram observadas as alterações na fluorescência de ambas as amostras em 525 e 555 nm nos níveis ${}^{2}\text{H}_{11/2}$ e ${}^{4}\text{S}_{3/2}$, relacionadas com o aumento da temperatura das amostras, pois, neste caso, maior número de fônons participa do processo de conversão ascendente de energia (*upconversion*) levando a um aumento da fluorescência.

DE CAMARGO (2006) demonstrou um potencial sensor de temperatura utilizando uma cerâmica transparente de titanato zirconato de chumbo e lantânio (PLZT) dopada com Er^{3+} e excitada por lasers de diodo a 980 nm. O sensor se baseava na dependência de intensidade relativa das transições ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ e ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, na região do verde, que são termicamente acopladas. No processo é empregada a absorção de dois fótons em 980 nm para excitação. A sensibilidade do aparato foi de 0,004 / ° C.

HARAMONI (2007) descreve um sistema produzido por um laser a fibra dopada com érbio, consistindo em um atuador piezoelétrico sobre o qual a rede é colada e que também promove a varredura em comprimento de onda do sinal do laser. O resultado da convolução do sinal laser com os espectros de reflexão das redes sensoras é fotodetectado e processado por filtros digitais. Utiliza-se de redes de Bragg multiplexadas, através de varredura espectral do sinal para identificar grandezas físicas de medidas, como temperatura ou deformação.

VIJAYA et al. (2013) estudou os efeitos da temperatura em vidros fluorofosfatos de zinco dopados com Er^{3+} com interesse nas emissões em torno de 524 nm e 550 nm e no efeito de acoplamento térmico dos níveis ${}^{2}\text{H}_{11/2}$ e ${}^{4}\text{S}_{3/2}$. Para excitação das amostras foi utilizado um laser de 488nm com potência de 13 mW e o intervalo de temperatura usado foi de 298 a 773 K. Os resultados revelaram que o vidro fluorofosfato de zinco com baixa concentração de íons de Er^{3+} pode ser útil para a construção de um sensor de temperatura óptico, devido à ausência de processos de transferência de energia não radiativa (Figura 1.3).



Figura 1.3: Espectro da dependência da temperatura em relação a emissão para 4,0 mol% de Er³⁺ sob excitação com laser 488 nm e relação da intensidade de fluorescência das emissões obtidas para diferentes concentrações de Er³⁺ na faixa de temperatura entre 298 K e 773 K (VIJAYA, 2013, p. 161-162).

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi projetar um sensor de temperatura, baseado na intensidade de fluorescência do íon érbio trivalente no verde, em relação a temperatura da amostra. Mais especificamente, avalia-se a intensidade relativa de emissão dos níveis ${}^{2}H_{11/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$ do Er^{3+} , termicamente acoplados, em uma amostra de vidro fluorofosfato dopada com ErF_{3} . A proposta foi desenvolver um sistema de medição de temperatura com baixo custo, boa velocidade de resposta e precisão. A pesquisa foi centrada no método de análise do sensor que é baseado na modulação do sinal aplicado e de-modulação do sinal de retorno do sensor. As principais vantagens na utilização da fibra óptica para desenvolvimento do sensor são isolamento elétrico e imunidade à interferência de sinais eletromagnéticos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 A matriz vítrea

Vidros são materiais extremamente importantes nos dias de hoje com aplicações que vão desde as decorativas até as tecnológicas, passando pela saúde, biologia, etc. Por volta de 4000 a.C. já existiam vidros decorativos no Egito, em 1500 a.C., o vidro já tinha sua produção relativamente estabelecida e em 1200 d.C., Veneza era tida como a "capital do vidro". Os vidros desta época eram basicamente misturas de sílica, cal e soda. Pequenas adições de íons de cobalto, cromo, cobre, manganês e ferro causavam a coloração da matriz. Por exemplo, sabe-se que a adição de apenas 0,15% de CoO confere ao vidro de carbonato de sódio a cor azul escura (PADILHA, 2000).

A definição de vidros mais aceita hoje em dia foi proposta por SHELBY (1997): "Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea".

VIATROSKI (2003) define os vidros de duas maneiras. Uma está associada ao método convencional de sua preparação, ou seja: "Vidro é obtido a partir do resfriamento rápido de um material no estado líquido, sem a ocorrência de cristalização, até a formação de um sólido rígido, mediante o aumento de viscosidade".

A segunda está associada à estrutura atômica: "Um vidro é um sólido não cristalino sem ordem de longo alcance ou periodicidade no arranjo atômico e que apresenta o fenômeno da transição vítrea".

Hoje em dia, os vidros mais estudados para aplicações ópticas são os calcogenetos, os silicatos, os fluoretos, os fosfatos e oxifluoretos, dopados com íons TR³⁺. Um estudo recente demonstra grande interesse pelos vidros oxifluoretos (fluorosilicatos e fluorofosfatos) que combinam as características favoráveis de matrizes óxido e fluoreto. Particularmente, os vidros fluorofosfatos apresentam uma boa janela de transmissão óptica e boa capacidade para incorporar terras raras. (GONÇALVES, 2014)

Neste trabalho, foram investigados os vidros fluorofosfatos, dopados com Er^{3+} , com composição 25BaF₂25SrF₂(30-x)Al(PO₃)₃xAlF₃(20-z)YF₃:zTRF₃ com interesse nas emissões do Er^{3+} e no processo de *upconversion* que será descrito adiante.

2.2 Os íons terras-raras

Gadolin em 1794 foi o primeiro a observar os Terras Raras (TR), ele acreditava ter descoberto uma nova terra (óxido) em forma impura e batizou-a de Itérbia (Ytterby era o nome do vilarejo onde o óxido foi encontrado), logo reduzido para ítria. Em 1803, analisando esse mineral, que passou a ser chamado de Gadolinita, em homenagem a Gadolin, um grupo de químicos descobriu uma outra terra, conhecida como Céria, nome esse devido ao asteróide Ceres ter sido recém-descoberto em 1801. Como a Ítria e a Céria foram descobertas num mineral raro ficaram conhecidas como Terras Raras (BRANDÃO, 2003).

Após um período confuso na história dos TR³⁺, em 1808 o químico inglês Sir Humphrey Davy mostrou que as Terras, eram de fato, apenas óxidos. Entre 1839 e 1843, Carl Gustaf Mosander descobriu que a Ítria e a Céria eram na realidade misturas de óxidos, encontrando duas novas terras, chamadas de érbia e térbia (na ítria) e lantânia e didímia (na céria), onde se encontravam os elementos érbio, térbio, lantânio e didímio respectivamente. Somente entre 1843 e 1939 com o aperfeiçoamento das técnicas de separação química é que foi possível determinar todos os elementos TR (BRANDÃO, 2003).

Apesar do nome, a reserva natural dos elementos TR é significativamente grande. O termo "raras", não vem da dificuldade de se encontrar esses óxidos ou "terras", mas da dificil tarefa de separá-los dos diversos minerais que os contém. Temos como exemplo o cério (Ce), que é o elemento mais abundante e é tão comum quanto o zinco e o estanho, e temos o mais raro, o túlio (Tm) que é tão abundante quanto a prata (DE CAMARGO, 2003).

No estado fundamental, os íons TR possuem configuração eletrônica igual ao núcleo do xenônio, com elétrons adicionais em órbitas exteriores. Para o xenônio, as camadas de números quânticos n = 1, 2, 3 são completamente preenchidas, a n = 4 tem subcamadas s, p e d preenchidas tendo a subcamada 4f (até 14 elétrons) totalmente vazia. Por outro lado, a camada n = 5 tem seus 8 elétrons iniciais preenchendo os orbitais 5s e 5p (SILVA, 2007). Assim:

Xe (Z=54):
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$$

Desta forma os TR, têm início com o preenchimento das subcamadas internas 4f vazias e das transições eletrônicas entre os níveis da subcamada 4f parcialmente preenchida,

surgem seus espectros de fluorescência. Os elétrons da camada 4f absorvem energia luminosa e podem ir para estados desocupados da 4f. Estes estados encontram-se "blindados" pelas camadas externas 5s e 5p preenchidas, tornando as linhas de emissão relativamente estreitas. Os íons TR de maior interesse tecnológico são normalmente os trivalentes. Na tabela 2.1 temos a configuração eletrônica dos íons TR (SILVA, 2007).

