UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

WALTER JOSÉ GOMES JUSTE FARIA

Termometria óptica remota baseada em vidros
fluorofosfatos dopados com íons terras raras luminescentes

São Carlos

2019

WALTER JOSÉ GOMES JUSTE FARIA

Termometria óptica remota baseada em vidros
fluorofosfatos dopados com íons terras raras luminescentes

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof^a. Dr^a. Andrea Simone
Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2019

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

Faria, Walter José Gomes Juste
Termometria óptica remota baseada em vidros
fluorofosfatos dopados com íons terras raras luminescentes
/ Walter José Gomes Juste Faria; orientador Andrea Simone
Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez - versão corrigida --
São Carlos, 2019.
85 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2019.

1. Termometria. 2. Terras raras trivalentes. 3.
Fluorescência. I. Bernardez, Andrea Simone Stucchi de
Camargo Alvarez, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ana Emília e José Arnaldo, por todo o amor e apoio incondicionais durante todos meus anos de estudo, e à todos os membros das famílias Gomes Juste e Faria.

À minha orientadora prof^a Dr^a Andrea de Camargo por me acolher em seu laboratório, me guiar e motivar em meus primeiros anos da carreira científica.

Aos amigos e amigas de laboratório, atuais e passados, que com muito bom-humor, companheirismo, conhecimento e café fazem com que dia-a-dia de trabalho seja sempre agradável.

Ao prof. Dr Luiz Antônio de Oliveira Nunes, que me ensinou a dar o devido valor ao conhecimento durante o ano que trabalhamos juntos.

À toda comunidade do Instituto de Física de São Carlos, em especial à Assistência Acadêmica e Biblioteca, por sua ajuda, apoio e solicitude em todos esses anos que aqui estudei.

Ao pessoal várzea da Rep Zeppelin e agregados, por incontáveis cervejas, músicas, risadas e aluguéis compartilhados.

Aos meus gatos Gigi, Guiomar, Madalena e Sebastião, por sua infinita capacidade de sempre animarem meus dias, até mesmo dormindo.

À minha namorada Naiane, por diariamente me alegrar, suportar, ensinar, aconselhar, mandar fotos dos gatos e tantas outras coisas que fazem minha vida melhor.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida, sem a qual a realização deste trabalho não seria possível.

Strikes and gutters, ups and downs (...) Yeah, well, The Dude abides.

The Dude

RESUMO

FARIA, W. J. G. J. **Termometria óptica remota baseada em vidros fluorofosfatos dopados com íons terras raras luminescentes**. 2019. 85 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2019.

Sensores ópticos possibilitam a determinação da temperatura de maneira rápida e à distância, em ambientes onde os sensores de contato padrão se mostram ineficientes, como centrais elétricas (fortes campos eletromagnéticos), circuitos eletrônicos e células biológicas (escala micrométrica). Estes dispositivos são baseados em variações de uma propriedade óptica de um dado material devido à variação de temperatura. A técnica da razão da intensidade de fluorescência (FIR) faz uso da variação das intensidades relativas das emissões de dois níveis termicamente acoplados de um centro emissor, muitas vezes um íon terra-rara trivalente. O neodímio (Nd^{3+}) é comumente empregado por apresentar emissões na janela biológica óptica do infravermelho próximo. Neste trabalho, vidros fluorofosfatos dopados com Nd^{3+} são utilizados como materiais para determinação da temperatura através da FIR. As emissões são coletadas por uma fibra óptica conectada a um espectrômetro portátil, cujos espectros medidos são analisados por um software. Este sistema permite a determinação em tempo real das razões das intensidades de fluorescência e, conseqüentemente, da temperatura. Sensibilidades de até 1,96%/K são obtidas para a razão entre as emissões do Nd^{3+} em 800 e 870 nm. Já o uso da razão entre as intensidades das emissões em 750 e 870 nm resulta em sensibilidades que chegam a 2,46%/K. A adição de itérbio (Yb^{3+}) aos vidros faz com que a sensibilidade chegue a 2,77%/K quando emissões de ambos os íons são comparadas. O papel dos fônons na transferência de energia entre os íons é analisado. Os valores de razão de fluorescência obtidos a partir da análise pela teoria de Judd-Ofelt são aproximadamente 25% inferiores aos obtidos experimentalmente, não permitindo, neste sistema, o cálculo a priori da curva de calibração do sensor.

Palavras-chave: Termometria. Terras raras trivalentes. Fluorescência.

ABSTRACT

FARIA, W. J. G. J. **Remote optical thermometry based on fluorophosphate glasses doped with luminescent rare-earth ions.** 2019. 85 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2019.

Optical sensors enable fast and long-distance temperature measurements in environments where standard contact sensors are ineffective, such as power stations (strong electromagnetic fields), electronic circuits and biological cells (sub-micron scale). These devices are based on temperature induced changes in optical properties of a given material. The fluorescence intensity ratio technique (FIR) makes use of the relative emission intensities variation of two thermally coupled levels of an emission center, usually a trivalent rare-earth ion. Neodymium (Nd^{3+}) is commonly employed as its emissions lie in the near-infrared biological optical window. Here, Nd^{3+} -doped fluorophosphate glasses are employed as a temperature sensing material through the use of FIR. The emissions are collected by an optical fiber connected to a portable spectrometer, whose measured spectra are analyzed by a software. This system enables real-time determination of the fluorescence intensity ratios and, therefore, the temperature. Sensibilities as high as 1.96%/K are obtained through the ratio between 800 and 870 nm Nd^{3+} emissions. The use of the emission ratio between 750 and 870 nm results in 2.46%/K sensibilities. The addition of ytterbium (Yb^{3+}) dopant to the glasses makes the sensibilities increase to 2.77%/K when the emissions from both ions are compared. The phonons role in the energy transfer between the ions is analyzed. The fluorescence ratio values obtained via Judd-Ofelt analysis are approximately 25% lower than the experimentally obtained, thus preventing, in this system, a priori calculation of the sensor's calibration curve.

Keywords: Thermometry. Trivalent rare earths. Fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Definição da temperatura de transição vítrea T_g (l: líquido, ls: líquido super-resfriado, v: vidro, c: cristal).....	18
Figura 2 – Esquema bidimensional representando a estrutura de (a) um cristal hipotético do composto A_2O_3 ; (b) a forma vítrea do mesmo composto	18
Figura 3 - Simulação da distribuição de Boltzmann para um sistema de quatro estados não-degenerados.....	28
Figura 4 - Vidros fluorofosfatos dopados com neodímio	36
Figura 5 - Vidros fluorofosfatos co-dopados com neodímio e itérbio.....	36
Figura 6 - Sistema de medidas em função da temperatura contendo placa aquecedora, fibras ópticas, porta amostra, espectrômetro e computador.....	39
Figura 7 – Espectro de emissão (em vermelho) e curva ajustada por gaussianas (em branco)	42
Figura 8 – Etapas do processo de remoção da linha de base: a) espectro original; b) ajuste da linha de base; c) espectro com a linha de base removida.....	43
Figura 9 - Coeficiente de absorção de amostras dopadas com diferentes concentrações de neodímio.....	47
Figura 10 - Coeficiente de absorção com linha de base subtraída e áreas integradas para todas as amostras estudadas	48
Figura 11 - Comparação entre absorção do Nd^{3+} e emissão do LED. Foto do LED aceso inserida.....	49
Figura 12 – Emissões no infravermelho das amostras 0.25Nd e 3Nd.....	51
Figura 13 - Emissões da amostra 0.25Nd, em diferentes temperaturas, comprovando o fenômeno do acoplamento térmico entre os níveis.....	51
Figura 14 – Diagrama dos níveis do Nd^{3+} com energia menor do que 20000 cm^{-1} com as transições de interesse indicadas. Setas pontilhadas representam relaxações não-radiativas.....	52
Figura 15 – Espectros de emissão das amostras 0.25Nd e 3Nd em diferentes temperaturas, normalizados pelo pico em 870 nm na temperatura mais baixa	53
Figura 16 – Sobreposição entre as bandas de absorção e emissão das amostras 0.25Nd e 3Nd.....	54
Figura 17 – Espectros de emissão da amostra 0.25Nd medidos em diferentes temperaturas	55
Figura 18 – Curvas de ajuste da razão envolvendo a emissão em 800 nm para todas as amostras xNd	56
Figura 19 – Ajuste da equação FIR com e sem constante aditiva (offset) para a amostra 1Nd.....	57
Figura 20 - Incertezas na temperatura para as amostras xNd	58

Figura 21 - Sensibilidades relativas das amostras xNd para FIR utilizando-se a emissão em 800 nm	59
Figura 22 - Áreas integradas da emissão em 750 nm das amostras 0.25Nd e 3Nd	61
Figura 23 - Curvas de ajuste da razão envolvendo a emissão em 750 nm para todas as amostras	61
Figura 24 - Sensibilidades relativas das amostras xNd para FIR utilizando-se a emissão em 750 nm	63
Figura 25 - Coeficientes de absorção das amostras 2Nd1Yb e 2Nd5Yb	64
Figura 26 - Banda de absorção do Yb ³⁺ e emissões das amostras 2Nd _x Yb normalizadas em 1000 nm	64
Figura 27 - Diagrama de energia dos íons Nd ³⁺ e Yb ³⁺ , com emissões, relaxações e transferências de energia de interesse indicadas. Estados do Nd ³⁺ com energias entre 14000 e 20000 cm ⁻¹ são omitidos. Na figura inserida são mostradas as decomposições dos estados do Yb ³⁺ em seus sub-níveis Stark.....	65
Figura 28 - Espectros de emissão, a várias temperaturas, das amostras 2Nd3Yb e 2Nd5Yb.....	66
Figura 29 - Espectros de emissão, a várias temperaturas, da amostra 2Nd1Yb	66
Figura 30 - Decaimentos de intensidade de luminescência com o tempo das amostras 2Nd _x Yb e 2Nd.....	67
Figura 31 - Taxas relativas de transferência de energia para a amostra 2Nd1Yb	68
Figura 32 - Curvas de ajuste da razão de fluorescências para a amostra 2Nd1Yb.....	69
Figura 33 - Tela do LabView demonstrando a deconvolução em gaussianas das emissões da amostra 2Nd1Yb a temperatura ambiente.....	70
Figura 34 - Razão entre altura do pico e área da banda em 975 nm das três amostras 2Nd _x Yb	71
Figura 35 - Razões entre as emissões do Nd ³⁺ e do Yb ³⁺ e seus respectivos ajustes para as amostras 2Nd _x Yb	72
Figura 36 - Sensibilidades relativas das amostras 2Nd _x Yb.....	73
Figura 37 - Comparação entre as curvas FIR obtidas via ajuste e via parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras xNd	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as razões calculadas via decomposição em gaussianas ou integração de uma área pré-determinada.....	42
Tabela 2 - Transições observadas no espectro de absorção e suas respectivas energias.....	49
Tabela 3 - Transições observadas nos espectros de emissão e suas respectivas energias.....	52
Tabela 4 – Parâmetros de ajuste da equação FIR (com emissão 800 nm) para as amostras xNd.....	57
Tabela 5 - Comparação das sensibilidades relativas entre diversos sistemas vítreos.....	60
Tabela 6 - Parâmetros de ajuste da equação FIR (com emissão 750 nm) para as amostras xNd.....	62
Tabela 7 - Tempos de vida das amostras 2Nd _x Yb e 2Nd e eficiência de transferência de energia	67
Tabela 8 – Parâmetros obtidos dos ajustes das razões entre emissões do Nd ³⁺ e do Yb ³⁺	72
Tabela 9 - Parâmetros de Judd-Ofelt das amostras xNd	74
Tabela 10 - Quantidades calculadas a partir dos parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 1Nd.....	74
Tabela 11 - Comparação entre parâmetros da FIR obtidos por métodos diferentes.....	75

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Vidros.....	17
1.2	Terras raras	20
1.2.1	Neodímio	22
1.2.2	Itérbio.....	23
1.3	Termometria.....	24
2	TEORIA	27
2.1	Razão de Intensidade de Fluorescência (FIR).....	27
2.2	Transições 4f-4f e Teoria de Judd-Ofelt.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Vidros Fluorofosfatos	35
3.2	Técnicas Espectroscópicas e Equipamentos.....	37
3.3	LabView	40
3.4	Python.....	42
3.4.1	Remoção de linha de base	43
3.4.2	Determinação dos Parâmetros de Judd-Ofelt.....	43
4	RESULTADOS	47
4.1	Caracterização óptica	47
4.2	Razão da Intensidade de Fluorescência para amostras contendo apenas neodímio	53
4.3	Razão da Intensidade de Fluorescência para amostras co-dopadas com neodímio e itérbio	63
4.4	Previsão da equação FIR para amostras dopadas com neodímio por Judd-Ofelt	73
5	CONCLUSÃO	79
	REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

1.1 Vidros

Os vidros constituem uma interessante classe de materiais tanto do ponto de vista de suas aplicações quanto do estudo de suas propriedades físicas e químicas. Apesar de serem conhecidos há séculos, sua estrutura e propriedades mais fundamentais só começaram a ser compreendidas nos últimos cem anos.

A definição mais bem aceita é que o vidro é de “um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”.¹ Porém, esta definição não é absoluta² já que materiais vítreos se comportam como sólidos em qualquer escala de tempo usual porém fluem, como um líquido, num limite de tempo infinito. Também nesse limite de tempo, vidros tendem a se cristalizar.

Ainda, o termo ‘transição vítrea’ precisa ser definido. Para isto, o diagrama volume X temperatura da figura 1 serve como auxílio. Ao atingir seu ponto de fusão T_f , um líquido pode resfriar-se sem mudança de fase (sem cristalizar) e chegar ao estado de super-resfriamento, onde segue com a mesma taxa de contração volumétrica. Para uma certa faixa de temperatura essa taxa diminui e este atraso marca a transição do líquido super-resfriado para o estado vítreo. A temperatura de transição vítrea (denominada T_g) caracteriza a referida faixa de temperatura. Este efeito depende da velocidade de resfriamento e é percebido não só em relação ao volume, mas também em relação a outras grandezas físicas como entalpia, densidade e condutividade térmica.

O processo acima é a descrição do método de fabricação de vidros conhecido como fusão e resfriamento rápido, onde os agentes precursores do vidro são misturados, fundidos e o líquido resultante é rapidamente resfriado. Outros métodos também são utilizados para produção de vidros, partindo não só da fase líquida mas também das fases sólida e gasosa.¹

A descrição dada acima para a transição vítrea assume um resfriamento acelerado do vidro fundido. Uma definição mais geral baseada nos tempos de observação e de relaxamento pode ser encontrada na referência 2.

Figura 1 – Definição da temperatura de transição vítrea T_g (l: líquido, ls: líquido super-resfriado, v: vidro, c: cristal)

Fonte: ZARZYCKI.¹

Portanto, materiais no estado vítreo não apresentam ponto de fusão definido e são essencialmente isotrópicos, devido a sua disposição atômica desordenada, assim como líquidos (figura abaixo).

