



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE FÍSICA (IF)
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DANIEL LOPO DA SILVA

**Estudos de materiais dopados com íons lantanídeos para aplicações em
nanotermometria**

GOIÂNIA

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Daniel Lopo da Silva

3. Título do trabalho

Estudos de materiais dopados com íons lantanídeos para aplicações em nanotermometria

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;

- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Lopo Da Silva, Discente**, em 29/11/2023, às 13:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lauro June Queiroz Maia, Professor do Magistério Superior**, em 30/11/2023, às 11:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4227630** e o código CRC **98CFFD55**.

Referência: Processo nº 23070.060619/2023-40

SEI nº 4227630

DANIEL LOPO DA SILVA

Estudos de materiais dopados com íons lantanídeos para aplicações em nanotermometria

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Area de concentração: Física

Linha de Pesquisa: Física de materiais

Orientador: Professor Doutor Lauro June Queiroz Maia

GOIÂNIA

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Daniel Lopo da
Estudos de materiais dopados com íons lantanídeos para aplicações em nanotermometria [manuscrito] / Daniel Lopo da Silva. - 2023.
133 f.

Orientador: Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2023.

1. Nanotermometria. 2. Íons lantanídeos. 3. Matrizes oxidas. 4. Sensibilidade térmica. . I. Maia, Lauro June Queiroz , orient. II. Título.

CDU 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 215 da sessão de Defesa de Dissertação de Daniel Lopo da Silva, que confere o título de Mestre em Física, na área de concentração em Física.

Aos 31 dias do mês de outubro de 2023, a partir das 09h00min, no Laboratório de Mídias do Instituto de Física II, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada “Estudos sobre o efeito de nanotermometria em materiais dopados com íons lantanídeos”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Lauro June Queiroz Maia (IF/UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Gaël Yves Poirier (ICT/UNIFAL), membro titular externo, cuja participação ocorreu por videoconferência; e Professor Doutor Ricardo Costa de Santana (IF/UFG), membro titular interno. Durante a arguição, os membros da banca fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Lauro June Queiroz Maia, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora, aos 31 dias do mês de outubro de 2023.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Estudos de materiais dopados com íons lantanídeos para aplicações em nanotermometria



Documento assinado eletronicamente por **Lauro June Queiroz Maia, Professor do Magistério Superior**, em 31/10/2023, às 11:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Costa De Santana, Professor do Magistério Superior**, em 31/10/2023, às 11:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gael Yves Poirier, Usuário Externo**, em 31/10/2023, às 11:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4140029** e o código CRC **887AE104**.

Resumo

Os fenômenos ópticos como luminescência em materiais dependem de diversas características, como por exemplo da temperatura, tipos de dopantes, estrutura cristalina, etc. As emissões eletromagnéticas em materiais dopados com íons terras-raras podem fornecer informações térmicas referentes ao meio onde esses materiais estão inseridos. Materiais com boa sensibilidade térmica são considerados promissores para o desenvolvimento de tecnologias para medições de temperatura em escala nanométrica. Neste trabalho foram caracterizadas e analisadas nove amostras previamente preparadas através de diversas rotas de sínteses via processo sol-gel e método Pechini modificado. As amostras estudadas possuem matrizes de diversos compostos como alumino-boratos ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) monofásicos e embebidos em sílica, alumino-germanatos ($\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$) monofásicos e embebidos em sílica, boratos de ítrio (YBO_3) e alumino-silicatos de ítrio (YAS). Ao todo foram utilizados cinco íons lantanídeos trivalentes como dopantes das amostras: Nd, Eu, Er, Tb e Yb. Foram estudados os espectros de reflectância difusa garantindo a presença dos íons na matriz e possibilitando o cálculo da energia de gap de cada amostra. Foram também analisados os espectros de emissões das amostras em sete temperaturas diferentes de 25 °C a 55 °C com variação de 5 °C. A partir do espectro de emissão foram calculadas as razões de intensidade fotoluminescentes (RIFs) para a determinação das sensibilidades térmicas relativas. A amostra que apresentou maior valor para a sensibilidade térmica relativa (S_r) foi a que possui composição $\text{YBO}_3 : \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ sintetizada a 900°C apresentando a valor de $S_r = (1,52 \pm 0,20) \%.K^{-1}$ no intervalo de temperatura entre 35°C e 55°C.

Palavras-chave: Nanotermometria, Íons lantanídeos, Matrizes oxidas, Sensibilidade térmica.

Abstract

Optical phenomena such as luminescence of materials depend on several characteristics such as temperature, dopants, crystalline structure, etc. Electromagnetic emissions from materials doped with rare-earth ions can provide thermal information regarding the environment where these materials are inserted. Materials with good thermal sensitivity are considered promising for the development of technologies for nanoscale temperature measurements. In this work, nine samples previously prepared through different synthesis routes such as sol-gel process and modified Pechini were analyzed. The samples studied have matrices of several compounds such as aluminum borates ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) monophasic and embedded in silica, aluminum germanates ($\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$) monophasic and embedded in silica, yttrium borates (YBO_3) and yttrium aluminum silicates (YAS). Altogether, five trivalent lanthanide ions were used as dopants of the samples: Nd, Eu, Er, Tb and Yb. The emission spectra of the samples were analyzed at seven different temperatures from 25 °C to 55 °C with a variation of 5 °C. Diffuse reflectance spectra were studied to confirm the presence of ions in the matrix and enable the calculation of the energy gap for each sample. From the emission spectrum, photoluminescent intensity ratios (RIFs) were calculated for the calculation of relative thermal sensitivities. The sample that showed the highest value for relative thermal sensitivity (S_r) was the one with the composition $\text{YBO}_3 : \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ synthesized at 900°C, presenting a value of $S_r = (1,52 \pm 0,20) \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$ in the temperature range of 35°C and 55°C.

Keywords: Nanothermometry, Lanthanide ions, Oxide matrices, Thermal sensitivity.