Elemento Químico	Símbolo	Configuração eletrônica do átomo		Configuração eletrônica de TR ³⁺	
Lantânio	La	[Xe] $5d^1$	$6s^2$	[Xe]	
Cério	Ce	$[Xe] 4f^1 5d^1$	$6s^2$	$[Xe] 4f^1$	
Praseodímio	Pr	$[Xe] 4f^3$	$6s^2$	$[Xe] 4f^2$	
Neodímio	Nd	[Xe] 4f ⁴	$6s^2$	$[Xe] 4f^3$	
Promécio	Pm	$[Xe] 4f^5$	$6s^2$	[Xe] 4f ⁴	
Samário	Sm	$[Xe] 4f^6$	$6s^2$	[Xe] 4f ⁵	
Európio	Eu	$[Xe] 4f^7$	$6s^2$	[Xe] 4f ⁶	
Gadolínio	Gd	$[Xe] 4f^7 5d^1$	$6s^2$	$[Xe] 4f^7$	
Térbio	Tb	[Xe] 4f ⁹	$6s^2$	[Xe] 4f ⁸	
Disprósio	Dy	$[Xe] 4f^{10}$	$6s^2$	[Xe] 4f ⁹	
Hólmio	Но	$[Xe] 4f^{11}$	$6s^2$	$[Xe] 4f^{10}$	
Érbio	Er	$[Xe] 4f^{12}$	$6s^2$	$[Xe] 4f^{11}$	
Túlio	Tm	$[Xe] 4f^{13}$	$6s^2$	$[Xe] 4f^{12}$	
Itérbio	Yb	$[Xe] 4f^{14}$	$6s^2$	$[Xe] 4f^{13}$	
Lutécio	Lu	$[Xe] 4f^{14} 5d^1$	$6s^2$	$[Xe] 4f^{14}$	

Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos íons TR (LEE, 1996, p. 437).

Para facilitar a visualização, na Figura 2.1, MARTINS (2013) mostrou as camadas dos íons TR em uma esquematização da estrutura atômica, no qual para a camada 4*f*, semipreenchida, os elétrons podem ser promovidos por absorção de luz, para níveis mais energéticos vazios.



Figura 2.1: Estrutura atômica dos íons terras raras (MARTINS, 2013, p. 37).

A Figura 2.2 apresenta os níveis de energia dos íons TR trivalentes (TR³⁺) e cada linha da figura corresponde a um nível de energia de um determinado íon. Cada um destes níveis é identificado pela letra maiúscula *L* que representa o momento angular orbital total, um sobrescrito 2S+1 em que *S* representa o momento angular total de spin, e o subscrito *J* que representa o momento angular total. Então, a designação dos níveis de energia é feita pela notação espectroscópica ${}^{2S+1}L_J$. A primeira linha correspondente à mais baixa energia é chamada de nível fundamental, nela estão a maior parte dos elétrons da camada 4*f* quando em equilíbrio térmico. Quando é cedida energia para um íon terra rara, é possível que elétrons do níveis de energia mais baixo ou estado fundamental, absorvam esta energia e passem para níveis de mais alta energia. Esse processo é seguindo por emissões correspondendo a transições para o estado fundamental ou para estados excitados intermediários (MARTINS, 2013).



Figura 2.2: Diagrama dos níveis de energia dos íons TR³⁺ (Hasegawa; Wada e Yanagida, 2004, p. 187).

Como citado anteriormente, neste trabalho foi estudado o íon Érbio (Er^{3+}) , introduzido como dopante na matriz vítrea de fluorofosfato. A seguir apresentam-se as principais características deste íon cujas emissões são muito importantes tecnologicamente.

2.3 O íon Érbio (Er³⁺)

De acordo com MENG et al. (2004), entre os elementos terras-raras, o Érbio possui a maior eficiência de emissão por conversão ascendente de energia (*Upconversion*). Normalmente os íons de érbio são adicionados a uma matriz hospedeira, como o vidro, na forma trivalente (Er^{3+}), embora, em determinadas condições, também seja possível a adição dos íons de TR na forma divalente. Contudo, estes íons são quase sempre menos estáveis que os trivalentes. Os íons de érbio atuam como centros de cor, atribuindo ao vidro tonalidade rosa que se acentua com o aumento de sua concentração. O diagrama parcial de energia do Er^{3+} está mostrado na Figura 2.3. (SILVA, 2007).



Figura 2.3: Diagrama parcial dos níveis de energia para o íon terra rara Er³⁺ (DE CAMARGO, 2006, p. 2).

Nos estudos voltados para a área de telecomunicações a chave para o sucesso do érbio com emissões em torno de 1550 nm, correspondente a primeira janela de transmissão em telecomunicações, é que o nível emissor ${}^{4}I_{13/2}$, possui uma grande diferença de energia em relação ao nível inferior mais próximo, que é o nível fundamental ${}^{4}I_{15/2}$. Desse modo, seu tempo de vida é muito longo em relação aos outros níveis (Becker et al, 1999).

Já para sensores de temperatura o maior interesse está nas transições ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ e ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ do Érbio, através da medida de intensidade da fluorescência em 534 e 565 nm, respectivamente. Estes níveis sofrem acoplamento térmico pois sua separação de energia é de apenas $\Delta E = \pm 800$ cm⁻¹ (DE CAMARGO, 2006).

2.4 O íon Itérbio (Yb³⁺)

O diagrama de energia do íon Itérbio quando comparado aos diagramas dos demais terras raras, tem uma estrutura simples, com apenas uma possibilidade de estado excitado. A figura 2.4 apresenta seus níveis de energia e transições (GONÇALVES, 2014).



Figura 2.4: Diagrama dos níveis de energia para o íon emissor terra rara Yb³⁺ (FARIAS, 2010, p. 26).

Como o Yb^{3+} possui uma configuração eletrônica simples e o fato de apresentar seção de choque de absorção consideravelmente mais alta que o érbio em torno de 980 nm, ele pode ser utilizado como sensibilizador da energia de excitação, transferindo-a para o Er^{3+} .

2.5 Co-dopagem com Érbio (Er³⁺) e Itérbio (Yb³⁺)

Em uma matriz co-dopada, quando os íons são excitados com um laser de diodo de 980 nm há, além da excitação direta do Er^{3+} , a simultânea excitação do Yb^{3+} e a possibilidade de ocorrer a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} , pois a banda de emissão do Yb^{3+} (transição ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$) se sobrepõe à banda de absorção do Er^{3+} (transição ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$). A figura 2.5 apresenta um esquema com os níveis de energia do érbio e do itérbio, a absorção do Yb^{3+} , a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} e as emissões do Er^{3+} (FARIAS, 2010).



Figura 2.5: Diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Yb³⁺ esquematizando a transferência de energia do Yb³⁺ para o Er^{3+} (GONÇALVES, 2014, p. 36).

2.6 Conversão Ascendente de Energia (Upconversion)

Na conversão ascendente de energia (*upconversion*), dois ou mais fótons de baixa energia são absorvidos, ocasionando a liberação de um fóton de maior energia (SILVA, 2007). Esse processo requer a absorção de dois ou mais fótons, sendo que os fótons podem ser absorvidos simultaneamente pelo mesmo íon. Uma das condições para que o processo de *upconversion* seja eficiente refere-se à existência de um estado metaestável intermediária em energia entre o estado fundamental e o estado emissor do íon ativo (MARTINS, 2013).

Os principais mecanismos que geram conversão ascendente de energia são: absorção de dois fótons e os mecanismos via transferência de energia entre íons.

No primeiro caso, o mecanismo de absorção de dois fótons, também denominado absorção de estado excitado, um único íon é excitado pela absorção sequencial de dois ou mais fótons durante a aplicação de um feixe de excitação (laser), sendo que o primeiro fóton irá popular um estado intermediário que tem um tempo de vida relativamente longo, e o segundo fóton promove a excitação eletrônica para um nível emissor de maior energia, conforme ilustra a Figura 2.6 (MARTINS, 2013).



Figura 2.6: Diagrama esquemático do mecanismo de absorção do estado excitado (VIATROSKI, 2003, p. 22).