Figura 2 – Esquema bidimensional representando a estrutura de (a) um cristal hipotético do composto A_2O_3 ; (b) a forma vítrea do mesmo composto

Fonte: ZARZYCKI.¹

Apesar de não se saber ao certo quando e por quem os primeiros vidros foram manufaturados intencionalmente, sabe-se que por volta do ano de 1500 AEC artesãos egípcios já produziam vasilhas de vidro. Os mais antigos manuais para produção de vidro, redigidos em pedra pelos assírios, datam de 650 AEC. Os séculos seguintes viram o surgimento de novas técnicas de produção como o sopro (*glassblowing*), de modo que durante a Idade Média vidros já eram amplamente empregados em catedrais e palácios devido à sua diversificada gama de colorações. Com o início da revolução industrial este material passou a ser produzido em massa na forma de instrumentos científicos, garrafas, janelas residenciais, etc.³

Os vidros costumam ser agrupados de acordo com o principal composto que forma sua rede. Atualmente, a grande maioria dos vidros de uso comercial é da família dos óxidos e uma grande parcela destes tem como seu principal componente a sílica (SiO_2). Alguns tipos de vidros óxidos e suas qualidades:⁴

- Sílica vítrea (puro SiO_2): boa transparência UV, baixíssimo coeficiente de expansão térmica e alta resistência a corrosão. Dentre suas várias aplicações estão: fibras ópticas, espelhos de telescópios e envelopes de lâmpada de alta eficiência. Esta última se dá devido à alta temperatura de fusão da sílica, uma característica que dificulta sua produção;
- Vidro comum ('soda-lime glass'): Com adição de sódio e cálcio à sílica e consequente diminuição da temperatura de fusão, é o vidro de maior produção comercial. Constitui as embalagens de bebidas, vidros de janela e envelopes de lâmpadas incandescentes e fluorescentes. Possui boa durabilidade química e transparência na região do visível. Seu alto coeficiente de expansão térmica impede que seu uso seja ainda mais abrangente;
- Borossilicato: Tem aplicação em vidraria laboratorial, utensílios de cozinha e faróis de automóveis por apresentar alta resistência química e baixo coeficiente de expansão térmica;
- Aluminossilicato: Muito usado no reforço de materiais plásticos como fibra de vidro por apresentar alto módulo de elasticidade;
- Silicato de chumbo: Possui alto índice de refração e, portanto, alto brilho, formando os utensílios domésticos conhecidos como 'cristais';

- Boratos e Fosfatos: Baseados em B_2O_3 e P_2O_5 , apresentam ótima resistência mecânica mas podem ser higroscópicos, motivo pelo qual são utilizados modificadores de rede para conferir maior resistência.
- Teluritos: Baseados em TeO_2 , se destacam por apresentar altos índices de refração (maior que 2,0), tornando-se úteis em variados sistemas ópticos.

Vidros cuja rede é formada principalmente pelos elementos calcogênios (S, Se e Te) são conhecidos como calcogenetos. Estes materiais apresentam altos índices de refração e grandes janelas de transparência na região do infravermelho. Nessa região menos energética, a janela de transparência dos vidros é determinada pelos modos normais de vibração da rede (fônons). As energias de fônon dos vidros calcogenetos são da ordem de 350 cm^{-1} enquanto que em óxidos essas energias chegam a 1200 cm^{-1} , como é o caso dos boratos e fosfatos. A absorção na região do ultravioleta é determinada pela diferença de energia entre as bandas de valência e condução do material, e esta é menor nos vidros calcogenetos do que em vidros óxidos, em geral.⁵

Os vidros fluoretos também apresentam uma faixa de transparência no infravermelho maior do que dos vidros óxidos (energia de fônon $\sim 550\text{ cm}^{-1}$). Descobertos na década de 1970, suas composições estáveis costumam conter quatro ou mais compostos, o que acaba facilitando o ajuste de suas propriedades físicas.⁵ Também apresentam uma perda óptica muito baixa e por isso são ótimos candidatos a amplificadores ópticos e lasers. Para estas aplicações, costumam ser dopados com íons terras raras, como érbio, praseodímio, túlio e neodímio. Entretanto, esses vidros têm uma alta tendência à cristalização e baixa resistência mecânica.⁴

1.2 Terras raras

Os chamados elementos terras raras são um grupo de 17 elementos químicos similares quimicamente, compreendendo a série dos lantanídeos - elementos de número atômico 57 (lantânio) ao 71 (lutécio), mais o escândio (n° 21) e o ítrio (n° 39). Estes elementos são extraídos como óxidos (conhecidos como “terras” no século XIX) presentes em minérios como a gadolinita e monazita. Apesar do nome, não são realmente raros, sendo o ítrio tão comum quanto o lítio, o cério tão

abundante quanto o zinco e o disprósio aproximadamente duas vezes mais abundante do que o ouro e oito vezes mais abundante que a platina. O promécio é a exceção entre estes elementos por não ocorrer naturalmente e ser radioativo.⁶ São assim denominados ‘raros’ devido à dificuldade de encontrá-los em sua forma pura. Por possuírem propriedades químicas tão semelhantes e quase sempre serem encontrados juntos, levaram mais de cem anos para serem identificados isoladamente.⁷

Os terras-raras são encontrados em vários locais do mundo como Estados Unidos, Austrália, Rússia, Índia e Brasil. Porém, mais de 90% da extração e separação destes elementos é feita pela China.⁸ Esse monopólio causou um grande aumento nos preços por volta de 2010 com restrições de exportação impostas pelo país. Recentemente uma grande quantidade de terras raras foi encontrada sob o mar japonês.⁹

As primeiras aplicações de um elemento terra-rara foram a inclusão do cério em mantas de lâmpíões a gás para geração de luz branca e em barras de metal presentes em isqueiros que faíscam ao serem atritadas (*‘auermetall’* ou barra de ferrocério). Ambas inovações foram realizadas pelo austríaco Carl Auer von Welsbach (1858-1929) nas últimas décadas do século XIX.⁸ Atualmente as barras *‘auermetall’* são conhecidas como *‘mischmetal’* e são compostas por outros elementos além do ferro e do cério, entre eles outros terras raras.

Entre as aplicações e estudos envolvendo estes elementos estão: amplificação em fibras ópticas dopadas com érbio; células solares dopadas com praseodímio ou gadolínio e térbio; fósforos para displays contendo térbio (luz verde) ou európio (luz vermelha); meios de contraste com gadolínio para imagens médicas; nanopartículas co-dopadas com érbio e itérbio para imageamento de células e terapia fotodinâmica e refrigeração magnética com ligas de gadolínio. Terras raras também são encontrados em carros, celulares, lâmpadas fluorescentes e LEDs. É comum que as aplicações dos terras raras envolvam pequenas quantidades dos mesmos, com dopagens da ordem de partes por milhão.¹⁰

Todos os elementos terras raras têm configurações eletrônicas do tipo $[\text{Xe}]6s^25d^14f^{n-1}$ ou $[\text{Xe}]6s^24f^n$. Seu estado de oxidação mais comum é o trivalente (formam os óxidos $\text{TR}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$, onde TR = terra-rara). Em seu estado trivalente, as terras raras têm configuração $[\text{Xe}]4f^n$, com $n = 0$ a 14. Como as camadas $5s^2$ e $5p^6$ têm raio médio maior do que a camada $4f$, os elétrons desta última são blindados

pelas outras duas mais externas e, portanto, esses elétrons têm pouca interação com o ambiente químico ao redor do íon.¹¹

Os íons terras raras trivalentes apresentam vários estados eletrônicos da configuração $4f^n$, com estreitas bandas de absorção que são encontradas desde do infravermelho até o ultravioleta. Estas bandas são provenientes de transições $4f-4f$, ou seja, são transições entre estados da mesma configuração. Embora transições por dipolo elétrico entre estados de uma mesma configuração sejam, a princípio, proibidas por paridade, a grande maioria das aplicações ópticas dos íons terras raras envolve estas transições, mesmo que apresentem intensidades menores quando comparadas às transições dos metais de transição do bloco d, por exemplo. A teoria utilizada para tratar das intensidades das transições $4f-4f$ é conhecida como teoria de Judd-Ofelt e é comentada no capítulo seguinte.

Os estados dos íons terras raras trivalentes são descritos por termos espectroscópicos da forma $^{2S+1}L_J$, onde S é o spin total, L é o momento angular orbital e $J = S + L$ é o momento angular total do íon. Os termos espectroscópicos são determinados por todas as combinações possíveis dos elétrons presentes na camada 4f de um determinado terra-rara. As interações coulombianas elétron-elétron e elétron-núcleo dividem a configuração $4f^n$ em termos do tipo ^{2S+1}L com diferenças de energia da ordem de 10^4 cm^{-1} . A interação spin-órbita separa estes termos em estados do tipo $^{2S+1}L_J$ com diferenças de energia da ordem de 10^3 cm^{-1} . Por fim, o campo externo formado pelos outros átomos da rede (campo cristalino) resulta em uma divisão de níveis da ordem de 10^2 cm^{-1} . Estes últimos são os níveis Stark, sub-níveis do estado $^{2S+1}L_J$ com mesmo valor absoluto de J.¹²

1.2.1 Neodímio

O neodímio foi descoberto em 1885 por Carl Auer von Welsbach. Ele compunha, juntamente com o praseodímio, um elemento até então conhecido como didímio. Quando percebeu-se que o espectro visível do didímio variava de acordo com sua origem geológica, suspeitou-se que este era na verdade constituído de dois elementos, separados por Welsbach apenas anos mais tarde.¹³ O neodímio é o segundo terra-rara mais abundante na crosta terrestre, atrás apenas do cério.

Com três elétrons em sua camada 4f, o Nd^{3+} tem estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ e apresenta várias bandas de absorção entre o infravermelho próximo e o ultravioleta. Como seus estados cujas emissões se dariam no visível encontram-se muito próximos em energia, as emissões de maior interesse encontram-se no infravermelho próximo (870 e 1060 nm).

O neodímio é aplicado na produção de super-ímãs. O magneto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é o mais poderoso imã permanente conhecido e é utilizado em discos rígidos de computadores, alto-falantes e fones de ouvido, dínamos, imãs para levitação magnética, geradores de turbinas de vento e em equipamentos médicos de ressonância magnética.¹¹ Porém, a aplicação mais difundida do neodímio é no laser YAG: Nd^{3+} , com emissão em 1060 nm (transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), correspondente a uma frequência que é facilmente dobrada para gerar emissão verde em 532 nm. Tais emissões do Nd^{3+} estão presentes em apontadores laser, lasers cirúrgicos, processamento de diversos materiais e até em lasers utilizados para promover fusão nuclear.¹⁰

Alvo de estudo neste trabalho, o Nd^{3+} é comumente empregado como centro emissor em nanopartículas para termometria aplicadas a sistemas biológicos, já que sua emissão em 1060 nm encontra-se na janela de transparência biológica.¹⁴

1.2.2 Itérbio

Nomeado de acordo com a cidade de Ytterby na Suécia, onde foi descoberto, este elemento terra-rara é utilizado em medidores de tensão mecânica, máquinas de raio-X e em relógios atômicos.¹⁵

Em seu estado trivalente, a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4\text{f}^{13}$ produz apenas o termo ^2F , que é separado em dois estados devido à interação spin-órbita: $^2\text{F}_{7/2}$ (o estado fundamental) e $^2\text{F}_{5/2}$ (o estado excitado). A intensidade de transição entre estes dois estados é grande, se comparada a outras transições 4f-4f. Por isso, o itérbio é muito utilizado como sensibilizador das transições de outros íons terras raras, inclusive no processo de conversão ascendente de energia. Após absorver fótons na região de 980 nm, o Yb^{3+} pode transferir energia para outro íon terra-rara por diversos mecanismos. Se dois íons Yb^{3+} transferem sua energia para o mesmo íon co-dopante, a emissão deste último se dá através de um fóton com maior energia do que os absorvidos. Vidros e nanopartículas co-dopados com érbio e

itérbio fazem uso dessa conversão ascendente de energia para gerarem luz verde e vermelha (transições $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , respectivamente). As bandas do érbio na região de 540 nm são utilizadas em termometria óptica, por exemplo.¹⁶⁻¹⁷

1.3 Termometria

Os primeiros dispositivos capazes de indicar variação de temperatura foram desenvolvidos no início do século XVII, por Santorio de Padua e Galileu Galilei.¹⁸ Eram baseados na variação da altura de uma coluna de um líquido em um tubo conectado a um bulbo. Ao ser aquecido, o gás contido no bulbo expande e a coluna desce. Nas décadas seguintes percebeu-se que o álcool é um meio termométrico melhor do que o ar, por responder melhor à variação de temperatura. Devido à grande habilidade dos artesãos florentinos da época, tubos de vidro bastante estreitos, compridos e regulares permitiram que a altura do líquido variasse ainda mais, aumentando a precisão dos instrumentos. Porém, ainda não havia uma escala confiável de temperatura, apenas indicações de variações da mesma. O próximo passo se deu através da criação de uma escala a partir da medição da altura do líquido em duas temperaturas fixas, como por exemplo as temperaturas de fusão da água e do corpo humano (pontos utilizados por Daniel Fahrenheit). Nessa mesma época (início do século XVIII) a ideia de uma temperatura mínima absoluta já surgia.¹⁸

Atualmente, sensores de temperatura representam 80% do mercado mundial de sensores, sendo de vital importância nas mais variadas áreas como meteorologia, biomedicina, eletrônica e automotiva.¹⁹

É possível dividir os termômetros hoje existentes em duas categorias: termômetros de contato, sendo os termopares, termístores e termoresistores seus maiores exemplos; e termômetros remotos, como pirômetros ou termômetros infravermelhos. A primeira categoria representa a maioria dos sensores diariamente utilizados. Porém, estes são ineficazes para medidas em ambientes de forte distúrbio eletromagnético e têm sua resolução espacial limitada. Os termômetros remotos citados, por sua vez, possuem grande dependência com a emissividade do objeto medido e com a orientação relativa entre este e o sensor.²⁰ A procura por termômetros luminescentes tem crescido rapidamente na última década,¹⁹ com

métodos baseados em variações de diferentes propriedades ópticas de um determinado material, como largura de banda, tempo de vida ou intensidade de emissão.

Este trabalho se propõe a desenvolver um sensor remoto de temperatura a partir das bandas de emissão dos íons neodímio e itérbio, incorporados em um vidro fluorofosfato, através da técnica da razão de intensidade de luminescência. O sistema consiste em uma fonte luminosa de excitação, o vidro dopado que é submetido à diferença de temperatura, um espectrômetro para detecção das emissões e um computador para manipulação dos espectros, calibração do sensor e subsequente cálculo da temperatura. Além de não sofrer dos reveses a que outros tipos de sensores estão submetidos, como citado acima, o método aqui aplicado tem o potencial de colaboração na caracterização de vidros como, por exemplo, condutividade térmica.

2 TEORIA

2.1 Razão de Intensidade de Fluorescência (FIR)

A técnica da razão de intensidade de fluorescência (FIR, do inglês *Fluorescence Intensity Ratio*) é largamente empregada como método de detecção de temperatura.^{19,21-22} Ainda em 1976, a técnica foi utilizada na determinação da temperatura do fósforo presente em telas de televisões.²³ Na última década a dopagem de nanopartículas com íons terras raras possibilitou a aplicação da FIR em: sistemas eletrônicos,²⁴ imageamento térmico,²⁵ monitoramento de aquecimento,²⁶ medição de condutividade térmica²⁷ ou movimento browniano.²⁸

A intensidade de fluorescência está relacionada à população do estado emissor. Em um sistema de N partículas em equilíbrio térmico, o número de partículas N_i que se encontram no estado de energia E_i a uma temperatura T é dado pela distribuição de Boltzmann:

$$N_i = \frac{g_i e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j g_j e^{-E_j/k_B T}} N \quad (1)$$

em que g é a degenerescência do nível, k_B é a constante de Boltzmann e a somatória sobre todos os estados de diferentes energias é a função de partição do sistema.