Sumário

Sumário.....	5
1. Introdução	12
2. Referencial teórico	15
2.1. Efeito de Nanotermometria	15
2.2. Razão de intensidades fotoluminescentes (RIF).....	21
2.3. Nanotermometria luminescente por intensidade (ILNth).....	25
2.4. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS).....	28
2.5. Espectroscopia Raman.....	30
2.6. Íons terras-raras.....	32
2.6.1. Neodímio.....	37
2.6.2. Európio	38
2.6.3. Térbio	40
2.6.4. Érbio	41
2.6.5. Itérbio.....	42
2.7. Análise das composições.....	43
2.7.1. Sistema ternário Si-Al-Y-O	43
2.7.2. Sistema ternário Si-Al-Ge-O	45
2.7.3. Alumino-Boratos	46
2.7.4. YBO ₃	47
3. Métodos experimentais	48
3.1. Sínteses	49
3.1.1. Amostra do sistema Borato de ítrio (MES09).....	49
3.1.2. Amostra do sistema Aluminato de Ítrio (AM031000)	51
3.1.3. Amostras do sistema ternário Al-Si-Ge (SAGs).....	52
3.1.4. Amostras do sistema Alumino boratos.....	54
4. Resultados	57

4.1. Resultados da Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	57
4.2. Espectro fotoluminescentes.....	64
4.2.1. Matrizes dopadas com Eu^{3+}	65
SAG06.....	69
SAG07.....	71
DFT16:Eu.....	74
SAG05.....	77
AM031000.....	79
4.2.3. Matrizes co-dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+}	81
DFT47 (1Nd/2Yb).....	81
DFT51 (2Nd/1Yb).....	84
4.2.4. Matriz penta dopada.....	87
MES09 excitada a 804nm.....	87
MES09 excitada a 394nm.....	90
4.3. Resultados da espectroscopia Raman.....	94
Deslocamento Raman para sistemas ternários Si-Al-Ge-O.....	94
Deslocamento Raman para matriz YBO_3	95
5. Conclusão.....	99
6. Referências.....	101
APÊNDICE.....	110

Lista de Figuras:

Figura 2. 1 Utilização da variação da emissão de luz para sensoriamento térmico (Okabe et al.,2018)	16
Figura 2. 2 Mapeamento térmico de células HeLa utilizando proteína emissora de luz verde (Donner et al, 2012)	17
Figura 2. 3 Terapia fototérmica utilizando o método de relação de intensidades fotoluminescentes para o sensoriamento do aumento da temperatura do tecido com fluoreto de lantânio dopado com neodímio (Del Rosal et al, 2017).	18
Figura 2.4 Diagrama representativo de métodos para avaliação do efeito de nanotermometria (Jaque et al., 2012).	19
Figura 2. 5 Linhas Stokes e anti-Stokes (Solé et al., 2005).	32
Figura 2. 6 Diagrama de Dieke apresentando os níveis de energias dos íons lantanídeos trivalentes em cloreto de lantânio (Dieke e Crosswhite, 1963).....	35
Figura 2. 7 Diagrama de níveis de energia de íons TR ³⁺ observados em vidros silicatos. (Dejneka, 2003).	36
Figura 2. 8 Diagrama parcial aproximado de transições do neodímio trivalente (Autor, 2023; Suta,2020).	38
Figura 2. 9 Diagrama parcial aproximado de transições do íon európio trivalente (Autor, 2023;Borrero-González, 2020).....	39
Figura 2. 10 Diagrama parcial aproximado de transições do íon térbio trivalente (Autor, 2023; Stefanska,2021).....	40
Figura 2. 11 Diagrama parcial aproximado de transições do íon érbio trivalente (Rakov, 2018; Brandão-Silva, 2018).	41
Figura 2. 12 Diagrama parcial aproximado de transições do íon itérbio trivalente (Autor, 2023, Zheng,2022).	42
Figura 3. 1 Ilustração do processo de síntese para amostra MES09 (Sales, 2022)	50
Figura 3. 2 Difractograma de raios-x da amostra MES09 (Sales, 2022).....	50
Figura 3. 3 Ilustração do processo de síntese para amostra AM031000 (Oliveira	51
Figura 3. 4 Ilustração do processo de síntese para amostra SAGs (De Melo Faria Filho, 2012).....	53
Figura 3. 5 Espectro de difração de raio-x para amostras do sistema alumino germanato (De Melo Faria Filho, 2012).....	54
Figura 3. 6 Ilustração do processo de síntese para amostra DFTs (Faria <i>et al.</i> , 2017).....	55
Figura 3. 7 Espectro de difração de raio-x para amostras do sistema alumino germanato (Faria <i>et al.</i> , 2017)	56
Figura 4. 1 Espectro de reflectância difusa para materiais dopados com Eu ³⁺	58
Figura 4. 2 Gráfico da função de reemissão de Kubelka-Munk e determinação da energia de gap óptico para as amostras a) SAG03, b) SAG06, c) SAG07 e d) DFT16.	59
Figura 4. 3 Espectro de reflectância difusa para amostras dopadas com íon de Er ³⁺	60
Figura 4. 4 Determinação do band gap óptico através do método de Kubelka-Munk para as amostras AM031000 e SAG05.....	61
Figura 4. 5 Espectro de reflectância difusa para amostras co-dopadas com Nd ³⁺ e Yb ³⁺	62