No processo, o sistema absorve um fóton de energia hv_1 do feixe de excitação sendo promovido do estado fundamental de energia E₀, para um estado excitado de Energia E₁. A partir deste estado, e havendo população suficiente, o sistema absorve mais um fóton de energia hv_1 do feixe de excitação, sendo promovido para o estado excitado em mais alta energia E₂. A seguir, o sistema decai do estado de energia E₂ para seu estado de menor energia, ou estado fundamental E₀, emitindo um fóton de alta energia hv_2 , onde $hv_2 > hv_1$ (VIATROSKI, 2003). As absorções ocorrem normalmente devido as transições eletrônicas puras, mas também podem ser assistidas por fônons. No esquema da Fig. 2.6, (1) e (2) representam as taxas de bombeio a partir do nível E₀ e E₁ respectivamente e são dadas por $I\sigma/hv$ em que I é a intensidade do feixe laser de bombeio, σ é a seção de choque de absorção e v é o número de onda dos fótons de bombeio. Como o processo envolve um único íon, a absorção de estado excitado independe da concentração de íons absorvedores no material e sob bombeio contínuo, a fluorescência anti-Stokes (a partir do nível E₂) é proporcional ao produto (hv_1)(hv_1) dos fótons incidentes, desde que a saturação do nível E₁ não exista. No caso particular em que as transições $E_0 \rightarrow E_1$ e $E_1 \rightarrow E_2$ têm a mesma separação em energia, somente um comprimento de onda de excitação é necessário e a fluorescência será proporcional a hv_2 ou hv_n para o caso em que *n* absorções aconteçam (DE CAMARGO, 2003).

No segundo caso, do mecanismo de excitação via transferência de energia entre íons, o cenário constitui-se, inicialmente, de dois íons excitados que estão próximos entre si e interagem não radiativamente de modo que um deles transfere parte de sua energia ao outro íon vizinho conforme as ilustrações da Figura 2.7 (MARTINS, 2013).



Figura 2.7: Diagramas esquemáticos dos mecanismos de transferência de energia: a) transferência de energia seguida de absorção do estado excitado; b) consecutivas transferências de energia; c) relaxação cruzada (DE CAMARGO, 2003, p. 32).

Inicialmente, em (a), um íon sensibilizador em um estado excitado, doa sua energia a um íon aceitador no estado fundamental, através de transferência de energia convencional não radiativa, elevando-o ao estado 2, a partir do qual ocorre uma absorção de estado excitado para o estado 3. Em (b), somente o íon doador absorve os fótons do feixe de excitação ϕ e o íon aceitador é promovido ao estado 2 por uma primeira transferência de energia, e ao estado 3 por uma segunda. Em (c) a relaxação cruzada entre íons idênticos, nesse caso, a interação de dois íons no estado 2 resulta em decaimento não radiativo do doador ao estado fundamental e a elevação do íon aceitador ao estado 3. Para melhor interpretação, os três processos podem ser vistos na Figura 2.7, a intensidade de emissão anti-Stokes é proporcional ao produto $\phi_1 + \phi_2$ dos fótons incidentes. Exceto para o caso (a) estes fótons incidentes devem estar em ressonância somente com uma transição e, portanto, podem ser providos pela mesma fonte. A intensidade de emissão é então proporcional a ϕ^2 (DE CAMARGO, 2003).

A eficiência dos mecanismos de transferência de energia depende da concentração de dopantes na matriz, sendo está uma maneira de distinguir os mecanismos de transferência de energia da absorção do estado excitado, pois existe a dependência da emissão no visível com a concentração. Também existe a dependência temporal das curvas de subida, embora ambos

os mecanismos apresentem a mesma inclinação das curvas de subida com a potência de excitação, no caso da absorção do estado excitado, a absorção dos fótons é simultânea e, portanto, a subida é muito mais rápida (DE CAMARGO, 2003).

A partir de DE CAMARGO (2006) o processo de *upconversion* foi esquematizado na Figura 2.8, utilizando o íon érbio como dopante de uma matriz cerâmica de titanato zirconato de chumbo e lantânio (PLZT), e um laser de diodo como feixe de excitação ($\lambda_{exc} = 980$ nm), assim:

1-Osíons Er^{3+} no estado fundamental $^4I_{15/2}$ absorvem fótons em 980 nm para excitar o nível $^4I_{11/2};$

2 - O nível ${}^{4}I_{11/2}$ também atua como um reservatório populacional a partir do qual os fótons em 980 nm são absorvidos para excitar os íons para o nível ${}^{4}F_{7/2}$ de mais alta energia;

3 - A relaxação não radiativa ocorre rapidamente para ocupação dos níveis ${}^{2}H_{11/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$. Os íons excitados, em seguida, retornam ao estado fundamental ${}^{4}I_{15/2}$ emitindo no verde. O decaimento não radiativo do ${}^{4}S_{3/2}$ para preencher o nível ${}^{4}F_{9/2}$, gera a emissão no vermelho $({}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$.



Figura 2.8: Diagrama parcial de níveis de energia do Er³⁺ indicando as transições no IV e no visível, através do mecanismo de upconversion.

2.7 Sensores a fibra óptica

Os sensores ópticos são de três tipos: intrínsecos, extrínsecos e evanescentes.

Nos sensores intrínsecos a luz não deixa a fibra óptica, é nela que o mensurando atua, ou seja, uma perturbação externa interage diretamente com a fibra óptica e modula o sinal transmitido na fibra. A Figura 2.9 apresenta um esquema básico de um sensor intrínseco (WERNECK, 1996).



Figura 2.9: Esquema básico de um sensor intrínseco (WERNECK, 1996, p. 177).

Já nos sensores extrínsecos a fibra óptica atua como um canal de transmissão e recepção, com modulação que acontece fora da fibra. A luz deixa a fibra óptica, sofre a modificação devido à atuação do mensurando e retorna à fibra com a informação. A Figura 2.10 apresenta um esquema básico de um sensor extrínseco (WERNECK, 1996).



Figura 2.10: Esquema básico de um sensor extrínseco (WERNECK, 1996, p. 177).

Por fim nos sensores evanescentes a transdução se faz por perdas da luz através da casca da fibra óptica (WERNECK, 1996). Há vantagens e desvantagem em usar um ou outro sensor. Em geral os sensores extrínsecos são menos sensíveis e podem apresentar problemas em conexões, porém são mais simples, fáceis de multiplexar e usar. Por outro lado, sensores intrínsecos são mais sensíveis e mais difíceis de proteger de perturbações externas indesejáveis, apresentam sensibilidade a vários parâmetros e necessitam de um sistema mais
complexo de de-modulação (HARAMONI, 2007).

As vantagens dos sensores à fibra óptica são muitas quando comparados aos sensores convencionais, pois possuem total imunidade a interferências eletromagnéticas, são isolantes elétricos (dielétricos) possibilitando realizar medições sem risco de choque. Estes sensores podem realizar sensoriamento remoto permitindo manter a distância de áreas hostis e multiplexar diversos sensores discretos sem degradação do sinal (LIAO, 1997).

Sensores podem ser baseados em parâmetros físicos como intensidade, estado de polarização, comprimento de onda, interferometria e fluorescência. Cada um destes parâmetros pode ser modulado independentemente e os valores obtidos são determinados comparando-se o sinal modulado com o sinal original. Vários sensores à fibra óptica utilizam a modulação por intensidade, em que a grandeza medida altera a intensidade da luz que retorna ao detector (MARQUES FILHO, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação e Seleção das amostras vítreas

Os vidros fluorofosfatos com composição $25BaF_225SrF_2(30-x)Al(PO_3)_3xAlF_3(20-z)YF_3:zErF_3 com x = 20 e z = 1,0 a 5,0 mol% foram preparados no LEMAF, pela doutoranda Tássia Gonçalvez. Os precursores sólidos (Tabela 3.1) foram pesados, triturados em almofariz de ágata e colocados num cadinho de platina antes de serem levados a um forno convencional. Todas as composições foram preparadas a temperatura de 1150°C por 5 min, em seguida, o fundido resultante foi derramado em um molde de aço inoxidável pré-aquecido a 25°C e deixado em recozimento por 10 horas a temperatura de 400°C antes de ser resfriado lentamente ate a temperatura ambiente. As amostras resultantes possuem em média 2 mm de espessura (Figura 3.1). Também foi preparada uma amostra de mesma composição com 1 mol% de <math>Er^{3+}$ e co-dopada com 4 mol% de Yb³⁺ (Figura 3.2).

Composto	Nome	Procedência	Pureza
$Al(PO_3)_3$	Metafosfato de alumínio	Aldrich	99,9
AlF ₃	Fluoreto de alumínio	Aldrich	99,9
BaF_2	Fluoreto de bário	Aldrich	99,99
SrF ₂	Fluoreto de estrôncio	Aldrich	99,99
YF ₃	Fluoreto de ítrio	Aldrich	99,99
ErF ₃	Fluoreto de érbio	Aldrich	99,99
YbF ₃	Fluoreto de ítérbio	Aldrich	99,99

Tabela 3.1: Reagentes precursores utilizados na composição das amostras.



Figura 3.1: Imagem das amostras dopadas com Er³⁺.