A técnica FIR é baseada na dependência dessas populações com a temperatura. Para um certo material fluorescente, as populações do centro emissor variam com a temperatura e, portanto, as intensidades e formas das bandas de emissão também. Portanto, ao se medir essas emissões a temperatura pode ser inferida. Para ilustrar a dinâmica das populações em termos da temperatura, a figura 3 mostra as variações de populações para um sistema de quatro níveis não-degenerados com energias $E_a = 0 \text{ cm}^{-1}$, $E_b = 200 \text{ cm}^{-1}$, $E_c = 500 \text{ cm}^{-1}$ e $E_d = 1000 \text{ cm}^{-1}$.

O uso de duas bandas de fluorescência, ao invés de apenas uma, visa eliminar fatores que podem alterar a intensidade de emissão sem que haja variação na temperatura. Variações de potência da fonte de excitação, por exemplo, podem aumentar ou diminuir a intensidade de emissão. Caso apenas uma emissão seja analisada, estas variações podem ser erroneamente entendidas como mudança de temperatura. Portanto, ao se analisar a razão entre duas emissões esse efeito não é

computado, já que o aumento ou diminuição da potência de excitação afeta igualmente as duas emissões.

Figura 3 - Simulação da distribuição de Boltzmann para um sistema de quatro estados não-degenerados.

Fonte: Elaborada pelo autor

Da equação 1 pode-se calcular a razão entre as populações de dois níveis atômicos

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2 e^{-E_2/k_B T}}{g_1 e^{-E_1/k_B T}} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2 - E_1)/k_B T} \quad (2)$$

em que o índice 2 indica o nível superior (maior energia) e 1 indica o nível inferior (menor energia). Estes níveis estão acoplados termicamente, ou seja, no intervalo de temperaturas de interesse a energia térmica $k_B T$ é capaz de promover o íon de um nível para o outro, fazendo com que suas populações mudem consideravelmente.

A razão entre as intensidades de emissão é então

$$R = \frac{I_2}{I_1} \propto \frac{c_2 h \nu_2 \beta_2 W_2^{rad} N_2}{c_1 h \nu_1 \beta_1 W_1^{rad} N_1} = \frac{c_2 h \nu_2 \beta_2 W_2^{rad} g_2}{c_1 h \nu_1 \beta_1 W_1^{rad} g_1} e^{-\Delta E/k_B T} \quad (3)$$

em que c é a resposta do detector na região de fluorescência, g é degenerescência do nível, β é a razão de ramificação (definida na próxima seção), W^{rad} é a taxa de emissão radiativa, $h\nu$ é a energia do fóton emitido e $\Delta E = E_2 - E_1$ é a diferença (*gap*) de energia entre os níveis termicamente acoplados. A razão que multiplica a

exponencial independe da temperatura. Unindo todos esses termos em uma constante A, a equação da FIR assume a seguinte forma

$$R = A e^{-\Delta E/k_B T} \quad (4)$$

O cálculo do pré-fator A é, a princípio, possível. Por sua vez, a diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados, se não for conhecida, pode ser obtida de um espectro de absorção, por exemplo. Porém, o processo padrão, e mais preciso, para se determinar a equação 4 é através de uma calibração: obter a razão de fluorescência para várias temperaturas e encontrar os parâmetros A e ΔE que reproduzam os pontos, através de um ajuste da curva. Com a curva de calibração estabelecida, basta medir uma razão para se obter a temperatura.

Bandas de absorção e emissão são alargadas em sistemas não-cristalinos, como é o caso dos vidros, devido aos diferentes ambientes químicos ocupados pelos centros emissores. Sendo assim, é mais comum neste tipo de material que bandas de emissão com energias próximas apresentem uma sobreposição. A equação 4 precisa ser modificada para levar em conta essa sobreposição.²⁹

Sendo n_i a porcentagem da emissão I_i que é detectada na região espectral determinada como da emissão I_i e sendo m_i a porcentagem da emissão I_i que é detectada na região espectral da outra emissão, as intensidades detectadas, que são as que realmente são calculadas pela equação 4, são

$$\begin{aligned} I_2^{detec} &= n_2 I_2 + m_1 I_1 \\ I_1^{detec} &= n_1 I_1 + m_2 I_2 \end{aligned} \quad (5)$$

Tomando a razão entre essas emissões e rearranjando os termos

$$\begin{aligned} R = \frac{I_2^{detec}}{I_1^{detec}} &= \frac{n_2 I_2 + m_1 I_1}{n_1 I_1 + m_2 I_2} = \frac{n_2 I_2/I_1 + m_1}{n_1 + m_2 I_2/I_1} \\ &= \frac{n_2 A e^{-\Delta E/k_B T} + m_1}{n_1 + m_2 A e^{-\Delta E/k_B T}} \end{aligned} \quad (6)$$

Em geral a emissão a partir do nível superior é consideravelmente menor do que a emissão a partir do nível inferior, afinal sua população é menor. Logo, a porcentagem da emissão mais energética que é detectada como sendo pertencente a menos energética (m_2) é muito pequena. Fazendo $m_2 \approx 0$ a equação 6 se torna

$$R = \frac{n_2}{n_1} A e^{-\Delta E/k_B T} + \frac{m_1}{n_1} = A' e^{-\Delta E/k_B T} + B \quad (7)$$

Portanto, basta a adição de uma constante à equação FIR original para se contabilizar a sobreposição das emissões.

A qualidade de um sensor de temperatura está relacionada a quanto o parâmetro termométrico varia com a mesma. Neste caso este parâmetro é a razão de fluorescência e, portanto, é desejado que esta varie consideravelmente com a temperatura. Esta variação deve ser normalizada pelo valor do parâmetro, de modo a permitir a comparação entre diferentes sistemas e métodos. Sendo assim, é definida a sensibilidade relativa, que quantifica a qualidade do sensor.

$$S_r = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \quad (8)$$

A sensibilidade relativa é dada em %/K.

Os íons terras raras trivalentes são ideais para aplicações da FIR. Suas emissões tipicamente estreitas fazem com que a sobreposição das emissões seja evitada em muitos casos, mesmo em sistemas não-cristalinos. Também apresentam vários pares de níveis termicamente acoplados, com diferentes intervalos de energias, de modo que uma larga faixa de temperaturas pode ser analisada mediante a escolha do íon ideal. Entre os íons estudados estão praseodímio, neodímio, samário, európio e disprósio.³⁰ Entretanto, o íon mais utilizado é o érbio,¹⁷ com o itérbio atuando como sensibilizador.

O neodímio é utilizado em vários sistemas termométricos, tanto na forma de nanopartículas^{14,26,31} quanto em vidros monólitos de composições fosfato,³² telurito,³³ borossilicato,³⁴ fluoroindogalato²⁰ e fluorotelurito.³⁵

2.2 Transições 4f-4f e Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt tem papel central nos estudos e aplicações tecnológicas dos íons terras raras trivalentes. A teoria foi desenvolvida independentemente por Brian Judd³⁶ e George Ofelt³⁷ em 1962 e descreve, a partir de três parâmetros fenomenológicos, as intensidades de transições entre quaisquer estados da camada 4f, as razões de ramificação de um nível emissor, os tempos de vida dos estados excitados e suas eficiências quânticas. O cálculo das razões de ramificação, por exemplo, é de suma importância no desenvolvimento de materiais para ação laser.

A interação entre um campo eletromagnético e os elétrons de um átomo é, em geral, dominada pela interação de dipolo-elétrico, cujo operador $\vec{\mu}$, por ser proporcional à posição da partícula, tem simetria ímpar. Os dois estados envolvidos na transição ($|1\rangle$ e $|2\rangle$) possuem a mesma simetria, já que ambos estão inseridos na configuração 4f. Portanto, o produto $|1\rangle \otimes \vec{\mu} \otimes |2\rangle$ é ímpar, de modo que sua integral no espaço é zero, ou seja, o operador dipolo-elétrico apenas liga estados de paridade oposta. Por esta razão (regra de seleção de Laporte) as transições 4f-4f não deveriam, a princípio, ser observadas por mecanismo de dipolo elétrico.

A teoria de Judd-Ofelt está baseada na interferência dos íons da rede no Hamiltoniano do íon terra-rara livre. Este efeito é tratado como uma perturbação. Ainda que parcialmente blindados pelas camadas 5s e 5p, os elétrons da camada 4f são repelidos pelos elétrons dos íons da rede e atraídos pelos núcleos destes mesmos íons. O efeito combinado resulta em um campo elétrico efetivo, conhecido como campo cristalino (ou campo ligante). Os termos ímpares do campo cristalino perturbam o íon terra-rara e produzem estados de paridade não-definida entre os quais transições por dipolo-elétrico são permitidas. Dessa maneira, a regra de seleção de Laporte ($\Delta l = \pm 1$) é relaxada e diz-se que as transições, com intensidades relativamente altas, ocorrem por mecanismo de dipolo elétrico forçado.

A derivação da equação para as intensidades de transições não será feita aqui, onde apenas assume-se e aplica-se sua forma final. Para maior detalhamento ver referências 38-40.

A intensidade de uma absorção 4f-4f via dipolo-elétrico expressa como força de oscilador é

$$f_{ED} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{\nu}{2J+1} \chi(n) \sum_{t=2,4,6} \Omega_t U^t \quad (9)$$

onde m_e é a massa do elétron (dada em g), h é a constante de Planck (dada em erg•s), ν é a frequência da transição (em s⁻¹), J é o momento angular total do estado inicial, n é o índice de refração do meio, $\chi(n)$ é o fator de correção local para o campo externo, $U^t = |\langle 1|U^{(t)}|2\rangle|^2$ são os elementos de matriz reduzidos para o acoplamento intermediário e Ω_t são os parâmetros de Judd-Ofelt (dados em cm²). São esses três parâmetros (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) que uma vez definidos permitem o cálculo de várias quantidades de interesse. Os elementos de matriz U^t são integrais do operador de momento de dipolo entre as funções de onda dos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$.³⁸

Devido à blindagem sofrida pela camada 4f os valores dos elementos de matrizes pouco dependem da rede, de modo que valores não necessitam ser calculados e encontram-se tabelados. Os valores utilizados nesse trabalho foram tirados da referência 41. Ainda, como será visto no espectro de absorção, muitos estados excitados possuem energias muito próximas, de modo que as transições se sobrepõem. Neste caso as transições são consideradas como sendo uma e seus elementos de matriz são somados.

Forças de oscilador são quantidades adimensionais definidas como a razão entre a taxa de emissão ou absorção de um átomo e a taxa de emissão ou absorção de oscilador de um elétron clássico de mesma frequência. Para as transições 4f-4f os valores de f_{ED} variam de 10^{-5} a 10^{-7} . A força de oscilador está relacionada a muitos outros parâmetros que descrevem transições atômicas.⁴² Entre eles está a taxa de emissão (ou decaimento) espontânea, dada por

$$W_{ED}^{rad} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \frac{\nu^3}{2J+1} n^2 \chi(n) e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t U^t \quad (10)$$

em que c é a velocidade da luz (em cm/s), e é a carga do elétron (em statC) e agora J se refere ao momento angular total do nível emissor. A taxa de emissão tem unidade s^{-1} .

O íon neodímio, principal objeto de estudo deste trabalho, não apresenta transições com contribuição de dipolo magnético.⁴³ Portanto, o índice ED será descartado nas próximas equações aqui apresentadas, ficando implícito que todas as transições consideradas ocorrem via mecanismos de dipolo-elétrico.

Com a taxa de emissão para uma certa transição, é possível se determinar a taxa de emissão total de um dado estado

$$W_{total}^{rad} = \sum_i W_i^{rad} \quad (11)$$

em que a soma se dá por todos os estados com energia menor que o emissor. A contribuição relativa da emissão para o estado i de menor energia é chamada razão de ramificação e é simplesmente

$$\beta_i = \frac{W_i^{rad}}{W_{total}^{rad}} \quad (12)$$

Por fim, o tempo de vida radiativo é dado pelo inverso da taxa de emissão total

$$\tau_{rad} = \frac{1}{W_{total}^{rad}} \quad (13)$$

Este tempo de vida reflete apenas o efeito de transições radiativas. Efeitos como relaxação multifônon ou outras perdas de energia não são contabilizados, de modo que o tempo de vida radiativo é sempre maior do que o tempo de vida medido experimentalmente, pois este último engloba todos os efeitos que diminuem a população do nível emissor.

Os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt tendem a refletir algumas características do ambiente químico ao redor do íon terra-rara. O parâmetro Ω_2 aumenta com o aumento do grau de covalência das ligações químicas do íon. Vidros óxidos apresentam valores de Ω_2 maiores do que vidros fluoretos, por exemplo.⁴⁰ O parâmetro Ω_6 , por sua vez, tende a decrescer com o aumento da rigidez da matriz, que é inversamente proporcional à amplitude vibracional relativa à ligação do íon terra-rara.⁴⁴ A análise realizada na seção 4.4 revela a importância dos três parâmetros na técnica da razão de intensidade de fluorescência e portanto a compreensão do significado dos parâmetros pode facilitar a procura por matrizes que maximizem o efeito da temperatura nas emissões.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Vidros Fluorofosfatos

Os vidros objetos de estudo deste trabalho foram produzidos como parte de um trabalho de doutorado realizado no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF, tendo sido amplamente caracterizados do ponto de vista estrutural e espectroscópicos.⁴⁵ Nesta seção algumas informações e resultados, relevantes ao presente trabalho, são apresentados.

Vidros fluorofosfatos dopados com os íons terras-raras neodímio e itérbio, de composição $25\text{BaF}_2 - 25\text{SrF}_2 - 10\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - 20\text{AlF}_3 - (20-x-z)\text{YF}_3 : x\text{NdF}_3 - z\text{YbF}_3$, com $x = 0.25, 1, 2, 3, 4, 5$ e $8 \text{ mol\%}$ e $z = 0, 1, 3$ e $5 \text{ mol\%}$, foram preparados em cadinhos de platina pela técnica de fusão e resfriamento rápido. Uma mistura homogênea dos reagentes foi fundida em 1100°C por 5 minutos, vertida e resfriada em moldes de metal à temperatura ambiente e por fim tratada termicamente por 8 horas a 400°C . Todos os reagentes precursores foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. As amostras são exibidas nas figuras 4 e 5.