Figura 4. 6 Determinação do band gap óptico para as amostras DFT47 e DFT51 através do método de Kubelka-Munk.	62
Figura 4. 7 Espectro de reflectância difusa da amostra MES09 indicando absorções dos íons de Nd^{3+} e Yb^{3+}	63
Figura 4. 8 Espectro de reflectância difusa da amostra MES09 indicando absorções dos íons de Eu^{3+} , Er^{3+} e Tb^{3+}	63
Figura 4. 9 Determinação do bandgap óptico para a amostra MES09 através do método de Kubelka-Munk.	64
Figura 4. 10 Espectros de emissões da amostra SAG03 (Si-Al-Ge-O: Eu^{3+} tratada a 1200 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 394 nm.	66
Figura 4. 11 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra SAG03 de comprimentos de onda 699.5 nm e 417.5 nm com temperaturas variando de 30 °C a 45 °C.	68
Figura 4. 12 Espectros de emissões da amostra SAG06 (Si-Al-Ge-O: Eu^{3+} tratada a 1000 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 394 nm.	70
Figura 4. 13 Espectros de emissões da amostra SAG07 ($Al_6Ge_2O_{13}$: Eu^{3+} tratada a 1000 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 393 nm.	72
Figura 4. 14 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra SAG07 de comprimentos de onda 572 nm e 684 nm com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.	73
Figura 4. 15 Espectros de emissões da amostra DFT16 ($0.66Al_2O_3-0.34B_2O_3$: Eu^{3+} tratada a 900 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 394nm.	76
Figura 4. 16 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra DFT16 de comprimentos de onda 422 nm e 463.5 nm com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.	77
Figura 4. 17 Espectros de emissões da amostra SAG05 ($Al_6Ge_2O_{13}$: Er^{3+} tratada a 1000 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 978 nm.	78
Figura 4. 18 : Espectros de emissões da amostra AM031000 (YAS: Er^{3+}) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 978 nm.	80
Figura 4. 19 Espectros de emissões da amostra DFT47 ($Al_4B_2O_9$: $1Nd/2Yb$ tratada a 900 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 804 nm.	82
Figura 4. 20 Diagrama aproximado transições entre íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} (Jiang, 2022).	83
Figura 4. 21 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra DFT47 de comprimentos de onda 976 nm e 1013.5 nm com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.	84
Figura 4. 22 : Espectros de emissões da amostra DFT51 ($Al_4B_2O_9$: $2Nd/1Yb$ tratada a 900 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 804 nm.	85
Figura 4. 23 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra DFT51 de comprimentos de onda 975.5 nm e 1056 nm com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.	86

Figura 4. 24 Espectros de emissões da amostra MES09 (YBO ₃ : 1% Nd, Er, Tb, Eu e Yb tratada a 900°C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 804 nm.....	88
Figura 4. 25 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra MES09 de comprimentos de onda 997 nm e 1056 nm quando excitada a 804nm, com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.....	89
Figura 4. 26 Espectros de emissões da amostra MES09 (YBO ₃ : 1% em mol de Nd, Er, Tb, Eu e Yb tratada a 900 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 394 nm.....	91
Figura 4. 27 Espectros de emissões ampliados da amostra MES09 (YBO ₃ : 1% em mol de Nd, Er, Tb, Eu e Yb tratada a 900 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 394 nm.....	91
Figura 4. 28 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra MES09 de comprimentos de onda 551 nm e 745 nm quando excitada a 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C.....	92
Figura 4. 29 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra MES09 de comprimentos de onda 551 nm e 611 nm quando excitada a 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.....	93
Figura 4. 30 Deslocamento Raman da amostra SAG07.....	95
Figura 4. 31 Deslocamento Raman da amostra mês09.....	96

Figura 7. 1 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1533 nm da amostra AM031000 sob excitação em 978 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 50 °C.....	110
Figura 7. 2 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1543 nm da amostra AM031000 sob excitação em 978 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.....	111
Figura 7. 3 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1555 nm da amostra AM031000 sob excitação em 978 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 50 °C.....	111
Figura 7. 4 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 417 nm da amostra SAG03 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 40 °C a 55 °C.....	112
Figura 7. 5 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 577 nm da amostra SAG03 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 50 °C.....	112
Figura 7. 6 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 596 nm da amostra SAG03 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C.....	113
Figura 7. 7 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 699 nm da amostra SAG03 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 45 °C.....	113
Figura 7. 8 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 577 nm da amostra SAG06 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 50 °C.....	114
Figura 7. 9 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 591 nm da amostra SAG06 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.....	114
Figura 7. 10 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 613 nm da amostra SAG06 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.....	115
Figura 7. 11 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 617 nm da amostra SAG06 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 40 °C a 55 °C.....	115
Figura 7. 12 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 480 nm da amostra SAG07 sob excitação em 393 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 45 °C.....	116

Figura 7. 13 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 572 nm da amostra SAG07 sob excitação em 393 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 45 °C. 116

Figura 7. 14 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 626 nm da amostra SAG07 sob excitação em 393 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 50 °C. 117

Figura 7. 15 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 684 nm da amostra SAG07 sob excitação em 393 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C. 117

Figura 7. 16 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 975 nm da amostra DFT51 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C..118

Figura 7. 17 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1012 nm da amostra DFT51 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C..118

Figura 7. 18 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1056 nm da amostra DFT51 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C..119

Figura 7. 19 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 592 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C. 120

Figura 7. 20 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 611 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 40 °C a 55 °C. 120

Figura 7. 21 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 627 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C. 121

Figura 7. 22 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 651 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C. 121

Figura 7. 23 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 675 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C. 122

Figura 7. 24 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 693 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 45 °C. 122

Figura 7. 25 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 707 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C. 123

Figura 7. 26 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 712 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 50 °C. 123

Figura 7. 27 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 745 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C. 124

Figura 7. 28 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 868 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C. 124

Figura 7. 29 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 936 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C. 125

Figura 7. 30 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 971 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 45 °C. 125

Figura 7. 31 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 977 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 40 °C. 126

Figura 7. 32 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1017 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 40 °C. 126

Figura 7. 33 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1041 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 40 °C. 127

Figura 7. 34 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1056 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 40 °C. 127

Figura 7. 35 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1106 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 40 °C. 128

Lista de tabelas:

Tabela 2. 1 Sensibilidade térmica de materiais dopados com íons terras raras encontrados na literatura.....	24
Tabela 2. 2 Termômetros típicos baseados em dois tipos de íon lantanídeo.	24
Tabela 2. 3 Energia de ativação para diferentes materiais dopados com lantanídeos encontrados na literatura.....	27
Tabela 3. 1 Matrizes sintetizadas previamente e estudadas neste trabalho.	48
Tabela 4. 1 Parâmetros das regressões lineares para a aproximação de Mott-Seitz de intensidades de emissões individuais da amostra SAG03 excitada a 394nm.....	68
Tabela 4. 2 Parâmetros das regressões lineares para a aproximação de Mott-Seitz de intensidades de emissões individuais da amostra SAG06 excitada a 394nm.	70
Tabela 4. 3 Parâmetros das regressões exponenciais com a equação de Arrhenius para intensidades de emissões individuais da amostra SAG07 excitada a 393nm.	73
Tabela 4. 4 Parâmetros das regressões lineares para a aproximação de Mott-Seitz de intensidades de emissões individuais da amostra SAG07 excitada a 393nm.	73
Tabela 4. 5 Parâmetros das regressões lineares com a equação de Mott-Seitz para intensidades de emissões individuais da amostra AM031000 excitada a 978nm.	80
Tabela 4. 6 Parâmetros das regressões lineares para a aproximação de Mott-Seitz de intensidades de emissões individuais da amostra DFT51 excitada a 804nm.	86
Tabela 4. 7 Parâmetros das regressões exponenciais com a equação de Arrhenius para intensidades de emissões individuais da amostra MES09 excitada a 804nm.	89
Tabela 4. 8 Parâmetros das regressões linear para intensidades de emissões individuais da amostra MES09 excitada a 804nm.	90
Tabela 4. 9 Parâmetros das regressões lineares para a aproximação de Mott-Seitz de intensidades de emissões individuais da amostra MES09 excitada a 394nm.	93
Tabela 4. 10 Energia de fônon máxima para diferentes materiais.	97
Tabela 4. 11 Resumo das informações sobre as amostras estudadas contendo as sensibilidades térmicas relativas e energia de fônon máxima.	98

1. Introdução

A forma de interação entre luz e matéria tem sido alvo de estudos há centenas de anos. Em 1672 Isaac Newton (1643-1727) publicou seu experimento de decomposição espectral da luz, dando origem a questionamentos e estudos sobre a natureza da luz e a forma que ela interage com a matéria. Hoje, sabe-se que a luz apresenta uma natureza eletromagnética, proposta por Maxwell (1831-1879) com base em suas famosas equações do eletromagnetismo, chegando inclusive ao valor teórico de qual deveria ser a velocidade da luz (Solé *et al.*, 2005).

Em 1900, o físico alemão Max Planck (1858-1947) propôs uma explicação matemática para o comportamento do espectro de emissão de radiação do chamado “corpo negro”, com base na afirmação de que as ondas eletromagnéticas só podem apresentar energias com valores discretos. Esses valores são múltiplos da frequência dessa onda com uma constante que anos depois foi nomeada como constante de Planck. Essa teoria foi fundamental para o início da mecânica quântica, pois a quantização da energia revolucionou a história da física (Eisberg e Resnick, 1985).

O espectro de emissão de radiação do corpo negro varia de acordo com a sua temperatura. Essa relação entre radiação e temperatura foi anteriormente relatada por Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), que também estabeleceu a ideia de corpo negro como um objeto hipotético que absorve toda a luz incidente (Davidson, 2011).

Anos depois, Niels Bohr (1885-1962) apresentou um modelo atômico onde o núcleo comportava a carga positiva e os elétrons só poderiam ocupar órbitas (ou camadas) específicas. Nesse modelo seria possível a passagem dos elétrons para órbitas diferentes ao absorver ou emitir energia. Essas energias poderiam ser irradiadas através de ondas eletromagnéticas ou vibrações. Adicionalmente, com a ideia de Planck de que as ondas eletromagnéticas têm energia quantizada, foi possível estudar energias referentes às mudanças de órbitas realizadas pelos elétrons.

Quando o físico Erwin Schrödinger (1887-1961) apresentou uma equação que descrevia como os sistemas físicos em escalas atômicas mudam ao longo do tempo,

foi possível calcular as perturbações causadas nas energias dos elétrons do sistema devido às interações elétron-elétron, spin-órbita, etc. Assim surgiram as explicações sobre a existência as linhas espectrais do hidrogênio registradas por J.J. Balmer (1825-1898) em 1885 (Cohen-Tannoudji, 1986).

Surgiram então diversos formalismos para realizar previsões de sistemas quânticos para átomos mais complexos que o hidrogênio. Um átomo que absorve radiação passa de um estado de menor energia para outro estado de maior energia, ao voltar para o estado de menor energia ele emite radiação cuja energia é igual a diferença de energia entre os estados. Transição entre estados energéticos também ocorre para sistemas maiores que átomos livres como em clusters, moléculas, compostos inorgânicos, etc. Assim sendo, conhecer as propriedades ópticas de objetos de estudo é muitas vezes de crucial importância para a caracterização do objeto. (Levine *et al.*, 2009)

A espectroscopia consiste no estudo dos fenômenos ópticos como absorção, reflexão, emissão e espalhamento da luz pela matéria. Desde o surgimento da espectroscopia no século XVII, suas técnicas dependiam de aparatos experimentais para o entendimento da luz e da óptica. Com o advento da mecânica quântica e o desenvolvimento de espectrofotômetros mais modernos, os estudos de espectroscopia se tornaram bastante requisitados para os desenvolvimentos de novos materiais e dispositivos (Solé *et al.*, 2005).

Uma importante ferramenta bastante utilizada no estudo de materiais são o espectro de absorção e o espectro de emissão. O espectro de absorção consiste em analisar o comprimento de onda que é absorvido pelo objeto em questão. Dessa forma é conhecido quais comprimentos de onda serão utilizados para incidir sobre o material e obter o espectro de emissão. O espectro de emissão por sua vez consiste na leitura das intensidades da radiação emitida pelo material após absorver a radiação incidente. Essas técnicas apresentam grande potencial para a pesquisa dos chamados íons terras raras. Portanto, a física dos materiais necessita de estudos teórico-experimentais enraizados nas propriedades da luz e representa uma grande área a ser explorada.

Neste trabalho serão analisadas nove amostras de diferentes matrizes cristalinas dopadas com íons lantanídeos a fim de desenvolver materiais para

aplicação em nanotermometria. As matrizes cristalinas consistem em sistemas alumino-boratos ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) monofásicos e embebidos em sílica, alumino-germanato ($\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$) monofásicos e embebidos em sílica, e sistemas boratos de ítrio (YBO_3) e alumino-silicatos de ítrio (YAS) dopados com diversos íons lantanídeos. Utilizou-se as Razões de Intensidades Fotoluminescentes (RIF) para o cálculo das sensibilidades térmicas relativas das amostras.