Figura 3.2: Imagem da amostra dopadas com Er³⁺ e co-dopada com Yb³⁺.

Inicialmente, foram selecionadas as amostras com melhor desempenho no processo de conversão ascendente de energia (*upconversion*). GONÇALVES (2014) relata a obtenção das mesmas amostras, que foram previamente caracterizadas por medidas de UV-VIS, emissão, excitação e tempos de vida de estado excitado.

Para verificar a variação da fluorescência em relação à temperatura na amostra, DE CAMARGO (2006) notou que as possibilidades estão nos níveis ${}^{2}H_{11/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$ do íon érbio, fluorescendo em torno de 534 e 560 nm, respectivamente. Como indicado na Figura 2.8, estes dois níveis estão próximos em energia (~800 cm⁻¹) permitindo que o ${}^{2}H_{11/2}$, em mais alta energia, seja populado termicamente a partir do ${}^{4}S_{3/}$ GONÇALVES (2014) verificou também que a pequena diferença em energia entre os baricentros destes níveis é $\Delta E \sim 680$ cm⁻¹. Neste caso a razão entre as duas intensidades I₅₂₅ e I₅₄₈ pode ser relacionada a temperatura T em Kelvin de acordo com a Equação 3.1.

$$I_{525} = I_n e^{-E_1/kT} \qquad I_{548} = I_n e^{-E_2/kT}$$

$$\frac{I_{525}}{I_{548}} = e^{-(E1-E_2)/kT} + C$$

$$\ln\left(\frac{I_{525}}{I_{548}}\right) = \ln(C) - \left(\frac{\Delta E}{k}\right)\frac{1}{T} \qquad (3.1)$$

em que *k* é a constante de Boltzmann, ΔE é a energia de *gap* entre os dois níveis envolvidos e *C* é uma constante dependendo dos tempos de vida de ambos os níveis envolvidos, seu peso eletrônico e a sensibilidade do detector. A razão I₅₂₅/I₅₄₈ aumenta com a temperatura à medida que ao nível ²H_{11/2} é populado crescentemente (DE CAMARGO, 2003).

A eficiência do processo de conversão ascendente e o acoplamento térmico entre os níveis emissores ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{2}H_{11/2}$ foram quantizados. Para as medidas dos espectros de emissão foi utilizando um fluorímetro Jobyn Yvon modelo Fluorolog e para excitação, um laser comercial de diodo em 976nm. Uma vez escolhida a(s) melhor(es) amostra(s) os testes no

protótipo foram iniciados.

Também foram realizadas as medidas de absorção através de um espectrômetro Multiskan GO 1.00.40, que opera a uma temperatura ambiente de 30°C. Esta medida permite a identificação das bandas de absorção associadas às transições eletrônicas dos íons TR³⁺.

3.2 Etapas de montagem

Para excitação inicial do vidro dopado ao nível ${}^{4}S_{3/2}$, em menor energia, foi utilizado um laser comercial de diodo da DMC Group em 976 nm (Figura 3.3).



Figura 3.3: Laser comercial de diodo

Mediante exposição controlada da amostra a várias temperaturas (de 20°C a 200°C), foram coletados os espectros de emissão a partir dos níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{2}H_{11/2}$ utilizando um espectrômetro CCD (*Charge-Coupled Device*) compacto da Ocean Optics (Figura 3.4).



Figura 3.4: Espectrômetro Ocean Optics

A partir dos espectros, as áreas integradas das duas emissões foram obtidas e a razão I_{525}/I_{548} foi computada para cada temperatura. A partir deste ponto, os dados de intensidade relativa serão representados graficamente em função do inverso da temperatura em kelvins (ver Equação 3.1) de maneira a se obter uma curva de calibração específica para o sistema utilizado. Vários testes de reprodutibilidade e otimização foram efetuados antes da montagem do dispositivo final que inclui a entrega da excitação e a detecção do sinal por fibras ópticas.

O protótipo do sensor de temperatura está ilustrado na Figura 3.5, na qual a amostra selecionada é excitada nas mesmas condições das medidas feitas com o fluorímetro Jobyn Yvon modelo Fluorolog. O porta amostra sofre a variação da temperatura e os espectros da amostra são observados no espectrômetro com detector CCD através de um computador.



Figura 3.5: Ilustração do protótipo.

3.3 Desenvolvimento da primeira montagem experimental

Para realizar medidas criteriosas da dependência das emissões em função da temperatura da amostra, a temperatura foi devidamente controlada por um aquecedor por contato (foi utilizado um transistor L7812) e medida por um termopar do tipo K modelo TP-01 com escala de -50°C a 204°C (ANEXO A), ligado ao termômetro modelo TM-902C com escala de -50°C a 1000°C. Foi construído um porta amostra em alumínio (alta condutividade térmica) para a primeira montagem experimental de todos os instrumentos que permitiram o



uso do Espectrômetro CCD compacto (ANEXO B) da Ocean Optics (Figura 3.6 e 3.7).

Figura 3.6: Fotografia da montagem experimental do primeiro porta amostra.



Figura 3.7: À esquerda fotografia ampliada do porta amostra; A direita fotografia do interior do porta amostras.

No primeiro experimento utilizou-se um porta amostra com dimensões de 3 cm x 3 cm x 1 cm e fibras ópticas (ANEXO C) da Ocean Optics. Foram testadas as amostras $25BaF_225SrF_2(30-x)Al(PO_3)_3xAlF_3(20-z)YF_3:zErF_3$ com x = 20 e z = 1,0 a 5,0 mol%. Nesta etapa foi considera a utilização de uma amostra co-dopada com YbF₃.

3.4 Desenvolvimento da segunda montagem experimental

Os resultados obtidos na primeira montagem foram promissores para um sensor de temperatura, porém houveram diversas falhas, devido ao reflexo do laser e má fixação das

fibras no porta amostra. Assim, um segundo experimento foi proposto sendo necessária a construção de um novo porta amostra (Figura 3.8).



Figura 3.8: Esboço do segundo porta amostras.

Para a confecção do novo porta amostra em alumínio, a fim de sanar os erros encontrados no experimento anterior, foram inseridas no corpo do porta amostra, emendas ópticas de rosca para adequada fixação da fibra de entrega da excitação e da fibra de coleta das emissões. Esse porta amostra possui as dimensões externas 2 cm x 2 cm x 2 cm e internas 1 cm x 1 cm x 2cm. Na Figura 3.9 é apresentada uma fotografia para melhor visualização.



Figura 3.9: Fotografia do segundo porta amostra.

Ainda procurando otimizar os resultados, para evitar os reflexos do laser no alumínio, o porta amostra foi submetido à anodização, processo que forma um filme de óxido sobre o alumínio que adquire uma coloração preta, assim impossibilitando o reflexo do laser. Na Figura 3.10 são apresentadas as fotografias após a anodização.



Figura 3.10: Fotografia do segundo porta amostra após ser submetido ao processo de anodização. A esquerda encontra-se o lado exterior e a direita o lado interior do porta amostra.

A segunda montagem (Figura 3.11) seguiu as mesmas características da primeira tendo somente sido substituído o porta amostra. Na figura 3.12 é possível visualizar a fixação da amostra e as peças utilizadas. Foram realizadas medidas criteriosas da dependência das emissões com a temperatura da amostra. Nesta etapa considerou-se a utilização de amostra co-dopada com YbF₃ por ser o Yb³⁺ um eficiente sensibilizador das emissões do Er^{3+} .



Figura 3.11: Fotografia das características da montagem experimental do segundo porta amostra.



Figura 3.12: Fotografia detalhando o interior do segundo porta amostra.

3.5 Desenvolvimento do software.

Na primeira fase de desenvolvimento do software em Labview foi necessário configurar a comunicação do hardware (Espectrômetro CCD da Ocean Optics) com o software, uma vez que o driver fornecido pela Ocean Optics não é compatível com o sistema Labview. Para isso foi utilizado o driver (NI-VISA-USB) fornecido pela National Intruments empresa que desenvolveu o Labview. Depois de configurada a comunicação, para obter os espectros de emissão foi programado um gráfico de eixos X e Y conforme Figura 3.13.



Figura 3.13: Software para aquisição dos espectros de emissão.

Com a aquisição dos espectros, na segunda fase de desenvolvimento do software foi alterada a aparência da interface do software com a intenção de deixá-lo mais intuitivo ao usuário final. Nessa nova proposta de interface (Figura 3.14), as funcionalidades do equipamento virtual estão divididas em quatro abas (Espectrômetro, (I525/I548), Calibragem e Temperatura). Na aba espectrômetro estão os itens abordados na primeira fase.