A composição foi escolhida⁴⁶ com o objetivo de conciliar as características desejáveis de vidros fluoretos e fosfatos. Quando dopados com terras raras, os primeiros apresentam altas intensidades de emissão por estes íons devido à baixa energia de fônons da matriz, que minimiza perdas não-radiativas por decaimento multifônon. Já os vidros fosfatos apresentam boa estabilidade química e mecânica por conta de seu alto grau de covalência, porém possuem mais altas energias de fônon. Ainda assim são reconhecidos como bons meios ativos para lasers. Assim, além de a adição de fosfato à matriz fluoreto aumentar drasticamente a capacidade de formação vítrea, as características mais favoráveis de ambas as classes de vidros podem ser combinadas para se obter meios laser ativos ainda mais eficientes que os fosfatos.⁴⁷

Figura 4 - Vidros fluorofosfatos dopados com neodímio
Fonte: Elaborada pelo autor

As amostras estudadas apresentam excelente qualidade óptica e tiveram suas faces polidas de modo a estarem paralelas. Os vidros têm coloração roxa devido às absorções do íon Nd^{3+} . Os espectros de absorção (apresentados no próximo capítulo, figura 9) mostram que as bandas mais intensas de absorção na região espectral do visível encontram-se entre 500 e 600 nm, de modo que o vidro absorve as componentes verde e amarela da luz. As amostras co-dopadas apresentam a mesma coloração, já que a única banda de absorção do itérbio encontra-se no infravermelho.

Figura 5 - Vidros fluorofosfatos co-dopados com neodímio e itérbio
Fonte: Elaborada pelo autor

A densidade teórica dos vidros ($\sim 4 \text{ g/cm}^3$) foi calculada a partir de sua composição, considerando-se as proporções e densidades de cada reagente. O índice de refração medido no visível foi de 1,537 e a temperatura de transição vítrea encontrada foi $471 \text{ }^\circ\text{C}$.⁴⁶ A T_g indica o limite de utilização do vidro enquanto sensor de temperatura, sendo a temperatura limite ainda inferior à T_g .

Informações obtidas através das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear e Ressonância Paramagnética Eletrônica indicam⁴⁸ que o ambiente do íon terra-raras nesses vidros é um misto fosfato/fluoreto com preferência pela ligação com o fluoreto. O espectro Raman permite identificar as bandas de vibrações das unidades fluoreto (500 e 570 cm^{-1}) e vibrações de unidades fosfato (1000 e 1080 cm^{-1}).⁴⁶ O conhecimento das energias de fônon é relevante pois estas possuem um papel importante nas taxas de transferência de energia entre íons (seção 4.3).

Nas amostras co-dopadas a quantidade de neodímio foi fixada em 2 mol% enquanto a quantidade de itérbio foi variada com o objetivo de se analisar como a emissão deste último varia com a temperatura.

No restante deste texto as amostras dopadas apenas com Nd^{3+} e as co-dopadas são rotuladas xNd e 2Nd_xYb, respectivamente, onde x pode ser substituído pela dopagem (em mol%) ou, se não substituído, faz-se menção ao conjunto.

3.2 Técnicas Espectroscópicas e Equipamentos

Os espectros de absorção dos vidros foram medidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050, no intervalo de 250 a 1100 nm. Nessa região se encontram bandas referentes às transições eletrônicas 4f-4f dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} . Todas as bandas são provenientes dos estados fundamentais já que os primeiros estados excitados possuem energias muito altas para serem populados à temperatura ambiente.

Para um dado comprimento de onda λ , o equipamento mede a intensidade da luz na presença e na ausência da amostra, tomando então a razão entre a primeira e a segunda e fornecendo o valor em porcentagem:

$$\%T(\lambda) = 100 \cdot \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (14)$$

onde %T é a transmitância, I é intensidade detectada após a luz cruzar a amostra e I_0 é a intensidade da luz incidente, isto é, intensidade detectada na ausência da amostra. Alternativamente, a absorbância pode ser medida. Ela é comumente definida como abaixo, onde também é mostrada sua relação com a transmitância.

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \rightarrow A(\lambda) = 2 - \log_{10} \%T(\lambda) \quad (15)$$

A absorbância, portanto, é adimensional.

Mesmo ignorando efeitos como espalhamento e reflexão da luz na superfície da amostra (minimizados pelo polimento), a absorbância pode não ser ideal para quantificação de intensidade de transições, já que ela depende do tamanho físico da amostra. O coeficiente de absorção α leva em conta o caminho óptico percorrido na amostra. Este coeficiente é definido⁴² como a taxa de diminuição da intensidade da luz com a distância percorrida dentro do material, normalizada pela própria intensidade da luz, como abaixo.

$$\frac{1}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} = -\alpha(\lambda) \quad (16)$$

onde o sinal negativo faz com que o coeficiente tenha valor positivo. Rearranjando a equação, integrando por toda a largura l da amostra (dada em cm) e substituindo a razão de intensidades pela absorbância chega-se a

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{l} \cdot \ln 10 \quad (17)$$

Os valores de coeficiente de absorção para os terras raras variam de 10^{-1} a 10^1 cm^{-1} , a depender da concentração do íon.

As medidas de emissão foram realizadas em um espectrofluorímetro Horiba Fluorolog FL-1050 equipado com lâmpadas de Xe contínua e pulsada. Para a região espectral do infravermelho com comprimentos de onda acima de 1000 nm dois detectores foram utilizados: i) Symphony II CCD resfriado à temperatura do nitrogênio líquido; ii) fotomultiplicadora Hamamatsu, utilizada nas medidas de tempo de vida.

Para as medidas em função da temperatura e, portanto, parte do sistema de sensoriamento proposto, um espectrômetro portátil da Oceans Optics Flame com intervalo de detecção entre 340 e 1020 nm foi empregado. Os espectros obtidos foram corrigidos pela resposta do detector e processados em tempo real pelo software desenvolvido em LabView descrito na seção seguinte.

Dois cabos de fibra óptica da Ocean Optics modelos QP-1000-2-VIS-NIR e QP-600-1-UV-VIS foram utilizados para coletar tanto a excitação quanto as emissões. Uma placa aquecedora Corning modelo PC-420D foi empregada como sistema de aquecimento. Os vidros foram posicionados em um porta amostra anodizado de alumínio com conectores para os cabos de fibra óptica de excitação e detecção, construído em um trabalho prévio no LEMAF.⁴⁹ O porta amostra, acomodado à superfície da placa, teve sua temperatura monitorada por um

termopar, de maneira que a temperatura medida fosse a da amostra e não a temperatura estabelecida na placa.

Figura 6 - Sistema de medidas em função da temperatura contendo placa aquecedora, fibras ópticas, porta amostra, espectrômetro e computador

Fonte: Elaborada pelo autor

Em amostras co-dopadas, os processos de transferência de energia entre os íons podem ser estudados via medidas de tempo de vida. Estas analisam como a intensidade de uma determinada emissão decresce com o tempo. Esse decréscimo decorre da diminuição da população do nível emissor já que durante a emissão o íon muda para um estado de menor energia. Além disso, o íon também pode perder energia ao excitar modos vibracionais da rede de átomos em sua vizinhança ou transferir energia para outros íons, da mesma espécie ou não (relaxação cruzada e migração de energia). O tempo de vida (τ) de um certo estado é então inversamente proporcional às taxas de relaxação radiativa (W^{rad}) e não-radiativa (W^{nrad}) deste estado

$$\tau = \frac{1}{W^{rad} + W^{nrad}} \quad (18)$$

O capítulo anterior apresenta a teoria que permite o cálculo de W^{rad} para os íons terras-raras. A taxa de relaxação não-radiativa pode ser inferida ao se comparar os tempos de vida experimental e radiativo, este último definido como $1/W^{rad}$.

Como dito, com a introdução uma outra espécie iônica, um novo processo de decréscimo de população do nível emissor pode surgir devido à transferência de energia entre os íons, de modo que o tempo de vida agora é dado por

$$\tau = \frac{1}{W^{rad} + W^{nrad} + W^{transf}} \quad (19)$$

A eficiência de transferência de energia, definida como a razão de W^{transf} sobre o total, é calculada por

$$\eta = \frac{W^{transf}}{W^{rad} + W^{nrad} + W^{transf}} = 1 - \frac{\tau_{CO}}{\tau_{SINGLE}} \quad (20)$$

em que τ_{SINGLE} refere-se à equação 18 e τ_{CO} à equação 19.

A transferência de energia entre íons se dá de forma ressonante caso os estados excitados possuam bandas de energia que se sobrepõem, ou com a assistência de fônons, caso haja uma pequena diferença de energia. A taxa dessa transferência é proporcional à sobreposição das bandas de emissão do íon doador e de absorção do íon receptor. Apesar dos cálculos exatos envolverem as seções de choque de emissão e absorção, ainda é possível usar os espectros normalizados de emissão e absorção na determinação da taxa de transferência relativa entre as várias energias de fônon. Para o caso de transferência ressonante a equação é

$$W^{transf}(E_f = 0) \propto \int \frac{I_{emis}(E) I_{abs}(E) dE}{E^2} \quad (21)$$

onde E são as energias (dadas aqui em cm^{-1}) no intervalo de integração que engloba as duas bandas e E_f é a energia do fônon mediador da transferência. Para transferências de energia não-ressonantes a energia dos fônons deve ser levada em conta, assim como sua densidade.⁵⁰ Neste segundo caso o espectro de emissão é transladado para menores energias

$$W^{transf}(E_f) \propto \frac{1}{1 - e^{-E_f/k_B T}} \int \frac{I_{emis}(E - E_f) I_{abs}(E) dE}{E^2} \quad (22)$$

onde é assumido o envolvimento de apenas um fônon.

A partir das taxas de transferência de energia relativas e o espectro Raman do vidro é possível inferir quais modos de vibração são os mediadores na transferência de energia entre os íons dopantes.

3.3 LabView

O software LabView⁵¹ foi utilizado para desenvolvimento de um sistema computacional que se comunica com o espectrômetro Ocean Optics, alterando parâmetros das medidas a serem realizadas e recebendo os dados dessas medidas. A escolha deste software se deu pelo fato da Ocean Optics fornecer um driver⁵² para

o controle de seus espectrômetros que é compatível com o LabView. Além disso, o software propicia vários métodos e funções matemáticas já implementados, que juntamente com sua programação gráfica faz com que o desenvolvimento de programas seja rápido.

O sistema desenvolvido é uma máquina de estados que realiza transições tanto em resposta a comandos externos (*inputs*) quanto automaticamente, a depender do estado anterior. Parâmetros como intervalos e tempo de integração, número de médias e tempo entre medidas consecutivas são definidos como variáveis globais, por serem alterados poucas vezes. Por outro lado, os vetores que guardam o último espectro coletado ou as razões e temperaturas calculadas aparecem como entradas da estrutura de repetição principal do programa.

A função principal do sistema é receber a medida do espectrômetro, retirar sua linha de base (caso houver), integrar as bandas definidas previamente e calcular a razão entre essas integrais. Essa razão pode tanto ser incluída em um conjunto com outras razões a fim de criar uma curva de calibração 'razão x temperatura' quanto ser aplicada à equação FIR invertida para se obter a temperatura.

Outras funcionalidades implementadas são:

- Coleta e subtração de um espectro de fundo;
- Possibilidade de medida única ou contínua;
- Gravação de dados em um arquivo de texto;
- Ajuste das razões em função da temperatura;
- Entrada de uma curva de calibração obtida previa ou externamente;
- Adição ou remoção manual de pontos da curva de calibração.

Uma vez que a curva de calibração esteja determinada, o sistema é capaz de monitorar a temperatura por tempo indefinido. Medidas ininterruptas de duração de horas foram feitas em repetidas ocasiões e o programa não apresentou nenhuma falha.

Outro programa desenvolvido no LabView, mas não integrado ao principal, realiza uma deconvolução das bandas de emissão. O programa faz uso da função já implementada de ajuste de curva não-linear e reproduz cada banda de emissão como uma soma de gaussianas. Com isso é possível quantificar a diminuição de certa região do espectro de emissão do Yb^{3+} ou então mostrar que a deconvolução (figura 7) não altera significativamente o valor da razão calculada através de uma

simples integração da área sob a banda. Como visto a seguir, a diferença da razão calculada pelos dois métodos não chega a 1,5%. Logo, o segundo método (integração) é implementado devido a sua simplicidade.

Figura 7 – Espectro de emissão (em vermelho) e curva ajustada por gaussianas (em branco)
Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 1 - Comparação entre as razões calculadas via decomposição em gaussianas ou integração de uma área pré-determinada

	$R = I_{800}/I_{870}$	$R = I_{750}/I_{870}$
Decomposição em Gaussianas	0,6473	0,1056
Integração entre dois comprimentos de onda	0,6379	0,1047
% erro ($\Delta R/R_{\text{gaussianas}}$)	1,44%	0,8%

Fonte: Elaborada pelo autor

3.4 Python

Métodos e cálculos não relacionados diretamente à técnica FIR ou medição da temperatura foram implementados em programas escritos na linguagem Python, escolhida por sua simplicidade, conhecimento prévio do estudante e disponibilidade de bibliotecas com vários métodos matemáticos já implementados. Os programas desenvolvidos realizam os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt que são empregados, na seção 4.4, na tentativa de previsão da equação de calibração do sensor.

Linhas de base estão presentes em variadas medidas espectroscópicas. Nas medidas de absorção, exibidas na seção 4.1, a presença dessas linhas pode estar ligada a opacidade intrínseca da matriz vítrea ou a reflexão na superfície do vidro. A eliminação da linha de base é essencial para se quantificar a absorção do íon dopante. Neste trabalho o cálculo da absorção de cada transição é central na determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt, que, por sua vez, permitem o cálculo de variadas grandezas físicas e tem um papel importante na análise feita na seção 4.4.

3.4.1 Remoção de linha de base

A fim de sistematizar e acelerar o processo de remoção da linha de base, um ajuste da mesma é realizado e posteriormente subtraído, de modo que apenas as bandas mantenham-se no espectro. Essas bandas são detectadas e removidas do espectro original, como visto na figura 8b. Os pontos restantes são então ajustados por um polinômio de grau pré-definido. Vários polinômios foram testados e, para os espectros do neodímio, os de grau 10 apresentaram melhores resultados. Na sequência, o polinômio é calculado em todo o intervalo de comprimento de onda da medida e, finalmente, subtraído do espectro original. O ajuste da linha de base e os espectros original e final podem ser vistos abaixo.

Figura 8 – Etapas do processo de remoção da linha de base: a) espectro original; b) ajuste da linha de base; c) espectro com a linha de base removida

Fonte: Elaborada pelo autor

3.4.2 Determinação dos Parâmetros de Judd-Ofelt

Nas equações das forças de oscilador apresentadas aparecem as frequências das transições. Como as medidas de absorção são realizadas em unidades de

comprimento de onda, é necessário que o programa faça a conversão entre as duas unidades, seguindo a equação abaixo

$$\nu = \frac{c \cdot 10^9}{\lambda} \quad (23)$$

onde a velocidade da luz c é dada em m/s, o comprimento de onda λ em nm e a frequência ν em s^{-1} . Todas as transições envolvidas nesse trabalho se encontram na região UV-VIS-NIR, com frequências da ordem de $10^{14} s^{-1}$.

Com as áreas das bandas de absorção e a concentração de íons previamente calculadas, as forças de oscilador experimentais (dadas pela equação a seguir⁴³) são determinadas e armazenadas em uma matriz 10x1.

$$f_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (24)$$

Com exceção dos parâmetros de Judd-Ofelt, todos os termos da equação para as forças de oscilador calculadas são conhecidos. Esses termos são reunidos em um único, aqui nomeado φ_t , de modo que $f_{calc} = \sum_t \varphi_t \Omega_t$.

$$\varphi_t = \frac{8\pi^2 m_e}{3h(2J+1)} \chi(n) \nu U^t \quad (25)$$

O programa cria então uma matriz 10x3 que armazena todos os valores de φ_t , onde cada linha da matriz contém dados de uma transição.