Esse trabalho foi realizado com o intuito de apresentar, dentre as nove amostras, as que melhor desempenham a função de nano termômetro. Ou seja, serão determinadas as sensibilidades térmicas relativas das amostras e comparadas conjuntamente e com os trabalhos existentes na literatura. Serão apresentados os fundamentos sobre nanotermometria e a utilização de dopantes lantanídeos em sínteses de materiais cristalinos. Também será relatado os referenciais teóricos a respeito das propriedades físicas e químicas das matrizes hospedeiras citadas. Os espectros de emissão e seus comportamentos serão discutidos, assim como as análises e determinação da sensibilidade térmica através das razões de intensidades fotoluminescentes de cada espectro. Os níveis considerados termicamente acoplados serão futuramente relacionados aos resultados obtidos pela espectroscopia Raman.

2. Referencial teórico

2.1. Efeito de Nanotermometria

O surgimento da nanomedicina e nanotecnologia trouxe o advento de sistemas miniaturizados onde sua performance está fortemente ligada à temperatura. Se tornou então necessário o desenvolvimento de técnicas para a medição de temperatura em pequena escala e com resolução espacial sub-micrométrica. A resolução espacial é definida como a distância mínima de deslocamento para obter uma mudança de temperatura maior que a sensibilidade do termômetro (Brites *et al.*, 2012).

A nanotermometria é uma área de estudo que objetiva desenvolver métodos para a mensuração de temperatura utilizando diversos materiais e suas propriedades relacionadas à mudança de temperatura do ambiente, como por exemplo moléculas, polímeros sintéticos, proteínas fluorescentes ou materiais inorgânicos (Figura 2. 1). Para isso é necessário conhecer as propriedades inerentes dos materiais, como padrão irregular, rugosidade, distribuição, dentre outras características que afetam a resolução do termômetro (Lee, 2007). Os materiais em escala nanométrica estão sujeitos a efeitos quânticos, diferenciando drasticamente fenômenos como transferência de calor e outros fenômenos termodinâmicos quando comparado em escalas macroscópicas.

A miniaturização de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos tem levantado a importante necessidade de localização de problemas de aquecimento. A redução das dimensões de canais condutores de corrente provoca um aumento considerável da resistência elétrica desses canais, assim, problemas como o efeito Joule requer mais atenção por provocar aquecimento do sistema. Qualquer pequena variação nas resistências desses canais condutores promove o surgimento dos chamados “hot-spot”, que são pontos bem localizados de temperatura elevada que podem prejudicar o desempenho do circuito e possivelmente danificá-los. A localização desses “hot-spots” é crucial para a solução dos problemas, e, devido a pequena escala do sistema, é necessária uma boa resolução das ferramentas de medição de temperatura.

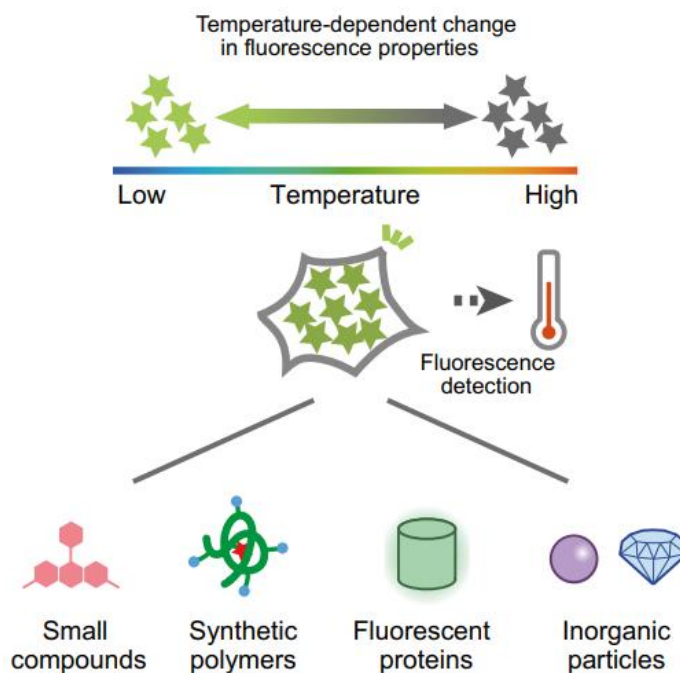


Figura 2. 1 Utilização da variação da emissão de luz para sensoriamento térmico (Okabe et al.,2018)

O desempenho de dispositivos de fotônica integrada dependem das propriedades ópticas dos materiais constituintes, como por exemplo do índice de refração, que é uma propriedade física fortemente dependente da temperatura (Jundt, 1997). Outras propriedades são afetadas pela temperatura, como o ganho óptico de lasers, propriedades ópticas não-lineares, propriedades espectrais devido a mudança nos níveis de energia, etc. O uso da nanotermometria para a localização de singularidades térmicas é de crucial importância em dispositivos ópticos integrados tanto para um melhor desempenho quanto para a prevenção de danos ao equipamento.

O mapeamento térmico de sistemas é uma ferramenta importante para a solução de problemas, não apenas em sistemas eletrônicos, mas também em sistemas biológicos. A dinâmica de divisão celular é fortemente dependente da temperatura, logo o crescimento do tecido também está ligado à temperatura das células. Moléculas orgânicas também possuem propriedades ópticas, mecânicas e estruturais que são afetadas pela temperatura. As proteínas, por exemplo, desnaturam em temperaturas próximas a 37°C causando mudanças estruturais nas proteínas. No caso das proteínas fluorofóricas, que apresentam luminescência, o monitoramento da temperatura é essencial já que a mudança estrutural devido a desnaturação, que é provocada pelo aumento da temperatura, afeta diretamente suas propriedades ópticas

(Tardieu *et al.*, 2000; Somero, 1995; Royer, 1995). Outra aplicação muito interessante de mapeamento térmico é o mapeamento de células vivas, especialmente de células cancerígenas que possuem temperatura mais elevadas que as células de tecidos saudáveis devido ao seu alto metabolismo. Dessa forma, o mapeamento celular possibilita a realização do diagnóstico em estado inicial do desenvolvimento do câncer e a precocidade do tratamento terapêutico (Gota *et al.*, 2009; Okabe *et al.*, 2012).