Figura 3.14: Interface do Software Instrumento Virtual.

Na aba ln(I525/I548) foi realizada a programação para obter as áreas integradas das duas emissões e a razão I_{525}/I_{548} para cada temperatura (Figura 3.15). Como a razão I_{525}/I_{548} aumenta com a temperatura à medida que ao nível ²H_{11/2} é populado crescentemente, então, os dados são representados em função da temperatura de maneira a se obter uma curva de calibração (Figura 3.16) específica para o instrumento virtual.



Figura 3.15: Interface das áreas integradas das duas emissões e a razão $I_{525}/I_{548.}$



Figura 3.16: Interface da curva de calibragem do instrumento virtual

Por fim, tem-se a aba temperatura, onde são registradas as medidas de temperatura do instrumento virtual em graus Celsius e Kelvin, e onde também se tem a representação de um termômetro e um gráfico em que é possível verificar a variação da temperatura no decorrer do tempo (Figura 3.17).



Figura 3.17: Interface de medida de temperatura do instrumento virtual.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados das medidas de absorção

As medidas de absorção óptica foram realizadas através de um espectrômetro Multiskan GO 1.00.40, que opera a uma temperatura ambiente de 30°C. Esta medida permite a identificação das bandas de absorção associadas às transições eletrônicas dos íons TR^{3+} .

Na Figura 4.1 são mostrados os espectros de absorção para os comprimentos de onda entre 300 e 1000nm das amostras dopadas com Er^{3+} (1 a 3 mol%) e da amostra co-dopada com Yb³⁺ (1 mol% Er^{3+} , 4 mol% Yb³⁺). Cada banda do espectro de absorção corresponde a uma transição do estado fundamental para um estado excitado do íon, conforme atribuído. A incorporação do Er^{3+} (e do Yb³⁺) na matriz vítrea fica assim confirmada.



Figura 4.1: Espectros de absorção das amostras dopadas com Er³⁺ e co-dopada com Yb³⁺.

Como esperado a intensidade das linhas espectrais aumenta para as amostras com maior concentração de Er^{3+} . Na região entre 900 e 1000nm observa-se que o espectro da amostra co-dopada possui banda de absorção bastante intensa devido a contribuição de ambos os ions Er^{3+} e principalmente Yb^{3+} (com maior seção de choque de absorção que o Er^{3+}). Quanto as posições energéticas dos picos (dadas em comprimento de onda), verifica-se que são independentes da concentração de dopantes, confirmando que se trata sempre das mesmas espécies iônicas, ou seja, que não há aglomerados ou valências diferentes da 3+.

4.2 Resultados das medidas de upconversion

Os vidros estudados neste projeto foram previamente caracterizados por medidas UV-VIS, emissão, excitação e tempos de vida de estado excitado por GONÇALVES (2014). Para caracterizar o processo de conversão ascendente foram realizadas medidas em um fluorímetro Jobyn Yvon modelo Fluorolog, com excitação inicial dos vidros dopados por um laser comercial de diodo da DMC Group em 976 nm. Para avaliar a resposta do sistema com a temperatura, vários testes foram realizados alterando-se a potência de alimentação do laser e a distância da fibra de entrega da excitação em relação à amostra.

Os resultados para potências de excitação de 100 mW, 500 mW e 1000 mW medidos em uma sala a temperatura ambiente de 23°C com a posição da fibra a 1 mm da amostra são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3.



Figura 4.2: Espectros de upconversion para a amostra vítrea dopada com 1 mol% Er³⁺.



Figura 4.3: Espectros de upconversion para a amostra vítrea dopada com 4 mol% Er³⁺.

Os resultados para potencias de 100 mW, 500 mW e 1000 mW medidos em uma sala a temperatura ambiente de 23°C com a posição da fibra a 10 mm da amostra são apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5.



Figura 4.4: Espectros de upconversion para a amostra vítrea dopada com 1 mol% Er³⁺.



Figura 4.5: Espectros de upconversion para a amostra vítrea dopada com 4 mol% Er³⁺.

Estes resultados preliminares serviram para confirmar a factibilidade do sensor. E aqui, é importante esclarecer que considerável tempo foi investido na otimização dos vidros estudados e caracterização espectroscópica completa dos mesmos antes de escolhidas as melhores amostras. Os instrumentos utilizados nesta etapa, assim como os resultados foram obtidos no laboratório de colaboradores (Prof. Sidney Ribeiro, IQCAr/UNESP), uma vez que, na época, não dispúnhamos da infraestrutura necessária.

Ao examinar-se os espectros obtidos com a fibra na posição de 1 mm de distância da

amostra observa-se que com aumento da potência a intensidade do pico centrado em torno de 525 nm (I_{525}) aumenta enquanto que a intensidade do pico centrado em 548 nm (I_{548}) diminui. Este fenómeno é devido à crescente população térmica do nível ${}^{2}H_{11/2}$, a partir do qual a emissão em 525nm se origina. Este resultado era esperado devido ao aumento de temperatura da amostra associado a maior potência de excitação do feixe laser em grande proximidade, mas não é satisfatório para utilização do sensor.

Já com a fibra na posição de 10 mm de distância da amostra nota-se que com o aumento da potência, as intensidades I_{525} e I_{548} aumentaram, sendo este cenário promissor para o sensor de temperatura.

4.3 Resultados da primeira montagem experimental

Foram testadas as amostras $25BaF_225SrF_2(30-x)Al(PO_3)_3xAlF_3(20-z)YF_3:zErF_3 \text{ com } x = 20 \text{ e } z = 1,0 \text{ a } 5,0 \text{ mol}\%$ e foi possível concluir que a amostra com x = 20 e z = 1 mol% apresentou maior intensidade de emissão, sendo assim a melhor opção para a análise gráfica feita a seguir. Foram feitas 3 sessões de coleta dos espectros de emissão utilizando o laser de 976nm com potência de 3W para excitar a amostra. Novamente foi constatado que com o aumento da temperatura a intensidade do pico centrado em torno de 525 nm (I₅₂₅) aumenta enquanto que a intensidade do pico centrado em 548 nm (I₅₄₈) diminui (Figura 4.6).



Figura 4.6: Variação de intensidade das emissões versus temperatura da amostra dopada com 1 mol% Er³⁺.

O resultado obtido é promissor para um sensor, porem vários erros de leitura foram computados, devido ao reflexo do laser e má fixação das fibras no porta amostra. Portanto, o segundo experimento foi proposto utilizando um novo porta amostra.

4.4 Resultados da segunda montagem experimental

Com o segundo porta amostras foram realizado novos testes com as amostras $25BaF_225SrF_2(30-x)Al(PO_3)_3xAlF_3(20-z)YF_3:zErF_3$ com x = 20 e z = 1,0 a 5,0 mol% e novamente foi constatado que a amostra com x = 20 e z = 1 mol% apresentou maior intensidade. Esse resultado está de acordo com GONÇALVES (2014) na qual a mesma amostra está também entre as que apresentaram maior tempo de vida de estado excitado (τ_{exp} (ms)). Foram feitas 3 sessões de coleta dos espectros de emissão utilizando o laser de 976nm, com potência de 1,5W, para excitar a amostra. Os resultados atenderam às expectativas e os erros encontrados na primeira montagem foram sanados. A variação da intensidade das emissões em relação a temperatura foi registrada (Figura 4.7) e é possível constatar a mudança de intensidade dos picos de emissão em relação a mudança da temperatura, como

esperado.



Figura 4.7: Variação da intensidade das emissões versus temperatura da amostra dopada com 1 mol% Er³⁺.

Em comparação com primeira montagem experimental, é possível notar a melhora dos espectros (Figura 4.8) quanto a diminuição significativa de ruídos, tendo sido possível neste caso diminuir a potência do laser em 976nm de 3W para 1,5W, diminuindo assim o aquecimento da amostra por ele causado. Para melhor avaliação da extensão do aquecimento, registrou-se um gráfico da potência do laser versus temperatura da amostra. (Figura 4.9).



Figura 4.8: Comparativo dos espectros da primeira montagem experimental com a segunda, para a mesma amostra dopada com 1 mol% Er³⁺.



Figura 4.9: Relação do aumento da potência do laser em 976nm com a temperatura para a amostra vítrea dopada $com 1 mol\% Er^{3+}$.