A função *linalg.lstsq*⁵³ da biblioteca *NumPy* se utiliza das duas matrizes criadas e, através do método dos mínimos quadrados⁵⁴, calcula a matriz 3x1 que minimiza a diferença entre os termos esquerdo e central da equação 26 abaixo. Os itens da matriz 3x1 são os parâmetros de Judd-Ofelt e o resultado da multiplicação ao centro é uma matriz 10x1 com as forças de oscilador calculadas. Na equação abaixo os índices superiores indicam a transição a que cada termo se refere.

$$\begin{bmatrix} f_{exp}^1 \\ \vdots \\ f_{exp}^{10} \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} \varphi_2^1 & \varphi_4^1 & \varphi_6^1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_2^{10} & \varphi_4^{10} & \varphi_6^{10} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Omega_2 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} f_{calc}^1 \\ \vdots \\ f_{calc}^{10} \end{bmatrix} \quad (26)$$

Geralmente a diferença absoluta entre as forças de oscilador ($f_{exp} - f_{calc}$) é minimizada. Adicionalmente, este trabalho empregou também a razão entre as mesmas (f_{calc}/f_{exp}), de modo que a quantidade minimizada seja

$$\sqrt{\frac{1}{M-3} \sum_i \left(1 - \frac{f_{calc}^i}{f_{exp}^i}\right)^2} \quad (27)$$

onde M é o número de valores experimentais (10, neste trabalho) e 3 indica o número de parâmetros a serem determinados (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6). O método relativo dá a mesma importância a todas as transições, enquanto que o método absoluto tende a priorizar as transições mais intensas. Por outro lado, o método relativo é afetado por transições muito fracas que não permitem uma determinação muito acurada de sua área. O método ideal envolveria a introdução de erros relacionados à medida de cada uma das bandas.⁵⁵

A aplicação de dois métodos diferentes não resultou em diferenças significativas nos parâmetros calculados. Portanto, os parâmetros aqui reportados foram obtidos através do método relativo.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização óptica

A figura 9 a seguir apresenta os espectros de absorção, à temperatura ambiente, de quatro amostras com diferentes concentrações de neodímio. Espectros muito similares de outras três amostras também foram medidos mas são omitidos da figura a fim de facilitar a visualização. A única alteração realizada nestes espectros foi a conversão dos valores do eixo Y de absorbância para coeficiente de absorção, seguindo a lei de Lambert-Beer (equação 17).

Figura 9 - Coeficiente de absorção de amostras dopadas com diferentes concentrações de neodímio
Fonte: Elaborada pelo autor

Além da banda de absorção do vidro no ultravioleta, que se inicia em torno de 350 nm, uma linha de base está presente em todos os espectros e seu valor cresce com a concentração de neodímio. A exclusão da linha de base permite a comparação, entre as amostras, das áreas das bandas de absorção, que devem aumentar linearmente com o número de íons Nd^{3+} . Os espectros com suas linhas de base subtraídas são exibidos na figura 10 juntamente com as respectivas áreas totais integradas. O ajuste linear demonstra que as áreas sob os espectros realmente crescem linearmente com a concentração de íons.

Figura 10 - Coeficiente de absorção com linha de base subtraída e áreas integradas para todas as amostras estudadas

Fonte: Elaborada pelo autor

Até onze transições podem ser observadas nos espectros de absorção das amostras com maior concentração de neodímio. A escala superior do eixo X da figura 9 é calculada a partir da escala inferior através da fórmula

$$E = \frac{10^7}{\lambda} \quad (28)$$

que relaciona comprimento de onda (λ , em nm) e energia (E , em cm^{-1}).

Todas as transições (listadas na tabela a seguir) ocorrem entre estados da configuração 4f do íon Nd^{3+} e são provenientes do estado fundamental $^4I_{9/2}$. Os estados finais são especificados de acordo com o reportado por W.T. Carnall et. al.⁴¹ para Nd^{3+} na matriz LaCl_3 .

Alguns desses estados finais são aglomerados pois possuem energias muito próximas e, portanto, as transições a partir do estado fundamental se sobrepõem. Assim, são considerados como um estado só de modo que a deconvolução da banda não seja necessária.

Uma dessas bandas que engloba várias transições está situada na região do verde, em torno de 520 nm. É através dessa banda que o sistema é excitado por um power LED verde. A figura 11 exibe a sobreposição da emissão do LED utilizado com a referida banda de absorção. Essa escolha se deve a: i) as três bandas menos energéticas (situadas entre 700 e 900 nm) não são consideradas para

excitação do sistema pois as emissões envolvendo exatamente esses níveis são utilizadas na determinação da temperatura; ii) a banda em torno de 580 nm, por ser a mais intensa, indica que um LED na região do amarelo seria o ideal, porém power LEDs nesta região (com potências de até 5W) não são tão comuns, diferentemente dos power LEDs verdes. Um LED amarelo comum (de menor potência) foi testado como fonte de excitação, mas nenhuma emissão foi detectada.

Tabela 2 - Transições observadas no espectro de absorção e suas respectivas energias

Comprimento de onda (nm)	Energia (cm ⁻¹)	Transição: ⁴ I _{9/2} →
870	11500	⁴ F _{3/2}
800	12500	⁴ F _{5/2} , ² H _{9/2}
750	13300	⁴ F _{7/2} , ⁴ S _{3/2}
680	14700	⁴ F _{9/2}
625	16000	² H _{11/2}
580	17200	⁴ G _{5/2} , ² G _{7/2}
530 a 500	18900 a 20000	² K _{13/2} , ⁴ G _{7/2} , ⁴ G _{9/2}
480 a 455	20800 a 22000	² K _{15/2} , ² G _{9/2} , ² D _{3/2} , ² P _{3/2} , ⁴ G _{11/2}
430	23250	² P _{1/2} , ² D _{5/2}
350	28600	⁴ D _{1/2} , ⁴ D _{3/2} , ⁴ D _{5/2} , ² I _{11/2}
330	30300	² I _{13/2} , ⁴ D _{7/2} , ² L _{17/2}

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 11 - Comparação entre absorção do Nd³⁺ e emissão do LED. Foto do LED aceso inserida
Fonte: Elaborada pelo autor

Após excitação, o íon Nd^{3+} passa por uma série de relaxações não-radiativas por meio de transferência energia para modos vibracionais da rede, ou seja, através da criação de fônons. Essas relaxações só são possíveis pois as energias dos modos de vibração (energias de fônons) são próximas às diferenças de energia entre níveis subsequentes do Nd^{3+} . A tabela 2 mostra que os níveis do Nd^{3+} têm diferenças de energia entre 1000 e 1300 cm^{-1} , enquanto a matriz vítrea apresenta energias de fônons de até 1200 cm^{-1} .⁴⁶ Apesar de ser possível ocorrer relaxação criando-se mais de um fônons (relaxação multifônons), a probabilidade dessa transferência de energia do íon para a rede cai exponencialmente com o número de fônons criados.⁵⁶

Esse processo cessa quando a relaxação via criação de fônons se torna muito improvável, isto é, quando o *gap* de energia entre dois níveis subsequentes do centro emissor é muito maior do que as energias de fônons da rede. No caso do neodímio isso se dá quando o estado $^4\text{F}_{3/2}$ é atingido. Por isso esse estado recebe o nome de metaestável e apresenta um tempo de vida longo (comparado aos outros níveis do íon). O processo de relaxação não-radiativa ocorre num intervalo de tempo da ordem de nanossegundos⁵⁶ enquanto que os estados metaestáveis dos íons terras-raras apresentam tempos de vida que variam de dezenas de μs a unidades de ms .¹¹

Seguindo a excitação $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{K}_{13/2}, ^4\text{G}_{7/2}, ^4\text{G}_{9/2}$ (520 nm), o íon Nd^{3+} passa então por uma série de relaxações não-radiativas até se encontrar no nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$. As emissões detectadas, à temperatura ambiente, são, em sua maioria, provenientes desse nível e localizadas na região do infravermelho próximo. A figura 12 mostra os espectros de emissão das amostras com 0.25 e 3 mol% de concentração de neodímio, medidos no detector CCD Symphony. A banda situada em 870 nm é relativa à emissão $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. A partir dela e com a ajuda do artigo já citado⁴¹ as outras duas transições são identificadas. A transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ em 1050 nm é comumente utilizada para ação laser. Por sua vez, a emissão em 1800 nm (transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) não foi detectada para o sistema aqui estudado.

Os espectros exibidos na figura 13, medidos pelo espectrômetro Ocean Optics, apresentam uma outra faixa do infravermelho, mais próxima do visível (comprimentos de onda abaixo de 1000 nm). Os espectros são relativos à mesma amostra (0.25% Nd^{3+}) mas coletados em temperaturas diferentes, as quais estão

indicadas na figura. Além da emissão em 870 nm (ponto onde os espectros foram normalizados), outras duas bandas são detectadas (800 e 750 nm), ambas provenientes de transições já detectadas no espectro de absorção e reportadas na tabela 2.

Figura 12 – Emissões no infravermelho das amostras 0.25Nd e 3Nd
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 13 - Emissões da amostra 0.25Nd, em diferentes temperaturas, comprovando o fenômeno do acoplamento térmico entre os níveis
Fonte: Elaborada pelo autor

Com o aumento da temperatura, os estados logo acima do $^4F_{3/2}$ passam a ser populados devido à energia térmica $k_B T$ e suas emissões podem então ser detectadas. Logo, a medida em que a temperatura a qual o íon é submetido aumenta, as emissões a partir dos seus níveis de mais alta energia também aumentam, como já mencionado anteriormente. A figura 13 explicita esse fenômeno.

Tabela 3 - Transições observadas nos espectros de emissão e suas respectivas energias

Comprimento de onda (nm)	Energia (cm^{-1})	Transição
1320	7600	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$
1050	9500	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
870	11500	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
800	12500	$^4F_{5/2}, ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
750	13300	$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$

Fonte: Elaborada pelo autor

Com os dados das tabelas 2 e 3 vários níveis do Nd^{3+} são identificados. O diagrama parcial de níveis de energia da figura 14 contém os estados com energia até 20000 cm^{-1} , faixa em que a excitação do sistema ocorre. A seta verde para cima representa a excitação do LED e as outras setas apontando para baixo indicam as emissões observadas nas figuras 12 e 13. As setas onduladas representam relaxações não-radiativas. São utilizadas na determinação da temperatura pela técnica FIR as emissões em 870, 800 e 750 nm.

Figura 14 – Diagrama dos níveis do Nd^{3+} com energia menor do que 20000 cm^{-1} com as transições de interesse indicadas. Setas pontilhadas representam relaxações não-radiativas.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2 Razão da Intensidade de Fluorescência para amostras contendo apenas neodímio

A amostra com maior concentração de neodímio para a qual foi possível detectar sua emissão foi a 3Nd e, portanto, quatro amostras foram analisadas: 0.25Nd, 1Nd, 2Nd e 3Nd.

Com os estados do neodímio devidamente identificados, a razão a ser computada e a qual a FIR será aplicada é

$$R = \frac{{}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}}{{}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}} \quad (29)$$

ou, em termos das bandas de emissão integradas

$$R = \frac{I(800 \text{ nm})}{I(870 \text{ nm})} \quad (30)$$

Segundo a distribuição de Boltzmann (equação 1) a população esperada do nível superior é 1,2%, a 27 °C, e 7,7%, a 227 °C. Já o nível inferior (estado metaestável) apresenta as seguintes populações: 98,7%, a 27 °C, e 91,6% 227 °C. Portanto o crescimento esperado da emissão em 800 nm é de 540% enquanto que a diminuição da emissão em 870 nm é de 7%. A figura abaixo mostra os espectros de emissão das amostras 0.25Nd e 3Nd em temperaturas próximas às citadas.

Figura 15 – Espectros de emissão das amostras 0.25Nd e 3Nd em diferentes temperaturas, normalizados pelo pico em 870 nm na temperatura mais baixa

Fonte: Elaborada pelo autor

O aumento da intensidade de emissão em 800 nm é de 530% para a amostra 0.25Nd e de 400% para a amostra 3 Nd, enquanto que a diminuição da emissão em 870 nm é de 14% e de 36% para as amostras 0.25Nd e 3Nd, respectivamente. A

discrepância entre os valores para cada uma das amostras se deve a três fatores: i) REABSORÇÃO: a emissão para o estado fundamental tem uma maior chance de ser absorvida por outro íon em amostras mais concentradas. Afeta todas as emissões igualmente, já que as absorções variam linearmente com a quantidade de íons (figura 10); ii) RELAXAÇÃO CRUZADA: dado que o estado $^4I_{15/2}$ possui, aproximadamente, metade da energia do estado $^4F_{3/2}$, um íon que se encontra neste último pode transferir metade de sua energia para um íon vizinho que se encontre no estado fundamental de modo que ambos terminem no estado intermediário $^4I_{15/2}$. Portanto, o estado $^4F_{3/2}$ apresenta decréscimo de população sem emissão de radiação; iii) MIGRAÇÃO DE ENERGIA: um íon no estado excitado $^4F_{3/2}$ decai ao estado fundamental de forma não-radiativa, transferindo sua energia para um íon vizinho, que é levado ao estado $^4F_{3/2}$. Esse processo pode ser repetido até que, eventualmente, essa energia seja perdida para um defeito na rede (vacância ou interstício) e não haja emissão. Estes últimos dois fatores também afetam as emissões mais energéticas, já que os níveis superiores são populados termicamente a partir de $^4F_{3/2}$. Estes três efeitos são acentuados em sistemas com maior número de íons Nd^{3+} pois estes se encontram mais próximos um do outro, favorecendo a transferência de energia.

A figura a seguir comprova a reabsorção comparando a banda de absorção em 870 nm com a emissão das amostras. O pico da emissão em 3Nd é menor, relativamente ao ombro em 890 nm, do que em 0.25Nd, justamente na região onde há uma maior sobreposição entre emissão e absorção.

Figura 16 – Sobreposição entre as bandas de absorção e emissão das amostras 0.25Nd e 3Nd
Fonte: Elaborada pelo autor

A figura 17 exibe a mudança no espectro de emissão do sistema 0.25Nd. Apesar do espectro ter sido medido para várias temperaturas entre a temperatura ambiente (298 K) e 240 °C (513 K), apenas cinco espectros estão presentes na imagem a fim de facilitar sua visualização. Como o valor absoluto das emissões não é importante, mas sim a razão entre elas, os espectros foram normalizados pelo valor do pico em 870 nm da medida realizada à temperatura ambiente. As outras três amostras seguem a mesma tendência.