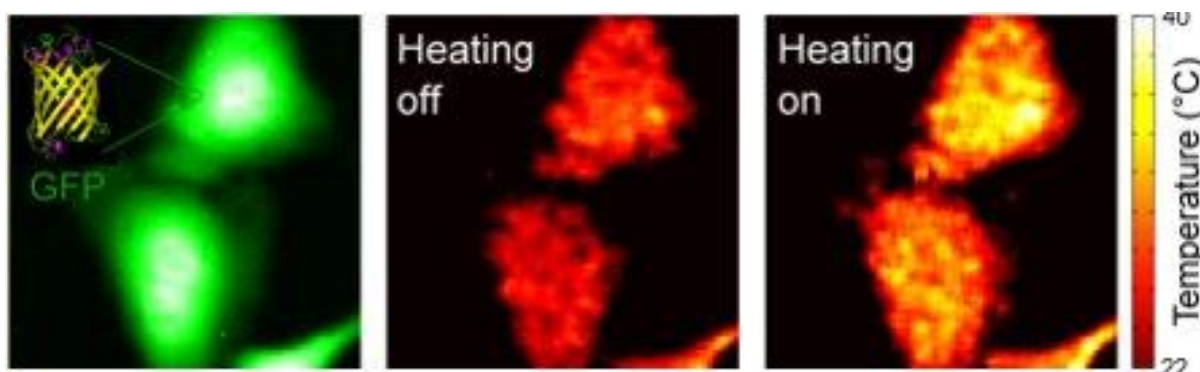


Figura 2. 2 Mapeamento térmico de células HeLa utilizando proteína emissora de luz verde (Donner *et al.*, 2012)

No caso da detecção de células cancerígenas, métodos tradicionais, como a tomografia, são capazes de detectar tumores em escala milimétrica, enquanto nas análises de singularidades térmicas as células cancerígenas podem ser detectadas quando surgem tumores menores que 1 mm. Desta forma, pode-se abreviar o início do tratamento. Os tratamentos oncológicos, como a hipertermia, baseiam-se na elevação da temperatura do tumor a níveis citotóxicos, na faixa de 43°C a 45°C, porém o tecido ao redor do tumor é danificado devido à alta temperatura. Uma solução para a prevenção dos danos aos tecidos próximos ao tumor seria o monitoramento simultâneo da temperatura durante o tratamento de hipertermia, que pode ser interrompido assim que o tumor atinja o nível citotóxico evitando o aquecimento demasiado (Michaelson *et al.*, 2003).

Uma das técnicas mais comuns para desenvolvimento de nanotermômetros é a análise das emissões de ondas eletromagnéticas realizadas pelos materiais, geralmente materiais dopados com íons que possuem propriedades e configurações energéticas de interesse. A partir de processos de excitação, os íons absorvem energia se elevando para um estado excitado e após um tempo é de-excitado, liberando radiação em comprimentos de onda que são relacionados aos níveis de energia do íon. O material emissor recebe o nome de centro opticamente ativo. As

probabilidades de decaimentos entre os níveis de energia por sua vez estão relacionadas com a temperatura do ambiente assim como com diversas propriedades dos átomos da vizinhança desse centro opticamente ativo. Dessa forma, foi possível o desenvolvimento de técnicas de nanotermometria luminescente baseada em espectros de emissão e excitação dos materiais.

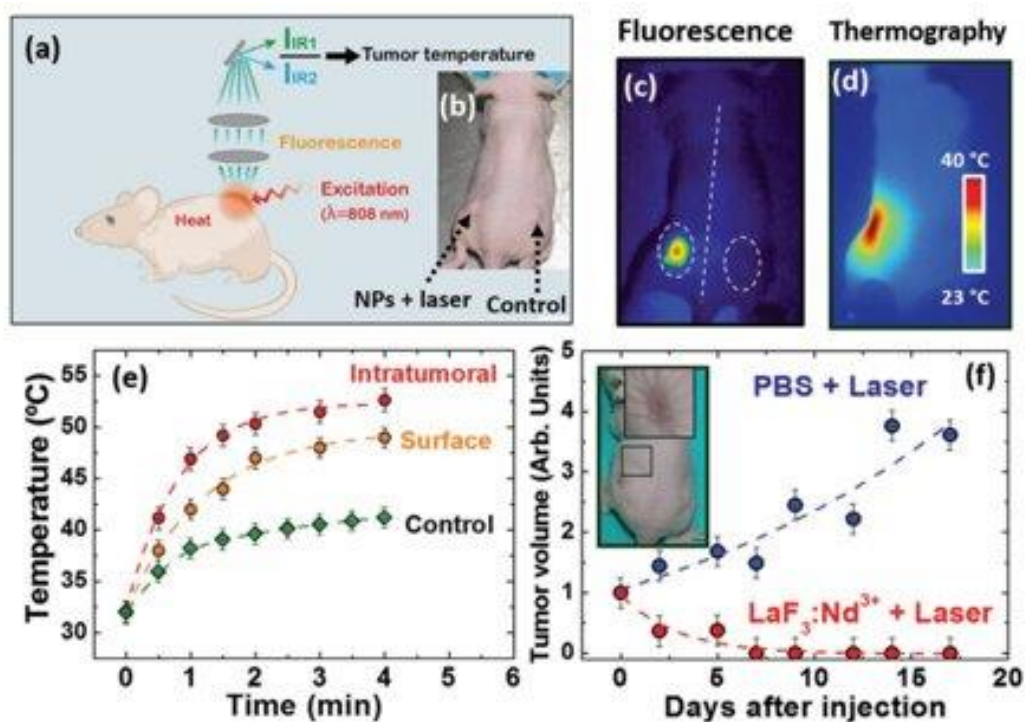


Figura 2. 3 Terapia fototérmica utilizando o método de relação de intensidades fotoluminescentes para o sensoriamento do aumento da temperatura do tecido com fluoreto de lantânio dopado com neodímio (Del Rosal et al, 2017).

A nanotermometria luminescente pode ser realizada analisando o espectro de emissão de seis formas: posição espectral; formato da banda; largura da banda; intensidade; polarização e tempo de vida do estado excitado, conforme ilustrado na Figura 2.1.