Como citado anteriormente, nesta etapa foi considerada a utilização de uma amostra $25BaF_225SrF_2(30-x)Al(PO_3)_3xAlF_3(20-z)YF_3:zErF_3$ com x = 20 e z = 1,0 mol% co-dopada com YbF_3 (Yb³⁺) com uma contribuição de 4 mol%. É de conhecimento na literatura a co-dopagem com Yb³⁺ para sensibilização das amostras dopadas com Er³⁺. Assim, para as amostras co-dopadas foram feitas 3 sessões de coleta dos espectros de emissão utilizando o laser de 976nm com potência de 1,5W para excitar a amostra. Os resultados atenderam às expectativas e se mostram melhores que os obtidos com as amostras dopadas. A variação da intensidade das emissões em relação a temperatura foi registrada (Figura 4.10) e é possível constatar a inversão dos picos de emissão em relação a mudança de temperatura.



Figura 4.10: Variação da intensidade das emissões versus temperatura da amostra dopada com 4 mol% Yb³⁺ e 1 mol% Er³⁺.

Neste momento, torna-se necessário a apresentação de uma comparação de todas as amostras testadas com a amostra co-dopada (Figura 4.11), pois notou-se uma grande melhora na intensidade de emissão superando assim a melhor emissão já obtida com amostras dopadas exclusivamente com 1 mol% Er^{3+} (as amostras com 4 e 5 mol% Er^{3+} não foram consideradas pois suas emissões são muito pouco eficientes devido a supressão por concentração). Também para investigar o aquecimento causado pelo laser em 976nm, a uma potência variável, foi registrado um gráfico da potência do laser versus a temperatura da amostra. (Figura 4.12).



Figura 4.11: Comparação das emissões de todas as amostras testadas.



Figura 4.12: Relação do aumento da potência do laser em 976nm com a temperatura para a amostra vítrea dopada com 4 mol% Yb³⁺ e 1 mol% Er³⁺.

A partir dos espectros mostrados na Figura 4.10, as áreas das duas emissões foram integradas (Figura 4.13) e os dados de intensidade relativa são representados graficamente em função do inverso da temperatura em kelvins (ver Equação 3.1), de maneira a se obter uma curva de calibração específica para o sistema utilizado (Figura 4.14).



Figura 4.13: Deconvolução realizada para cada temperatura.



Figura 4.14: Curva de calibração do sistema para a amostra dopada com 4 mol% Yb³⁺ e 1 mol% Er³⁺.

4.4 Resultados do instrumento virtual.

Para verificar a exatidão do termopar do tipo K utilizado como referência nas medidas de temperatura do instrumento virtual, foi realizada uma comparação com um termômetro infravermelho (Figura 4.15) modelo MT-350 da Minipa (ANEXO D). As fotos do mensurado e dos termômetros podem ser vistas na Figura 4.16.



Figura 4.15: Comparação entre o termopar tipo K e o termômetro infravermelho.



Figura 4.16: Fotografias da comparação entre o termopar tipo K e o termômetro infravermelho.

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos utilizando o segundo porta amostra, que a partir de agora é denominado "sensor". Aqui foi possível diminuir a potência do laser em 976nm de 1,5W para 1W, diminuindo assim o aquecimento da amostra causado pelo laser. A montagem final é apresentada na Figura 4.17. A aquisição, o processamento de dados e a medição da temperatura foram realizadas utilizando o software *instrumento virtual*, desenvolvido em LabView 8.5 da National Instruments.



Figura 4.17: Fotografia do sensor.

A aquisição do espectro é observada na aba espectrômetro, o tempo de integração utilizado para uma boa visualização do resultado foi de 4s (Figura 4.18). O bloco de programação utilizado nesta etapa do software é observado na Figura 4.19.



Figura 4.18: Captura de tela da aquisição do espectro.



Figura 4.19: Bloco de programação do espectrômetro.

Em sequência na próxima aba (I525/I548) é possível obter as áreas integradas das duas emissões e a razão I_{525}/I_{548} (Figura 4.20), o bloco de programação aqui utilizado pode ser visualizado na Figura 4.21.



Figura 4.20: Captura da tela mostrando as áreas integradas das duas emissões e a razão I525/I548.



Figura 4.21: Bloco de programação da razão (I525/I548).

Para aba calibragem, o gráfico apresentado é a curva de calibração apresentada nos resultados da segunda montagem experimental, porém nesse ponto, as medidas foram realizadas de 1 em 1°C (Figura 4.22), o software faz o cálculo da regressão linear pela curva de calibração, utilizando o resultado da razão I_{525}/I_{548} . A programação pode ser visualizada na Figura 4.23. Procurando melhorar a exatidão das medidas, foi inserido nesta aba um ajuste fino que pode variar de +0,02 a -0,02 (+2,00% a -2,00%), esse ajuste foi proposto para que o usuário faça a calibragem rápida do instrumento, utilizando a mesma curva de calibração.



Figura 4.22: Curva de calibração e resultados da regressão linear.



Figura 4.23: Bloco de programação da calibragem.

Após a calibração, tem-se na última aba, a indicação da temperatura em tempo real (Figura 4.24). O bloco de programação dessa aba é visualizado na Figura 4.25.



Figura 4.24: Indicação da temperatura em tempo real.



Figura 4.25: Bloco de programação para indicação da temperatura.

Desta forma, para validar os resultados do instrumento virtual e verificar se a indicação da temperatura estava exata, foi analisado um conjunto de medições para garantir as condições de repetitividade, ou seja, os mesmos equipamentos, no mesmo local, nas mesmas condições, com medições consecutivas em curtos intervalos de tempo entre os conjuntos de medições (MARQUES FILHO, 2006). As medidas foram feitas com base no aumento da temperatura através de um aquecedor por contato (transistor L7812) tendo como referência a indicação da temperatura do termopar do tipo K (figura 4.26).



Figura 4.26: Fotografia do ensaio de repetitividade.

Foram analisados 3 conjuntos de medições, com 10 repetições por temperatura na faixa de 30 a 190° acrescendo a temperatura de 1 em 1°C. Para os conjuntos de medições foi calculado a média (\overline{X}) através da equação 4.1 e o desvio padrão (S) pela equação 4.2.

$$\overline{X} = \frac{1}{X} \sum_{k=1}^{N} X_k \tag{4.1}$$

$$S = \left[\frac{1}{N-1}\sum_{k=1}^{N} \left(X_{k} - \overline{X}\right)^{2}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(4.2)

em que, X_k são os valores individuais do conjunto e N a quantidade de valores individuais. Em seguida, foi calculada a média da média (\overline{X}) dos três conjuntos usando a Equação 4.3 e o desvio padrão da média da média ($\overline{S_N}$) com a Equação 4.4.

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{i=1}^{M} N_i \overline{X}_i}{\sum_{k=1}^{M} N_i}$$
(4.3)

$$\overline{\overline{S}}_{N} = \left[\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}S_{i}^{2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$(4.4)$$

onde (\overline{X}_i) é a média de cada conjunto, M é a quantidade de conjuntos, N o número de repetições de cada conjunto e S_i^2 a variância de cada conjunto (MARQUES FILHO, 2006).

Temperaturas de cada conjunto foram selecionadas aleatoriamente, para os cálculos das equações de média, desvio padrão e variância. Para o primeiro conjunto de medidas os resultados são apresentados na Tabela 4.1 e a diferença entre os dois instrumentos é dada na Tabela 4.2. Para o segundo conjunto, os resultados são dados na Tabela 4.3 e a diferença na Tabela 4.4. Para o terceiro conjunto tem-se respectivamente, as Tabela 4.5 e Tabela 4.6.

Medidas do Termopar	Medidas do instrumento virtual			
Temperatura (°C)	Temperatura Média (°C)	Desvio padrão	Variância	
43	45,414038	0,384113	0,147543	
47	48,505400	0,250071	0,062536	
51	51,990050	0,209824	0,044026	
54	54,586167	0,341095	0,116346	
57	57,363480	0,121471	0,014755	
61	61,135267	0,185809	0,034525	

Tabela 4.1: Resultados do primeiro conjunto de medidas.

Tabela 4.2: Resultado do primeiro conjunto de medidas para a diferença entre os dois instrumentos.

Tempera	Diferença	
Termopar	Instrumento virtual	(Termopar) - (Inst. Virtual)
43	45,414038	-2,414038
47	48,505400	-1,505400
51	51,990050	-0,990050
54	54,586167	-0,586167
57	57,363480	-0,363480
61	61,135267	-0,135267

 Tabela 4.3: Resultados do segundo conjunto de medidas.