Figura 17 – Espectros de emissão da amostra 0.25Nd medidos em diferentes temperaturas
Fonte: Elaborada pelo autor

O efeito do aumento da temperatura no gradativo aumento da população dos níveis superiores e diminuição da população do nível inferior fica evidente, assim como as regiões que definem cada emissão. Portanto, o valor da razão definida pelas equações 29 e 30 é calculado integrando-se as áreas sob as bandas

$$R = \frac{\text{área } 775 \text{ a } 840 \text{ nm}}{\text{área } 840 \text{ a } 930 \text{ nm}} \quad (31)$$

O processo de calibração do sistema se dá através da medida da razão para várias temperaturas e subsequente ajuste dos parâmetros da equação FIR (equações 4 ou 7). Garante-se que todos os valores de R armazenados para a calibração estejam estabilizados até pelo menos a segunda casa decimal. Ambos os

softwares utilizados, Origin e LabView, chegam a curvas de calibração muito parecidas, com valores similares para os parâmetros. O Origin apresenta a vantagem de calcular também o desvio padrão e por isso seus resultados são utilizados aqui. Os valores das razões em função da temperatura e seus respectivos ajustes, para as quatro amostras, são apresentados a seguir.

Figura 18 – Curvas de ajuste da razão envolvendo a emissão em 800 nm para todas as amostras xNd
Fonte: Elaborada pelo autor

A constante aditiva foi excluída dos ajustes acima pois, além de não melhorar a qualidade da reprodução das razões, aumenta o desvio padrão dos outros parâmetros. Na figura 19 a seguir o ajuste das razões da amostra 1Nd é feito com e sem a adição da constante. As curvas são praticamente idênticas porém os erros relacionados aos parâmetros são mais altos (ver coluna *Standard Error*) para o ajuste com a constante.

Como já mencionado, a constante aditiva em FIR provém da sobreposição das emissões envolvidas na razão. As emissões do Nd^{3+} não apresentam praticamente nenhuma sobreposição, como visto na figura 17. Para outros íons terras raras utilizados em termometria por FIR, como o érbio, a sobreposição das bandas é maior e a constante aditiva pode ser indispensável.

Figura 19 – Ajuste da equação FIR com e sem constante aditiva (offset) para a amostra 1Nd
Fonte: Elaborada pelo autor

Com os parâmetros conhecidos e invertendo a equação da FIR, desconsiderando a constante B, a temperatura pode ser determinada a partir da equação

$$T = \frac{\Delta E}{k_B \ln\left(\frac{A}{R}\right)} \quad (32)$$

após o cálculo da razão de intensidade entre as bandas.

Com os desvios dos parâmetros de ajuste é possível calcular também a incerteza na determinação da temperatura através da propagação dos erros

$$\delta_T = \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial \Delta E} \delta_{\Delta E}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial A} \delta_A\right)^2} \quad (33)$$

em que os δ se referem às incertezas. Os valores dos parâmetros A e ΔE , suas incertezas e os intervalos de energia calculados a partir do espectro de emissão estão sumarizados abaixo.

Tabela 4 – Parâmetros de ajuste da equação FIR (com emissão 800 nm) para as amostras xNd

Amostra	ΔE calculado (cm^{-1})	ΔE ajuste (cm^{-1})	$\delta_{\Delta E}$	A	δ_A
0.25 Nd	1054	1041,3	2,9	11,53	0,1
1 Nd	1046	1029,7	6,6	8,96	0,2
2 Nd	1042	1037,2	3,3	8,90	0,1
3 Nd	1040	1071,6	4,1	10,22	0,1

Fonte: Elaborada pelo autor

Apesar de os intervalos de energia calculados pela emissão e os ajustados pela equação FIR apresentarem valores muito similares, não é possível detectar um padrão entre os parâmetros do ajuste. Já os ΔE calculados diminuem discretamente com a concentração de neodímio. Esta quantidade é obtida a partir das energias médias das transições, que por sua vez são calculadas pela equação 28 uma vez que os comprimentos de onda médios sejam determinados por

$$\bar{\lambda} = \frac{\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad (34)$$

em que os limites de integração são os mesmos determinados na equação 31.

A precisão da determinação da temperatura pode ser inferida pela análise da incerteza δ_T definida acima. O cálculo desta incerteza depende da razão de fluorescência medida, que para as amostras xNd varia de, aproximadamente, 0,1 a 0,7. Por ser dependente dos desvios padrões obtidos no ajuste, a incerteza na temperatura depende também da qualidade do referido ajuste. A amostra 1Nd apresenta $\delta_{\Delta E}$ e δ_A maiores que as demais amostras e, portanto, a incerteza na temperatura é maior para a mesma, como fica evidente na figura 20. A qualidade do ajuste de 1Nd é pior por ser aplicado a menos pontos. A figura 18 mostra que a razão foi calculada em doze temperaturas para o sistema 1Nd enquanto que para o sistema 0.25Nd foram analisadas vinte temperaturas.

Figura 20 - Incertezas na temperatura para as amostras xNd
Fonte: Elaborada pelo autor

Outra medida de precisão, mais frequentemente utilizada na literatura, é a sensibilidade relativa (equação 8), que independe do ajuste no caso onde não se faz uso da constante aditiva. Se na equação da FIR não há essa constante, a sensibilidade relativa depende apenas da temperatura e da diferença de energia entre os estados termicamente acoplados, característica intrínseca ao sistema:

$$S_R = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad (35)$$

Logo, há um balanço entre o intervalo de energia e a temperatura. Intervalos maiores, que resultariam em sensibilidades maiores, exigem uma temperatura mais alta para que o estado emissor superior seja populado. Porém, a sensibilidade cai quadraticamente com a temperatura, limitando assim o intervalo de aplicabilidade de um dado sistema.

As sensibilidades relativas para as amostras xNd são mostradas abaixo. São praticamente idênticas, uma vez que envolvem as mesmas transições, e apresentam, consequentemente, ΔE s praticamente idênticos. As diferenças vêm dos valores deste parâmetro obtidos a partir do ajuste.

Figura 21 - Sensibilidades relativas das amostras xNd para FIR utilizando-se a emissão em 800 nm
Fonte: Elaborada pelo autor

Para efeitos de comparação, a tabela 5 apresenta valores de sensibilidade relativa retirados de vários outros trabalhos. A sensibilidade alcançada para a matriz vítrea aqui estudada encontra-se entre as mais altas já obtidas.

Tabela 5 - Comparação das sensibilidades relativas entre diversos sistemas vítreos

Íon emissor	Sistema	ΔT	S_r^{max} (% K ⁻¹)	T _{max} (K)	Referência
Nd ³⁺	Fluorofosfato	280 a 520 K	1,96	280	Este trabalho
Nd ³⁺	Fosfato	300 a 850 K	1,8	300	32
Nd ³⁺	Telurito	293 a 673 K	1,16	293	33
Nd ³⁺	Borossilicato	333 a 573 K	0,3	333	34
Nd ³⁺	Fluoroindogalato	288 a 323 K	2,5	288	20
Nd ³⁺	Fluorotelurito	300 a 700 K	0,17	640	35
Er ³⁺	Germanato	300 a 600 K	1,0	300	57
Er ³⁺	Cálcio-Aluminato	150 a 762 K	1,59	645	58
Er ³⁺	Silicato	300 a 773 K	1,3	300	59
Tm ³⁺	Silicato	303 a 663 K	1,16	428	60
Tm ³⁺	Aluminossilicato	293 a 563 K	1,84	435	61

Fonte: Elaborada pelo autor

A emissão observada em torno de 750 nm pode ser utilizada como alternativa a emissão em 800 nm. Desta maneira a razão é definida como

$$R = \frac{{}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}}{{}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}} = \frac{I(750 \text{ nm})}{I(870 \text{ nm})} = \frac{\text{área}(720 \text{ a } 775 \text{ nm})}{\text{área}(840 \text{ a } 930 \text{ nm})} \quad (36)$$

Por se tratar de um intervalo de energia maior, os níveis superiores (⁴F_{7/2}, ⁴S_{3/2}) não são populados até pelo menos 60 °C (333 K). Ao se integrar as bandas de emissão em 750 nm, nenhum aumento substancial das intensidades das mesmas é detectado até essa faixa de temperatura, como mostrado na figura 22. A partir de 70 °C (343 K) o aumento é nítido, indicando a população do nível emissor.

Figura 22 - Áreas integradas da emissão em 750 nm das amostras 0.25Nd e 3Nd
Fonte: Elaborada pelo autor

Como anteriormente, os espectros são coletados a várias temperaturas, as razões de fluorescência são calculadas e a equação de ajuste é aplicada. Novamente a constante aditiva não é utilizada pois agora não há, definitivamente, sobreposição de bandas.

Figura 23 - Curvas de ajuste da razão envolvendo a emissão em 750 nm para todas as amostras
Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 6 - Parâmetros de ajuste da equação FIR (com emissão 750 nm) para as amostras xNd

Amostra	ΔE calculado (cm^{-1})	ΔE (ajuste) (cm^{-1})	$\delta_{\Delta E}$	A	δ_A
0.25 Nd	1980	1979,3	13,5	25,86	1,0
1 Nd	1986	1957,9	16,7	19,97	0,9
2 Nd	1960	1894,2	23,2	15,78	1,1
3 Nd	2000	1947,1	17,2	20,70	1,0

Fonte: Elaborada pelo autor

Os erros associados aos parâmetros ΔE e A são bem maiores do que os vistos anteriormente (tabela 4). Como os valores da razão a serem ajustados são menores, pequenas variações nos parâmetros não alteram tanto o valor da equação FIR e, portanto, os erros relativos a estes parâmetros são maiores. Isto indica que valores de razão de fluorescência mais altos são preferíveis por gerarem uma curva de ajuste mais precisa.

As sensibilidades relativas são mais altas, como esperado, já que a diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados é maior. Novamente, as curvas de sensibilidade quase não variam entre as amostras (figura 24).

Considerando-se ambas as razões de fluorescência, envolvendo tanto a emissão em 800 nm quanto em 750 nm, o sistema contendo menor concentração de neodímio (0,25%) apresentou melhores resultados, apesar das curvas de sensibilidade não indicarem uma dependência com a concentração. O melhor desempenho da amostra 0.25Nd se dá pelos seguintes fatores: i) valores da razão ligeiramente mais altos, facilitando o ajuste; ii) parâmetros com menor desvio padrão e, conseqüentemente, menor incerteza na determinação da temperatura; iii) maior valor absoluto das intensidades de emissão, facilitando a medida; iv) efeitos reduzidos de reabsorção e relaxação cruzada, livrando o sistema de processos de transferência de energia que fazem com que a população de cada nível discorde da esperada devido a efeitos puramente térmicos.

Figura 24 - Sensibilidades relativas das amostras xNd para FIR utilizando-se a emissão em 750 nm
Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 Razão da Intensidade de Fluorescência para amostras co-dopadas com neodímio e itérbio

O íon Yb^{3+} apresenta apenas dois estados, $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$, de maneira que apenas uma transição é possível. Essa transição pode ser vista por volta de 1000 nm no espectro de absorção das amostras co-dopadas da figura 25. Já a figura 26 apresenta os espectros de emissão após excitação do íon Nd^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 520 \text{ nm}$) juntamente a banda de absorção de uma amostra contendo 5% de Yb^{3+} (sem neodímio). Os espectros estão normalizados em 1000 nm a fim de explicitar o efeito da reabsorção nos espectros de emissão.

Figura 25 - Coeficientes de absorção das amostras 2Nd1Yb e 2Nd5Yb
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 26 – Banda de absorção do Yb^{3+} e emissões das amostras 2Nd x Yb normalizadas em 1000 nm
Fonte: Elaborada pelo autor

O pico próximo a 1050 nm é devido a emissão $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do neodímio e para a amostra 2Nd1Yb ainda é possível detectar a emissão em 870 nm. Toda a banda entre 930 e 1100 nm, com pico em 975 nm, representa a transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do itérbio, evidenciando a transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. O diagrama parcial de níveis de energia para os dois íons, contendo os possíveis processos de

transferência de energia, é mostrado abaixo. As setas tracejadas representam relaxações não-radiativas (caso da seta vertical) ou transferências de energia entre os íons (caso das setas horizontais). Por simplificação, vários estados do neodímio entre os níveis ${}^2K_{13/2}$, ${}^4G_{7/2}$, ${}^4G_{9/2}$ e ${}^4F_{7/2}$, ${}^4S_{3/2}$ são omitidos.

Os espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras co-dopadas são diferentes do conjunto de amostras dopadas apenas com Nd^{3+} . O detector do espectrômetro utilizado opera até 1020 nm, e assim toda a região menos energética da banda de emissão do Yb^{3+} não é detectada. Porém, como será visto, os efeitos da temperatura são mais acentuados no pico de emissão 975 nm. Este pico é proveniente da transição entre os sub-níveis Stark menos energéticos dos níveis do itérbio.⁶²

Figura 27 - Diagrama de energia dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} , com emissões, relaxações e transferências de energia de interesse indicadas. Estados do Nd^{3+} com energias entre 14000 e 20000 cm^{-1} são omitidos. Na figura inserida são mostradas as decomposições dos estados do Yb^{3+} em seus sub-níveis Stark.

Fonte: Elaborada pelo autor

As figuras 28 e 29 mostram como a emissão do Yb^{3+} cresce com o aumento de sua concentração, relativamente à emissão do Nd^{3+} . Isto se deve não só pelo maior número de íons presentes, mas também porque a transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ se torna mais eficiente a medida que mais íons Yb^{3+} são adicionados à rede. Através das medidas de decaimento da intensidade de luminescência no

tempo e da determinação dos tempos de vida de estado excitado foi possível calcular a eficiência usando-se a equação 20. A curva referente à amostra 2Nd foi ajustada por uma exponencial simples, enquanto que as demais foram ajustadas por um exponencial dupla pois em 1050 nm há emissão tanto do Nd^{3+} quanto do Yb^{3+} . Os valores medidos para os tempos de vida e os valores de eficiência de transferência de energia η estão na tabela 7, todos tomados a temperatura ambiente.

Figura 28 - Espectros de emissão, a várias temperaturas, das amostras 2Nd3Yb e 2Nd5Yb
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 29 - Espectros de emissão, a várias temperaturas, da amostra 2Nd1Yb
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 30 – Decaimentos de intensidade de luminescência com o tempo das amostras 2Nd_xYb e 2Nd
Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 7 - Tempos de vida das amostras 2Nd_xYb e 2Nd e eficiência de transferência de energia

Amostra	$\tau_{Nd}(\mu s)$	$\tau_{Yb}(ms)$	$\eta_{Nd \rightarrow Yb}$
2Nd	250	---	---
2Nd1Yb	86	1,17	0,656
2Nd3Yb	43	1,28	0,828
2Nd5Yb	40	1,46	0,84

Fonte: Elaborada pelo autor

A diferença de energia entre o nível metaestável do neodímio ($^4F_{3/2}$) e o estado excitado do ítrbio ($^2F_{5/2}$) é de aproximadamente 1000 cm^{-1} , mesma energia das bandas mais intensas do espectro Raman das amostras.⁴⁶ A transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ ocorre com a excitação de modos de vibração referentes às unidades PO_4 e PO_3 . O cálculo das taxas de transferência de energia descrito na seção 3.2 foi aplicado à amostra 2Nd1Yb usando as posições das bandas Raman detectadas e seus resultados, mostrados abaixo, demonstram que os fônons mais energéticos têm maior participação na transferência de energia. Apenas a banda de emissão em 870 nm foi considerada no cálculo.