No primeiro caso, na nanotermometria por posição espectral (Spectral Luminescence Nanothermometry - SLNth) a análise é feita através da mudança da posição das linhas de emissão com a temperatura. A posição espectral é determinada pela energia de separação entre os dois níveis responsável pela emissão da radiação eletromagnética. Com a mudança da temperatura do sistema, a variação causada no espaçamento entre os níveis, a mudança no índice de refração e nas distâncias inter atômicas provocam uma mudança no comprimento de onda emitido pelo decaimento

radiativo. Assim sendo, analisar a variação da posição espectral relacionando é um caminho para a medição da temperatura do sistema.

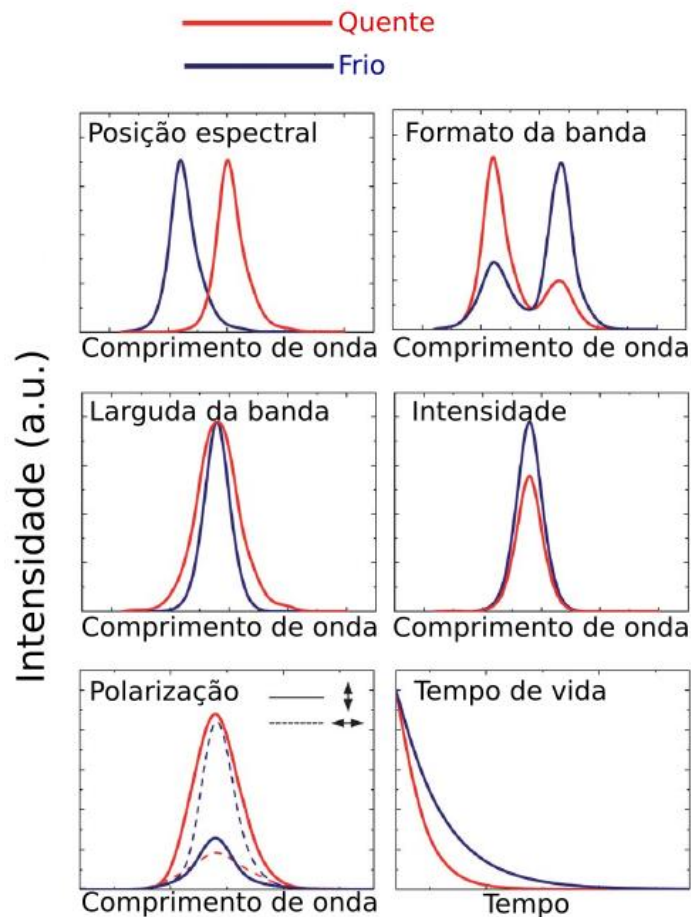


Figura 2.4 Diagrama representativo de métodos para avaliação do efeito de nanotermometria (Jaque et al., 2012).

A nanotermometria pela forma da banda (Band-Shape Luminescence Nanothermometry - BSLNth) é referente à análise entre diferentes linhas espectrais do mesmo espectro, porém em diferentes temperaturas. A variação do espectro relacionada a temperatura ocorre devido aos níveis de energia dos estados eletrônicos envolvidos na emissão serem tão próximos que são considerados como estados termicamente acoplados. As expressões necessárias para encontrar o valor da temperatura a partir da BSLNth serão discutidas nesse capítulo.

Outra maneira de se estudar a nanotermometria de materiais é a partir da variação da largura da banda de emissão (Bandwidth Luminescence Nanothermometry

- BLNth). Uma banda apresentada no espectro de emissão é composta por diversas emissões em comprimentos de ondas próximos. A variação na largura da banda é consequência de diversos fatores, como por exemplo o grau de desordem do material e a temperatura. Quando a temperatura de um material luminescente aumenta, ocorre um incremento na densidade de fônons, provocando assim um alargamento espectral homogêneo. O alargamento espectral homogêneo próximo de 300 K tem uma relação linear entre a temperatura e a largura da banda, podendo assim utilizar a variação da largura no cálculo da sensibilidade térmica e temperatura.

Uma forma de determinar a sensibilidade térmica e temperatura através do espectro de emissão é utilizando intensidades da mesma emissão em diferentes temperaturas. A nanotermometria Luminescente por intensidade (Intensity Luminescence Nanothermometry - ILNth) leva em conta que com a mudança de temperatura o número de emissões de fótons por segundo sofre variações. Essas variações se devem à ativação de mecanismos de supressão de luminescência (ou *quenching*) e ao aumento da probabilidade de decaimentos não-radiativos.

A nanotermometria por polarização (Polarization Luminescence Nanothermometry - PLNth) é possível devido ao fato de que em um meio anisotrópico, a onda eletromagnética emitida tem polaridade não isotrópica, portanto, a intensidade e a forma da emissão dependem fortemente da polarização do meio. Esse efeito dá origem ao chamado parâmetro de polarização anisotrópica, que é definido como a razão entre as intensidades de duas emissões de polarizações ortogonais. Esse parâmetro está relacionado com a temperatura por meio da polarização anisotrópica que depende da temperatura do material.

Finalmente, temos a nanotermometria por tempo de vida do estado excitado (Lifetime Luminescence Nanothermometry - LLNth). Nesse método, é utilizado o parâmetro de tempo de vida, ou seja, o tempo necessário para que a intensidade da emissão reduza em e^{-1} da intensidade inicial. O tempo de vida está relacionado à probabilidade de emissão, sendo a probabilidade calculada como o inverso do tempo de vida. Como mencionado anteriormente, a probabilidade de emissão está fortemente ligada à temperatura, o que torna possível a determinação da sensibilidade e temperatura através da variação do tempo de vida de emissão da amostra em função da temperatura.

2.2. Razão de intensidades fotoluminescentes (RIF)

Diversas técnicas para mensuração de temperatura e sensibilidade térmica foram elaboradas utilizando luminescência, como a dependência do tempo de decaimento fluorescente com a temperatura e camadas de absorção de semicondutores (Grattan *et al.*, 1987). Em 1990, Berthou e Jörgensen utilizaram pela primeira vez a técnica de razão de intensidades relativas entre dois níveis de energia termicamente acoplados. São considerados termicamente acoplados dois níveis que possui um gap de energia entre eles relativamente baixo, de modo que, quando há a incidência de energia térmica, os íons são transferidos do estado de menor energia para o estado de maior energia. No estudo mencionado, vidros de fluoretos codopados com érbio e itérbio foram analisados. Essa técnica consiste em calcular a razão entre as intensidades de duas emissões distintas do material sob a mesma excitação.