Medidas do Termopar	Medidas do instrumento virtual			
Temperatura (°C)	Temperatura Média (°C)	Desvio padrão	Variância	
40	42,086758	0,438302	0,192109	
49	49,171933	0,484706	0,234940	
59	58,515525	0,281330	0,079146	
89	88,406000	0,449013	0,201613	
106	104,904000	0,140007	0,019602	
110	109,232000	0,062225	0,003872	

Tempera	Diferença		
Termopar	Instrumento virtual	(Termopar) - (Inst. Virtual)	
40	42,086758	-2,086758	
49	49,171933	-0,171933	
59	58,515525	0,484475	
89	88,406000	0,594000	
106	104,904000	1,096000	
110	109,232000	0,768000	

 Tabela 4.4: Resultado do segundo conjunto de medidas para a diferença entre os dois instrumentos.

Tabela 4.5: Resultados do terceiro conjunto de medidas.

Medidas do Termopar	Medidas do instrumento virtual			
Temperatura (°C)	Temperatura Média (°C)	Desvio padrão	Variância	
34	35,275600	0,250936	0,062969	
39	39,213021	0,228057	0,052010	
46	45,568029	0,372457	0,138724	
56	55,125200	0,316482	0,100161	
64	62,234114	0,378173	0,143015	
70	67,606708	0,367947	0,135385	

 Tabela 4.6: Resultado do terceiro conjunto de medidas para a diferença entre os dois instrumentos.

.

Tempera	Diferença	
Termopar	Instrumento virtual	(Termopar) - (Inst. Virtual)
34	35,275600	-1,275600
39	39,213021	-0,213021
46	45,568029	0,431971
56	55,125200	0,874800
64	62,234114	1,765886
70	67,606708	2,393292

A maior diferença encontrada entre os dois instrumentos varia entre +2,4 a -2,4 resultado esse já satisfatório. Aleatoriamente foi selecionada novas temperaturas que são comuns para os três conjuntos, foram refeitos os cálculos anteriores para assim, encontrar a média da média dos três conjuntos usando a equação 4.3 e o desvio padrão da média da média com a equação 4.4. Os resultados estão na tabela 4.7 e a diferença entre os instrumentos na tabela 4.8.

Medidas do Termopar	ar Medidas do instrumento virtual		al
Tomporatura (°C)	Temperatura da	Desvio padrão da	Variância módia
	média da média (°C)	média da média	Varialicia media
42	43,30	0,22	0,06
45	45,67	0,30	0,12
48	48,30	0,33	0,14
50	50,54	0,37	0,18
52	52,00	0,22	0,06
55	54,84	0,35	0,16
58	57,64	0,36	0,17
60	59,76	0,37	0,18

Tabela 4.7: Resultados das médias dos três conjuntos de medidas.

Tabela 4.8: Resultados das médias dos três conjuntos de medidas para a diferença entre os dois instrumentos.

Tempera	Diferença	
Termopar	Instrumento virtual	(Termopar) - (Inst. Virtual)
42	43,30	-1,30
45	45,67	-0,67
48	48,30	-0,30
50	50,54	-0,54
52	52,00	0,00
55	54,84	0,16
58	57,64	0,36
60	59,76	0,24

O gráfico da Figura 4.27 (Termopar x Instrumento virtual) foi traçado utilizando os dados de temperatura da Tabela 4.8. Trata-se da comparação entre o Instrumento Virtual e o termopar do tipo K utilizado como referência para as medições.



Figura 4.27: Comparação entre o Instrumento Virtual e o termopar do tipo K.

A partir dos conjuntos de medições, os cálculos do desvio padrão foram utilizados como parâmetros para estimar a incerteza do instrumento virtual. A incerteza de medição é um parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão. A incerteza padrão $u_s(x_i)$ é calculada dividindo o maior desvio padrão pela raiz quadrada do número de observações (Equação 4.5) (MARQUES FILHO, 2006).

$$\mu(\bar{x}_i) = \frac{S(x_i)}{\sqrt{n}} \tag{4.5}$$

Segundo CABRAL (2004) essa incerteza é dita do Tipo A, ou seja, método de avaliação pela análise estatística de séries de observações. A estimativa da incerteza padrão combinada é apresentada na equação 4.6.

$$\mu_c = \sqrt{\mu_T^2 + \mu_S^2} \tag{4.6}$$

onde *uc* é a incerteza combinada do instrumento virtual, ut(xi) é a incerteza padrão do termopar e us(xi) é a incerteza padrão do instrumento virtual. Na sequência é possível calcular a incerteza expandida (Equação 4.7) multiplicando o valor da incerteza combinada pelo fator de abrangência (k = 2) para um intervalo de nível de confiança estimado para 95 por cento (Anexo E).

$$U(x_i) = \mu(x_i)k \tag{4.7}$$

em que u(xi) é a incerteza combinada, U(xi) é a incerteza expandida e k o fator de abrangência. A tabela 4.9 apresenta os valores de incertezas do instrumento virtual.

Termopar tipo K		Instrumento virtual				
Incerteza	Temperatura	Temperatura	Desvio	Incerteza	Incerteza	Incerteza
Padrão	(°C)	(°C)	padrão maior	padrão	combinada	expandida
1	50	51	0,37	0,13	1	2

 Tabela 4.9: Incertezas do instrumento virtual.

Por fim o resultado de uma medida só estará completo se além do valor médio da temperatura for incluído também uma estimativa da incerteza desse valor médio (CABRAL, 2004). Assim: "Resultado da medição = Valor medido ± Incerteza da medição".

Por exemplo, para o resultado da medição do termopar em 50°C teremos uma temperatura do instrumento virtual de 51°C com incerteza padrão combinada de 1°C, ou uma temperatura de (51°C \pm 2,0°C), onde o número após o símbolo \pm é a incerteza expandida.
5 CONCLUSÕES

Após testar várias amostras de vidros fluorofosfatos dopados com Er^{3+} e/ou codopadas com Er^{3+} e Yb³⁺, a amostra 25BaF₂25SrF₂(30-x)Al(PO₃)₃xAlF₃(20-z)YF₃:zErF₃ com x = 20 e z = 1mol%, co-dopada com 4 mol% Yb³⁺ foi selecionada para o desenvolvimento do projeto. Através da primeira montagem experimental foi verificado a variação da intensidade das emissões com a temperatura, de maneira apropriada para a construção do sensor de temperatura. Contudo ficou evidente a necessidade da construção de um segundo porta amostras para melhorar a qualidade (relação sinal/ruído) dos espectros.

Os resultados obtidos utilizando-se o segundo porta amostra atenderam às expectativas e os erros encontrados na primeira montagem foram sanados. Assim foi possível obter a curva de calibração para o instrumento virtual que após todo desenvolvimento apresentou uma incerteza expandida de $\pm 2,0^{\circ}$ C para um nível de confiança de 95 por cento.

O sensor foi desenvolvido e proposto para medições de temperatura em ambientes eletromagnéticos, em processos industriais, na construção de detectores de incêndio, em linhas elétricas e transformadores de alta tensão. O material utilizado foi de baixo custo e de fácil aquisição, tendo como fonte de excitação o diodo laser em 976nm. A utilização de fibras ópticas neste sensor permite a medição de temperaturas a grandes distâncias, evitando assim riscos de choque elétrico, uma vez que a atenuação da fibra óptica é muito baixa.

Ficou assim demonstrado o funcionamento do sensor óptico de temperatura, utilizando o software denominado *instrumento virtual*. Uma perspectiva para a continuidade deste trabalho é desenvolver um circuito, utilizando microprocessadores, para fins de aquisição e processamento do sinal, dispensando a utilização do software e buscando maior velocidade de resposta e precisão.

REFERÊNCIAS

AUGOUSTI A. T.; GRATTAN K. T. V.; PALMER A. W. (1988). Visible-LED pumped fiberoptical temperature sensor. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 37. n. 3, pp. 470-472.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. (2002). Físico-Química. 7ª edição, Editora LTC.

BECKER, P. C., OLSSON, N. A., SIMPSON, J. R. (1999). Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology. Academic Press, p.111.

BRANDÃO, M. J. S. B. (2003). Transferência e conversão ascendente de energia em vidros Tungstato-Fluorofosfatos dopados com Tm^{3+} e Nd^{3+} , Dissertação de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

CABRAL, P. (2004). Erros e Incertezas nas Medições, ISEP – Departamento de Física, Porto, p. 61-72.

DE CAMARGO, A. S. S. et al. (2006). Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er^{3+} -doped PLZT transparent ceramics. Solid State Communication. v. 137, n. 1-2, p.1-5.