Figura 31 - Taxas relativas de transferência de energia para a amostra 2Nd1Yb
Fonte: Elaborada pelo autor

Com o aumento substancial da intensidade de emissão do Yb^{3+} , a emissão do Nd^{3+} em 750 nm quase não é mais detectada e o ombro da emissão em 870 nm é sobreposto pela banda de emissão do itérbio. Devido a essa sobreposição, a técnica FIR, utilizando-se as emissões do Nd^{3+} , foi aplicada apenas à amostra 2Nd1Yb, como feito na seção 4.2.

A diferença de energia determinada pelo ajuste é consideravelmente diferente da diferença de energia real pois a co-dopagem provoca um novo processo de transferência de energia que contribui para o decréscimo da população do nível $^4\text{F}_{3/2}$ do neodímio, de modo que as populações dos estados não são mais descritas apenas pela distribuição de Boltzmann. Além disso, a banda em 870 nm não é completamente integrada pois há uma sobreposição desta com a emissão do Yb^{3+} por volta de 920 nm, novo limite de integração.

Figura 32 - Curvas de ajuste da razão de fluorescências para a amostra 2Nd1Yb
Fonte: Elaborada pelo autor

Novamente o ajuste com e sem a constante aditiva é testado e, pelos mesmos motivos discutidos anteriormente, o ajuste sem a constante é escolhido. Considerando-se o intervalo de energia obtido via ajuste sem constante aditiva, a sensibilidade relativa para a amostra 2Nd1Yb tem a forma $^{946.1}/k_B T^2$ e varia de $1,736\% \text{ K}^{-1}$ a $0,502\% \text{ K}^{-1}$ nas temperaturas de 280 e 520 K, respectivamente.

No caso das amostras co-dopadas, é mais interessante analisar a alteração na banda de emissão do itérbio. Como o pico de emissão 975 nm envolve o mais baixo sub-nível Stark do estado excitado $^2F_{5/2}$, o aumento da temperatura promove os íons Yb^{3+} aos sub-níveis de mais alta energia, diminuindo o pico e aumentando a banda mais energética entre 920 e 960 nm, efeito comprovado na figura 28. Estudos prévios já demonstraram que a taxa de transferência reversa de energia ($\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$) aumenta consideravelmente com a temperatura⁵⁰, o que também diminui a emissão em 975 nm. Sendo assim, uma nova FIR é proposta, envolvendo o pico de emissão do Yb^{3+} e a banda de emissão do Nd^{3+} em 800 nm.

$$R = \frac{{}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} (\text{Nd}^{3+})}{{}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2} (\text{Yb}^{3+})} = \frac{I(800 \text{ nm})}{I(975 \text{ nm})} \quad (37)$$

Enquanto a determinação da emissão em 800 nm é simples, como feito anteriormente, a banda de emissão do itérbio necessita de deconvolução. Com este objetivo, a região da emissão entre 840 e 1020 nm é decomposta em quatro gaussianas, duas para cada banda. Para o Yb^{3+} , uma gaussiana centrada em 975 nm e com grande amplitude é somada a outra centrada em 960 nm, aproximadamente, e com grande largura. A figura a seguir exibe a tela do LabView após uma deconvolução. O espectro original está em branco, o melhor ajuste encontrado está em vermelho e as demais cores representam as gaussianas da decomposição, com seus parâmetros à esquerda. Este processo de deconvolução é realizado para cada um dos espectros medidos. Os parâmetros são então utilizados na determinação das áreas das gaussianas e, finalmente, o software Origin é empregado nos cálculos das razões e no ajuste.

Figura 33 - Tela do LabView demonstrando a deconvolução em gaussianas das emissões da amostra 2Nd1Yb a temperatura ambiente

Fonte: Elaborada pelo autor

O processo pode ser simplificado caso o valor do pico em 975 nm tenha o mesmo comportamento de toda a banda em 975 nm quando a temperatura é variada. Ou seja, caso o comportamento do pico represente o comportamento de toda a banda. A figura abaixo mostra como varia a razão pico/área para a banda 975 nm do itérbio após ambas serem normalizadas por seus valores a temperatura ambiente. O valor ideal é 1, para todas as temperaturas. A amostra contendo mais itérbio claramente não permite a substituição da área integrada pelo valor do pico na

equação 37. Já as outras, 2Nd1Yb e 2Nd3Yb, exibem, no máximo, 8% de discrepância entre o valor do pico e da área, dispensando assim a deconvolução da banda do Yb^{3+} .

Figura 34 - Razão entre altura do pico e área da banda em 975 nm das três amostras 2Nd_xYb
Fonte: Elaborada pelo autor

Como as razões medidas não envolvem dois níveis do mesmo íon, o acoplamento térmico entre os níveis, que é a base da FIR, não tem validade neste caso. A nova equação escolhida para o ajuste das razões representa apenas um crescimento exponencial genérico, com objetivo de quantificar, através de seus parâmetros, o efeito da temperatura na variação da razão. Não há aqui a tentativa de inferir um sentido físico para os parâmetros da nova equação, definida como

$$R = y_0 + A_1 e^{T/t_1} \quad (38)$$

As razões e as curvas dos ajustes são exibidos abaixo, com a indicação de como o valor da emissão em 975 nm é tratado (banda ou pico). Na sequência uma tabela sumariza os valores dos ajustes.

Figura 35 – Razões entre as emissões do Nd³⁺ e do Yb³⁺ e seus respectivos ajustes para as amostras 2Nd_xYb

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 8 – Parâmetros obtidos dos ajustes das razões entre emissões do Nd³⁺ e do Yb³⁺

Amostra	y ₀	A ₁	t ₁
2Nd1Yb	-6,62	1,05	129,3
2Nd3Yb	-1,02	0,15	112,1
2Nd5Yb	-0,03	0,03	125,5

Fonte: Elaborada pelo autor

A partir da definição da sensibilidade relativa (equação 8), a sensibilidade relacionada à equação 38 é dada por

$$S_r = \frac{1/t_1}{1 + \frac{y_0}{A_1} e^{-T/t_1}} \quad (39)$$

A figura 36 indica que o uso da emissão do itérbio na FIR resulta em uma alta sensibilidade, pelo menos até temperaturas em torno de 70 °C (340 K). A amostra 2Nd1Yb permite o uso de até três razões para determinação da temperatura: 800 nm/870 nm, 800 nm /975 nm e até 750 nm/870 nm, esta última não analisada neste trabalho.

Figura 36 - Sensibilidades relativas das amostras 2Nd_xYb
Fonte: Elaborada pelo autor

4.4 Previsão da equação FIR para amostras dopadas com neodímio por Judd-Ofelt

Até o momento o pré-fator A presente na equação da FIR foi considerado como sendo apenas um parâmetro, mas como mostrado na equação 3 esse termo engloba várias grandezas. No passo entre as equações 3 e 4, A é definido como

$$A = \frac{c_{800}(\nu) g_{800} h\nu_{800} \beta_{800} W_{800}^{rad}}{c_{870}(\nu) g_{870} h\nu_{870} \beta_{870} W_{870}^{rad}} \quad (40)$$

em que os subscritos indicam a banda de emissão a que o termo se refere e já foram substituídos pelas emissões do Nd³⁺, $c(\nu)$ é a resposta do detector, g é a degenerescência do nível, $h\nu$ é a energia do fóton emitido, β é a razão de ramificação e W^{rad} é taxa de emissão radiativa.

A teoria de Judd-Ofelt, descrita brevemente no capítulo 2, permite o cálculo das razões de ramificação e das taxas de emissão radiativa e, portanto, a determinação do pré-fator A.⁶³ Como o intervalo de energia pode ser obtido de um espectro de absorção ou emissão, é possível calcular, a princípio, toda a equação

FIR sem a necessidade de uma calibração. Essa forma de predição da equação FIR é poucas vezes utilizada.^{35,63}

Levando-se em conta o índice de refração medido de aproximadamente 1,54,⁴⁶ concentrações de íons calculadas a partir das composições dos vidros e os espectros de absorção apresentados na figura 10, as forças de oscilador experimentais são obtidas. Os elementos de matriz utilizados são os mesmos reportados por W.T. Carnall et. al.⁴¹ Com todas essas informações o programa escrito em Python calcula os parâmetros de Judd-Ofelt para cada uma das quatro amostras xNd. Os resultados estão reunidos na tabela abaixo.

Tabela 9 - Parâmetros de Judd-Ofelt das amostras xNd			
Amostra	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$
0.25 Nd	2,95	3,40	3,91
1 Nd	2,93	3,56	5,01
2 Nd	2,84	3,74	4,80
3 Nd	2,54	3,82	4,96

Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores encontrados seguem a tendência esperada para vidros fluorofosfatos: $\Omega_2 < \Omega_4 < \Omega_6$ ⁶⁴

Com estes parâmetros várias quantidades podem ser calculadas, como mostrado na seção 2.2. A tabela a seguir apresenta alguns desses resultados para a amostra 1Nd, como as forças de oscilador experimentais e calculadas, taxas de emissão e razões de ramificação para as emissões do nível $^4F_{3/2}$. Estas duas últimas estão presentes na equação 40 que determina o pré-fator A.

Tabela 10 - Quantidades calculadas a partir dos parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 1Nd

Transição: $^4I_{9/2} \rightarrow$	$f_{\text{exp}} (10^{-6})$	$f_{\text{calc}} (10^{-6})$	$f_{\text{calc}}/f_{\text{exp}}$	Emissão $^4F_{3/2} \rightarrow$	λ (nm)	W^{rad} (s^{-1})	β (%)
$^4F_{3/2}$	2,38	1,86	0,78	$^4I_{9/2}$	870	940	38,5
$^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$	7,09	6,49	0,92	$^4I_{11/2}$	1050	1220	51
$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$	7,08	6,98	0,98	$^4I_{13/2}$	1330	260	10
$^4F_{9/2}$	0,50	0,54	1,08	$^4I_{15/2}$	1840	14	0,5
$^2H_{11/2}$	0,13	0,15	1,15	Emissão			
$^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	13,46	13,69	1,01	$^4F_{5/2} \rightarrow$			
$^2K_{13/2}, ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$	5,84	4,64	0,79	$^4I_{9/2}$	805	4000	66
$^2K_{15/2}, ^2G_{9/2}, ^2D_{3/2}, ^2P_{3/2}, ^4G_{11/2}$	1,48	1,09	0,74	$^4I_{11/2}$	940	630	11
$^2P_{1/2}, ^2D_{5/2}$	0,39	0,45	1,15	$^4I_{13/2}$	1160	1200	19
$^4D_{1/2}, ^4D_{3/2}, ^4D_{5/2}, ^2I_{11/2}$	8,31	9,02	1,08	$^4I_{15/2}$	1540	280	4

Fonte: Elaborada pelo autor

De maneira geral, as forças de oscilador calculadas reproduzem corretamente as experimentais. Três transições têm suas intensidades subestimadas por um valor entre 21 e 26% (transição $^4F_{3/2}$, transição $^2K_{13/2}$, $^4G_{7/2}$, $^4G_{9/2}$ e transição $^2K_{15/2}$, $^2G_{9/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2P_{3/2}$, $^4G_{11/2}$), porém estas porcentagens estão dentro do esperado para este tipo de procedimento.⁶⁵ Entre estas transições está $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, a emissão 870 nm envolvida no cálculo do pré-fator A. Seu valor é consideravelmente subestimado.

As razões entre as degenerescências e as taxas de emissão presentes na equação 40 podem ser unidas em um único termo da seguinte maneira

$$\frac{g_{800} W_{800}^{rad}}{g_{870} W_{870}^{rad}} = \frac{g_{^4F_{5/2}} W_{^4F_{5/2}}^{rad} + g_{^2H_{9/2}} W_{^2H_{9/2}}^{rad}}{g_{^4F_{3/2}} W_{^4F_{3/2}}^{rad}} \quad (41)$$

A razão entre os $c(\nu)$ é assumida como sendo 1, já que os espectros são corrigidos pela resposta do detector. Por sua vez, a razão entre as energias dos fótons é igual a razão entre os comprimentos de onda médios das emissões

$$\frac{h\nu_{800}}{h\nu_{870}} = \frac{hc/\bar{\lambda}_{800}}{hc/\bar{\lambda}_{870}} = \frac{\bar{\lambda}_{870}}{\bar{\lambda}_{800}} \quad (42)$$

Já β_{800}/β_{870} tem um valor constante de 1,71 pois as razões de ramificação não mudam entre as amostras. Para se calcular as taxas de ramificação, reportadas na tabela 10, são necessários os elementos de matriz que ligam estados excitados, encontrados na referência 66.

A tabela a seguir apresenta os valores do pré-fator A calculados pelo método apresentado e os compara com os resultados do ajuste.

Tabela 11 - Comparação entre parâmetros da FIR obtidos por métodos diferentes

Amostra	A (ajuste)	ΔE (ajuste)	A (Judd-Ofelt)	ΔE (emissão)
0.25 Nd	11,53	1041,3	6,73	1054
1 Nd	8,96	1029,7	7,31	1046
2 Nd	8,90	1037,2	6,98	1042
3 Nd	10,22	1071,6	6,93	1040

Fonte: Elaborada pelo autor

O cálculo do pré-fator A via Judd-Ofelt (denominado J.O. nos gráficos a seguir) não reproduz satisfatoriamente nenhum valor vindo dos ajustes da seção 4.2. Como visto na tabela 10, a intensidade da banda de emissão em 870 nm não é bem reproduzida pelos parâmetros encontrados e, por ela estar envolvida diretamente na FIR, uma discrepância entre ajuste e cálculo é esperada.

Através do espectro de emissão do neodímio da figura 12 calcula-se $\beta_{870} \approx 20\%$, valor abaixo do obtido via Judd-Ofelt. Porém, é sabido que a medida subestima a emissão em 870 nm, devido à curva de resposta do detector. Portanto, é razoável afirmar que o verdadeiro valor de β_{870} se encontra entre 0,2 e 0,385.

Figura 37 - Comparação entre as curvas FIR obtidas via ajuste e via parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras xNd

Fonte: Elaborada pelo autor

O cálculo de A é especialmente ruim no caso da amostra 0.25 Nd. Como as bandas de absorção desta amostra são menos intensas, é provável que o erro relacionado à determinação de suas áreas integradas seja maior, afetando a qualidade do ajuste dos parâmetros de Judd-Ofelt e, consequentemente, os valores de W^{rad} e β .

O valor de Ω_6 para a amostra 0.25 Nd é o único que destoa do resto do conjunto (tabela 9), sendo consideravelmente menor em relação aos das outras amostras. Entretanto, este é o parâmetro mais relevante na determinação da razão das intensidades de luminescência de 800 e 870 nm. Tomando-se apenas a razão entre as taxas de emissão:

$$R \propto \frac{W_{800}^{\text{rad}}}{W_{870}^{\text{rad}}} \propto \frac{0,0102 \cdot \Omega_2 + 0,2451 \cdot \Omega_4 + 0,5124 \cdot \Omega_6}{0,2293 \cdot \Omega_4 + 0,0549 \cdot \Omega_6} \quad (43)$$

Uma variação de Ω_2 afeta sensivelmente o valor de R por seu termo multiplicativo não ser muito alto. Já o parâmetro Ω_4 tem o mesmo efeito em ambas emissões, não afetando a razão. Por sua vez, o termo multiplicativo do parâmetro Ω_6 é 10 vezes maior para a emissão em 800 nm. Sendo assim, quanto maior Ω_6 maior o valor da razão. Como Ω_6 é menor para a amostra 0.25 Nd, a curva da razão para esta, calculada via Judd-Ofelt, tem valores menores.