DE CAMARGO, A. S. S. (2003). **Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺.** Tese de Doutorado - Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

FARIAS, A. M. (2010). Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er:Yb. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

GONÇALVES, T. S. (2014). Caracterização estrutural e espectroscópica de vidros fluorofosfatos dopados e co-dopados com Er^{3+} e Yb³⁺. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Carlos.

GRATTAN, K. T. V.; ZHANG, Z. Y. (1995). Fiber optic fluorescence thermometry. London, Chapman & Hall.

HARAMONI, N. (2007). Sistema para interrogação de redes de Bragg utilizando laser EDF sintonizado mecanicamente. Dissertação de Mestrado - Universidade Tecnológica

Federal do Paraná, Curitiba.

HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. (2004). Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, v. 5, p. 183-202.

HEUMANN, E.; BAR, S.; KRETSCHMANN, H.; HUBER, G. (2002). Diode-pumped continuous-wave green upconversion lasing of Er^{3+} :LiLuF₄ using multipass pumping. **Optical Letters**, v. 27, p. 1699.

IMAI, Y.; HOKAZONO, T. (1996). Fluorescence-Based Temperature Sensing Using Erbium-Doped Optical Fibers with 1.48/m Pumping. **Optical Review**, v. 4, n. 1A, pp. 117-120.

KUSAMA, H.; SOVERS, O. J.; YOSHIOKA, T. (1976). Line shift method for phosphor temperature measurements. **Journal of Applied Physics**, v. 15, p. 2349.

LEE, J. D. (1996). Química Inorgânica não tão concisa. Edgard Blucher, São Paulo.

LIAO, S. C.; XU, Z.; IZATT, J. A.; ALCALA, J. R. (1997). Real-time frequency-domain combined temperature and oxygen sensor using a single optical fiber. **Proceedings** – **19th International Conference – IEEE/EMBS**, v. 5, pp. 2333-2336.

MARQUES FILHO, L. A. (2006). Sensor de temperatura baseado em fluorescência utilizando fibra óptica plástica (POF). Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.

MARTINS, V. M. (2013). Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS. Tese de Doutorado - Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MENG, Z. et al. (2004). Energy transfer mechanism in Yb^{3+} : Er^{3+} -ZBLAN: macro- and micro-parameters, **Journal of Luminescence**. v. 106, p. 187-194.

PADILHA, A. F. (2000). Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades. Editora Hemus, p. 17.

SANTOS, P. V. (1999). Termometria Óptica por Conversão Ascendente de Frequências em Vidros Dopados com Terras Raras. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas.

SHELBY, J. E. (1997). Introduction to glass science and technology. New York: The Royal Society of Chemistry.

SILVA, C. J.; ARAUJO, M.T. (2003). Thermal effect on upconversion fluorescence emission in Er^{3+} -doped chalcogenide glasses under anti-Stokes, Stokes and resonant excitation. **Optical Materials**, v. 22, p. 275.

SILVA, D. M. (2007). **Produção e caracterização de materiais vítreos de Germanato com nanopartículas metálicas e íons de Érbio para aplicações em fotônica**. Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SUN, M. I. H.; WICKERSHEIM, K. A.; KIM, J. (1990). Fiberoptic temperature sensor. Selected Paper on Optical Fibers in Medicine, v. 11, p. 304-310.

VIATROSKI, M. A. (2003). Análise espectroscópica do sistema vítreo ZBLAN:Er³⁺ em baixa temperatura. Dissertação de Mestrado - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos.

VIJAYA, N. et al. (2013). Optical characterization of Er^{3+} -doped zinc fluorophosphate glasses for optical temperature sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 186, p. 156–164.

WADE, S. A.; COLLINS, S. F.; BAXTER, G. W. (2003). Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 4743.

WERNECK, M. M. (1996). **Transdutores e interfaces**, Rio de Janeiro, Livros técnicos e Científicos LTD, p. 176-196.

WICKERSHEIM, K. A.; ALVES, R. V. (1981). A new optical technique for the measurement in RF and microwave fields. *IEEE*, p. 468-469.

ANEXO A

Especificações do termopar tipo K, modelo TP-01 com precisão de $\pm 2,5^{\circ}$ C.

Measuring Temperature probe TP SENIES								
TP-01 TP-01A TP-02 TP-02A TP-03A TP-04								
ACCURACY <40010 ±2.51 ± 0.75% i SPECIFICATIONS								
M	lodel	Applications	Temperature +50~204°C -58~399 ° F					
T	'P-01 P-01A	Suitable for measuring the air temperature.						
T TI TI TI T	P-02 P-02A P-03 P-03A P-04	Suitable for measuring temperature of the air steam hquild etc, probe is stainless steel.	-50~700°C -58~1292*F					
• TO USE								
When the probe of TP-02 TP-03 TP-04 measuring								
temperature is used, must notice. The length of								
diameter oneself at least(24-30). If it were be inserted up								
shallow, the accuracy rate of measuring temperature would								
have been effected.								

ANEXO B

Especificações de calibração e teste de linearidade do espectrômetro CCD da Ocean Optics.





ANEXO C

Especificações das fibras ópticas da Ocean Optics.



ANEXO D

Especificações do termômetro de infravermelho

INFRARED THERMOMETER Termómetro Infrarrojo Termômetro Infravermelho MT-350

- Faixa de Temperatura: -30°C ~ 550°C / -22°F ~ 1022°F.
- Resolução do Display: 0.5 / 1°C automático, 1°F.
- Precisão: ±(2°C / 4°F) de -30°C ~ 100°C (-22°F~ 212°F). ±(2% leitura) de 101°C ~ 550°C (213°F ~ 1022°F).
- Coeficiente de Temperatura: ± 0.2% leitura ou ± 0.2°C / 0.36°F, o que for maior, deverá ser acrescido na precisão por °C ou °F quando a temperatura ambiente estiver acima de 28°C / 82.4°F ou abaixo de 18°C / 64.4°F.
- Tempo de Resposta: 300ms.
- Resposta Espectral: 6 a 14μm.
- Emissividade Fixa: 0.95.
- Elemento Detetor: Termo Pilha.
- Lente Ótica: Lente Fresnel.
 - Mira: 1 Marcador Laser < 1mW (Classe II). eramente ilustrativa.

"Only illustrative image. Imagen meramente ilustrativa. Imagem meramente ilustrativa.

•

RoHS-Compliant

83

ANEXO E

Correção aplicada ao desvio-padrão, segundo o número de medições, para diferentes fatores de expansão do resultado final (CABRAL, 2004).

	Factor de expansão a aplicar ao resultado final para uma probabilidade p%						
N.º de graus de liberdade	68.27%	90%	95%	95.45%	99%	99.73%	
V	k = 1	k = 1.645	k = 1.96	k = 2	k = 2.576	k = 3	
1	1.837	3.838	6.483	6.984	24.71	78.59	
2	1.321	1.775	2.195	2.263	3.853	6.402	
3	1.197	1.431	1.624	1.653	2.267	3.073	
4	1.142	1.296	1.417	1.435	1.787	2.207	
5	1.111	1.225	1.312	1.324	1.565	1.836	
6	1.091	1.181	1.248	1.258	1.439	1.635	
7	1.077	1.152	1.206	1.214	1.358	1.510	
8	1.067	1.130	1.177	1.183	1.303	1.426	
9	1.059	1.114	1.154	1.160	1.262	1.365	
10	1.053	1.102	1.137	1.142	1.230	1.319	
11	1.048	1.092	1.123	1.127	1.206	1.283	
12	1.043	1.083	1.112	1.116	1.186	1.255	
13	1.040	1.077	1.102	1.106	1.169	1.231	
14	1.037	1.071	1.094	1.098	1.156	1.212	
15	1.034	1.066	1.087	1.091	1.144	1.195	
16	1.032	1.061	1.082	1.084	1.134	1.181	
17	1.030	1.058	1.076	1.079	1.125	1.169	
18	1.029	1.054	1.072	1.074	1.117	1.158	
19	1.027	1.051	1.068	1.070	1.111	1.149	
20	1.026	1.048	1.064	1.067	1.105	1.141	
25	1.020	1.038	1.051	1.053	1.082	1.110	
30	1.017	1.032	1.042	1.043	1.068	1.090	
35	1.015	1.027	1.036	1.037	1.057	1.076	
40	1.013	1.024	1.031	1.032	1.050	1.066	
45	1.011	1.021	1.028	1.029	1.044	1.059	
50	1.010	1.019	1.025	1.026	1.040	1.052	
100	1.005	1.009	1.012	1.013	1.019	1.026	
80	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	