Apesar da divergência entre os valores calculados para o pré-fator e os obtidos experimentalmente, as curvas das razões ainda se encontram próximas em valores absolutos. As razões calculadas via Judd-Ofelt são aproximadamente 25% menores do que as razões medidas, com exceção da amostra 0.25 Nd.

5 CONCLUSÃO

A viabilidade da utilização de vidros fluorofosfatos como sensores de temperatura foi constatada. As emissões do íon Nd^{3+} dopante no vidro respondem satisfatoriamente à variação de temperatura e possibilitam a determinação da mesma através da técnica da razão da intensidade de fluorescência, empregando-se as transições $^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (750 nm), $^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (800 nm) e $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (870 nm).

O software criado permite a calibração do sistema e o monitoramento da temperatura. A qualidade deste monitoramento está diretamente ligada à sensibilidade da técnica FIR aplicada aos vidros. A amostra contendo menor concentração de Nd^{3+} (0.25 mol%) apresentou resultados mais satisfatórios, com uma sensibilidade relativa de 1,96%/K a 280 K, considerando-se a razão entre as emissões em 800 e 870 nm. Fatores como qualidade da curva de ajuste, intensidade de luminescência e menor incidência de efeitos de reabsorção ou transferência de energia entre íons foram os responsáveis pelo melhor desempenho da amostra 0.25Nd, ainda que não amplamente superior às amostras 2Nd e 3Nd.

A possibilidade do uso da emissão em 750 nm para temperaturas acima de 70°C também foi comprovada, com sensibilidade relativa ainda mais alta, 2,46%/K. O monitoramento simultâneo de ambas emissões (800 e 750 nm) pode vir a aprimorar a determinação da temperatura e é algo a ser implementado no software.

A teoria de Judd-Ofelt foi aplicada na tentativa de se obter a equação da FIR a priori, sem necessidade de calibração. Apesar das curvas previstas não reproduzirem adequadamente as razões medidas, o método ainda não pode ser descartado. Incluir as razões de ramificação medidas experimentalmente⁶⁷ no procedimento dos mínimos quadrados pode resultar em parâmetros de Judd-Ofelt ainda mais precisos que reproduzam melhor as forças de oscilador experimentais. Além disso, a análise do motivo pelo qual a curva prevista para a amostra 0.25 Nd apresentou valores tão baixos revelou a importância de cada um dos parâmetros Ω_t na razão das intensidades das emissões 800 e 870 nm. A importância do parâmetro Ω_6 indica que matrizes com altos valores desse parâmetro (em relação aos outros) são ideais para a aplicação da FIR.

O estudo das amostras co-dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} também mostrou a possibilidade da aplicação da FIR para duas duplas de emissões. A amostra 2Nd1Yb apresentou sensibilidade relativa de 1,73%/K quando as emissões em 800 e 870 nm eram comparadas. Porém, ao se utilizar da emissão do itérbio em 975 nm a sensibilidade chegou a 2,77%/K, sendo particularmente alta até 50 °C, abrindo a possibilidade para que nanopartículas façam uso da mesma razão (equação 37) em aplicações biológicas. Como anteriormente, o monitoramento de ambas as razões é possível.

Por fim, uma equação para FIR mais precisa do que a equação 38, onde os parâmetros representem grandezas físicas, pode vir a aumentar a sensibilidade do método por refletir mais fielmente as mudanças espectrais causadas pela alteração da temperatura.

REFERÊNCIAS

- 1 ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- 2 ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490–495, Sept. 2017. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.
- 3 MACFARLANE, A.; MARTIN, G. Beyond the ivory tower. a world of glass. **Science**, v. 305, n. 5689, p. 1407–1408, Sept. 2004.
- 4 VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 1994.
- 5 NALIN, M. et al. Glassy materials and light: part 1. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 328–339, 2016.
- 6 ZEPF, V. An overview of the usefulness and strategic value of rare earth metals. In: _____. **Rare earths industry**. New York: Elsevier, 2016. p. 11-39.
- 7 ROWLATT, J. **Rare earths**: neither rare, nor earths. Disponível em: <<https://www.bbc.com/news/magazine-26687605>>. Acesso em: 25 jan. 2019.
- 8 KLINGER, J. M. A historical geography of rare earth elements: from discovery to the atomic age. **Extractive Industries and Society**, v. 2, n. 3, p. 572–580, Aug. 2015.
- 9 TAKAYA, Y. et al. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 5763, Dec. 2018.
- 10 ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 1165, 2011.
- 11 BÜNZLI, J.-C. G.; MCGILL, I. Rare earth elements. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2018. p. 1–53.
- 12 BETTENCOURT-DIAS, A. **Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials**. Chichester: Wiley, 2014.
- 13 THORNTON, B. F.; BURDETTE, S. C. The neodymium neologism. **Nature Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 194–194, Feb. 2017.
- 14 PEDRONI, M. et al. Colloidal nanothermometers based on neodymium doped alkaline-earth fluorides in the first and second biological windows. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 250, p. 147–155, Oct. 2017. doi: 10.1016/j.snb.2017.04.160.

- 15 SKELTON, A.; THORNTON, B. F. Iterations of ytterbium. **Nature Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 402–402, Apr. 2017.
- 16 VETRONE, F. et al. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. **ACS Nano**, v. 4, n. 6, p. 3254–8, June 2010.
- 17 MANZANI, D. et al. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glass. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 41596, 31 Dec. 2017.
- 18 QUINN, T. J. **Temperature**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1990.
- 19 BRITES, C. D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. Lanthanide-based thermometers: at the Cutting-Edge of luminescence thermometry. **Advanced Optical Materials**, v. 2018, n. 1239, p. 1801239, Dec. 2018. doi: 10.1002/adom.201801239.
- 20 NUNES, L. A. O. et al. Neodymium doped fluoroindogallate glasses as highly-sensitive luminescent non-contact thermometers. **Optical Materials**, v. 63, p. 42–45, Jan. 2017. doi: 10.1016/j.optmat.2016.08.038.
- 21 BRITES, C. D. S. et al. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4799, July 2012.
- 22 JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4301, July 2012.
- 23 KUSAMA, H.; SOVERS, O. J.; YOSHIOKA, T. Line shift method for phosphor temperature measurements. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 15, n. 12, p. 2349–2358, Dec. 1976.
- 24 SAÏDI, E. et al. Scanning thermal imaging by near-field fluorescence spectroscopy. **Nanotechnology**, v. 20, n. 11, p. 115703, Mar. 2009.
- 25 XIMENDES, E. C. et al. In Vivo Subcutaneous Thermal Video Recording by Supersensitive Infrared Nanothermometers. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 38, p. 1702249, Oct. 2017.
- 26 KOLESNIKOV, I. E. et al. Nd 3+ single doped YVO 4 nanoparticles for sub-tissue heating and thermal sensing in the second biological window. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 243, p. 338–345, May 2017. doi: 10.1016/j.snb.2016.12.005
- 27 BRITES, C. D. S. et al. Tethering luminescent thermometry and plasmonics: light manipulation to assess real-time thermal flow in nanoarchitectures. **Nano Letters**, v. 17, n. 8, p. 4746–4752, Aug. 2017.
- 28 BRITES, C. D. S. et al. Instantaneous ballistic velocity of suspended Brownian nanocrystals measured by upconversion nanothermometry. **Nature Nanotechnology**, v. 11, n. 10, p. 851–856, Oct. 2016.

- 29 WADE, S. A. **Temperature measurement using rare earth doped fibre fluorescence**. 1999. 171p. Ph. D. Thesis (Philosophy) - School of Communications and Informatics, Victoria University, Toronto, 1999
- 30 WADE, S. A.; COLLINS, S. F.; BAXTER, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 8, p. 4743, Oct. 2003.
- 31 BALABHADRA, S. et al. Boosting the sensitivity of Nd $3+$ -based luminescent nanothermometers. **Nanoscale**, v. 7, n. 41, p. 17261–17267, 2015.
- 32 PÉREZ-RODRÍGUEZ, C. et al. Relevance of radiative transfer processes on Nd $3+$ doped phosphate glasses for temperature sensing by means of the fluorescence intensity ratio technique. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 195, p. 324–331, May 2014. doi: 10.1016/j.snb.2014.01.037.
- 33 SOBCZYK, M. Temperature-dependent luminescence and temperature-stimulated NIR-to-VIS up-conversion in Nd $3+$ -doped La 2 O 3 –Na 2 O–ZnO–TeO 2 glasses. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 119, p. 128–136, Apr. 2013. doi: 10.1016/j.jqsrt.2012.12.025.
- 34 BYKOWSKI, K. et al. Nd $3+$, Yb $3+$ and Nd $3+$ /Yb $3+$: doped borosilicate glasses for luminescent thermometry. **Proceedings of the SPIE**, v. 9290, 2014. doi: 10.1117/12.2075876.
- 35 LALLA, E. A. et al. Optical temperature sensor based on the Nd $3+$ infrared thermalized emissions in a fluorotellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 166, p. 209–214, Oct. 2015. doi: 10.1016/j.jlumin.2015.05.029.
- 36 JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, Aug. 1962.
- 37 OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, Aug. 1962.
- 38 WALSH, B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices. In: DI BARTOLO, B.; FORTE, O. (Ed.). **Advances in spectroscopy for lasers and sensing**. Dordrecht: Springer, 2006. p. 403–433.
- 39 HEHLEN, M. P.; BRIK, M. G.; KRÄMER, K. W. 50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: an experimentalist’s view of the formalism and its application. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 221–239, Apr. 2013. doi: 10.1016/j.jlumin.2012.10.035.
- 40 GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. Chapter 167 spectral intensities of f-f transitions. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 25, p. 101–264, 1998. doi: 10.1016/S0168-1273(98)25006-9.
- 41 CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr $^{3+}$, Nd $^{3+}$, Pm $^{3+}$, Sm $^{3+}$, Dy $^{3+}$, Ho $^{3+}$, Er $^{3+}$, and Tm $^{3+}$. **Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4424–4442, Nov. 1968.

42 HILBORN, R. C. Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. **American Journal of Physics**, v. 50, n. 11, p. 982–986, Nov. 1982.

43 DE CAMARGO, A. S. S. et al. Structural and spectroscopic properties of rare-earth (Nd^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+}) doped transparent lead lanthanum zirconate titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 4, p. 2135–2140, Feb. 2004.

44 JØRGENSEN, C. K.; REISFELD, R. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. **Journal of the Less Common Metals**, v. 93, n. 1, p. 107–112, Sept. 1983.

45 GONÇALVES, T. S. **Rare earth doped fluorophosphate glass and glass-ceramics: structure-property relations**. 2018. 113p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

46 GONÇALVES, T. S. et al. Structure-property relations in new fluorophosphate glasses singly- and co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} . **Materials Chemistry and Physics**, v. 157, p. 45–55, May 2015. doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.03.012.

47 EHRT, D. Fluoroaluminate glasses for lasers and amplifiers. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, n. 2, p. 135–141, Apr. 2003.

48 OLIVEIRA, M. et al. Network structure and rare-earth ion local environments in fluoride phosphate photonic glasses studied by solid-state nmr and electron paramagnetic resonance spectroscopies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 43, p. 24574–24587, Oct. 2015.

49 SANTOS, A. J. **Sensor óptico de temperatura baseado no processo de conversão ascendente de energia em vidros fluorofosfatos dopados com Er^{3+}** . 2016. 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

50 JAQUE, D. et al. $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in the $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ nonlinear laser crystal. **Physical Review B**, v. 68, n. 3, p. 035118, July 2003.

51 NATIONAL INSTRUMENTS. **LabVIEW**. Disponível em: <<http://www.ni.com/pt-br/shop/labview.html>>. Acesso em: 25 jan. 2019.

52 OCEAN OPTICS. **OmniDriver**. Disponível em: <<https://oceanoptics.com/product/omnidriver/>>. Acesso em: 25 jan. 2019.

53 SCIPY ORG. **numpy.linalg.lstsq** — NumPy v1.13 manual. Disponível em: <<https://docs.scipy.org/doc/numpy1.13.0/reference/generated/numpy.linalg.lstsq.html>>. Acesso em: 25 jan. 2019.

54 PRESS, W. H. et al. **Numerical recipes in C: the art of scientific computing**. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

55 GOLDNER, P. Accuracy of the Judd—Ofelt theory. **Molecular Physics**, v. 101, n. 7, p. 903–908, Apr. 2003.

- 56 LAYNE, C. B.; LOWDERMILK, W. H.; WEBER, M. J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. **Physical Review B**, v. 16, n. 1, p. 10–20, 1 July 1977.
- 57 PISARSKI, W. A. et al. Er³⁺/Yb³⁺ co-doped lead germanate glasses for up-conversion luminescence temperature sensors. **Sensors and Actuators A: physical**, v. 252, p. 54–58, Dec. 2016. doi: 10.1016/j.sna.2016.11.010.
- 58 LEÓN-LUIS, S. F. et al. 2CaO·Al₂O₃:Er³⁺ glass: an efficient optical temperature sensor. **Journal of Luminescence**, v. 179, p. 272–279, July 2016. doi: 10.1016/j.jlumin.2016.07.005.
- 59 HU, F. et al. Luminescence properties of Er³⁺-doped transparent NaYb₂F₇ glass-ceramics for optical thermometry and spectral conversion. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 42, p. 9976–9985, 2016.
- 60 CHEN, W. et al. Optical thermometry based on up-conversion luminescence of Tm³⁺ doped transparent Sr₂YF₇ glass ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 192, p. 303–309, Dec. 2017. doi: 10.1016/j.jlumin.2017.07.002.
- 61 CHEN, D. et al. A highly sensitive upconverting nano-glass-ceramic-based optical thermometer. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 672, p. 380–385, July 2016. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.138
- 62 YONG, Y.-S. et al. Temperature-dependent absorption and emission of potassium double tungstates with high ytterbium content. **Optics Express**, v. 24, n. 23, p. 26825, 14 Nov. 2016.
- 63 LEÓN-LUIS, S. F. et al. Role of the host matrix on the thermal sensitivity of Er³⁺ luminescence in optical temperature sensors. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 174, p. 176–186, Nov. 2012. doi: 10.1016/j.snb.2012.08.019.
- 64 BINNEMANS, K. et al. Optical properties of Nd³⁺-doped fluorophosphate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275–277, p. 455–460, July 1998. doi: 10.1016/S0925-8388(98)00367-3.
- 65 VAN DEUN, R. et al. Judd–Ofelt intensity parameters of trivalent lanthanide ions in a NaPO₃–BaF₂ based fluorophosphate glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 283, n. 1–2, p. 59–65, Feb. 1999.
- 66 KAMINSKII, A. A. et al. Spectroscopy of a new laser Garnet Lu,Sc,Ga,O₃: Nd³⁺. **Physica Status Solidi A**, v. 141, n. 2, p. 471–494, Feb. 1994.
- 67 QUIMBY, R. S.; MINISCALCO, W. J. Modified Judd-Ofelt technique and application to optical transitions in Pr³⁺-doped glass. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 1, p. 613–615, 1994.