Um material cuja razões entre duas intensidades se comportam de maneira linearmente conforme a temperatura se diferencia, é um bom candidato para uso em tecnologias de medição da temperatura. O fato de serem utilizadas duas emissões distintas do mesmo espectro de emissão torna esse método menos suscetível a erros de medição ou ruídos advindos do aparato experimental do espectrofluorímetro, dessa forma, esse método também recebe o nome de “autorreferência”. Isso seria diferente se a medida da temperatura fosse feita utilizando a mesma emissão em temperaturas diferentes, pois em uma das medidas poderia haver um erro que não estivesse presente nas demais, e, portanto, as correções não poderiam ser feitas.

Existem diversos fatores que podem afetar a probabilidade de emissão para cada nível de energia. O fator mais importante é a separação entre os níveis de energia do TR. Se os níveis forem muito próximos da ordem de $k_B T$ (sendo k_B , a constante de Boltzmann e T , a temperatura), não será possível ocupar apenas um nível pois pela estatística de Boltzmann a população desse nível será redistribuída entre os níveis de energia próximos (Wang *et al.*, 2021).

Supondo que um íon possua o estado fundamental no nível chamado de 0 e seja excitado até um nível 1 que está acoplado termicamente com o nível 2. Conforme

a estatística de Boltzmann, a população do nível 2 será escrita com base na expressão:

$$N_2 = N_1 e^{(-\Delta E/k_B T)}$$

Onde N_1 é a população no nível 1, N_2 a população no nível 2 e ΔE é a diferença de energia entre os níveis 1 e 2. A partir do número de população em cada estado é possível calcular a intensidade da emissão após ocorrer a desexcitação desses níveis para o estado fundamental, sendo que a intensidade da emissão proveniente do nível 1 será dada por:

$$I_1 = \varphi_1 N_1$$

Sendo φ_1 uma constante que depende de diversos fatores relacionados ao nível emissor como fatores geométricos e eficiência quântica. Da mesma forma podemos expressar a intensidade da emissão proveniente do nível 2 como:

$$I_2 = \varphi_2 N_2$$

E a razão entre as intensidades será obtida fazendo:

$$I_2/I_1 = \frac{\varphi_2 N_2}{\varphi_1 N_1}$$

A razão entre φ_2 e φ_1 é dada por:

$$\frac{\varphi_{2j}}{\varphi_{1j}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}},$$

sendo os termos g_i referente a degenerescência do nível i , σ_j a seção transversal de emissão e ω_{ij} a frequência angular de transição fluorescente, tendo como j o nível fundamental e os níveis $i = 1, 2$ participantes da transição (Wade, 2003).

Substituindo o valor de N_2 obtido anteriormente, temos

$$I_2/I_1 = (\varphi_2/\varphi_1)e^{(-\Delta E/k_B T)} = R$$

A relação entre as intensidades na equação anterior é exponencial, se aplicarmos o logaritmo de ambos os lados obtemos que

$$\log R = \log(\varphi_2/\varphi_1) - \frac{\Delta E}{k_B T}$$

O primeiro termo do lado direito da igualdade é uma constante e o segundo termo é inversamente proporcional a T .

A sensibilidade térmica é um importante parâmetro para a performance do material termométrico. A sensibilidade pode ser dividida em sensibilidade absoluta e sensibilidade relativa. A sensibilidade absoluta é o quanto a razão (R) entre as intensidades muda quando a temperatura é variada em 1 K, tendo a unidade K^{-1} e pode ser calculada usando a expressão:

$$S_a = \left| \frac{dR}{dT} \right| = R \frac{\Delta E}{k_B T^2}$$

Já a sensibilidade térmica relativa é definida como a variação percentual da razão entre as intensidades em relação a si mesma quando a temperatura muda em 1 K (com unidade $\%.K^{-1}$), calculada pela expressão:

$$S_r = \left| \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT} \right| \cdot 100\%$$

Sendo R_0 a razão calculada em uma temperatura de referência que comumente é tomada como a razão à temperatura mais baixa (Wang *et al.*, 2021).

Nas Tabelas 2.1 e 2.2 estão expressos alguns resultados de sensibilidade térmica relativa para diversas matrizes.

Íon dopante	Material	Faixa de temperatura (K)	Sr (% K ⁻¹)	Referência
Eu ³⁺	NaEuF ₄	298-523	0,43	Tian, 2014
Eu ³⁺	GdAlO ₃	293-773	2,96	Lojpur, 2016
Eu ³⁺	Gd ₂ Ti ₂ O ₇	303-423	0,95	Lojpur, 2016
Eu ³⁺	Telurita	293-480	2,75	Rai, 2007
Eu ³⁺	Calibo	293-550	2,75	Rai, 2007
Eu ³⁺	Li ₄ SrCa(SiO ₄) ₂	293-473	1,51	Shi <i>et al.</i> , 2019
Eu ³⁺	Ba ₅ SiO ₄ Cl ₆	313-493	0,87	Du <i>et al.</i> , 2020

Eu ³⁺	Ca ₆ BaP ₄ O ₁₇		77-500	1,53	Zhou <i>et al.</i> , 2019
Eu ³⁺	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅		293-423	0,62	Wu <i>et al.</i> , 2019
Eu ³⁺	BaY ₂ Si ₃ O ₁₀		293-553	0,58	Qian e Zhang, 2020
Eu ³⁺	YVO ₄		300-800	0,6	Getz, 2019
Er ³⁺	YVO ₄		300-675	1,20	Getz, 2019
Er ³⁺	Y ₂ O ₃		296-500	1,5	Brandão, 2019
Nd ³⁺	Gd ₂ O ₃		288-323	1,75	Balabhadra, 2015
Nd ³⁺	β-NaYF ₄		323-673	1,12	Tian, 2014
Nd ³⁺	La ₂ O ₂ S		30-600	1,58	Jiang, 2014
Nd ³⁺	La ₂ O ₂ S		30-600	0,18	Jiang, 2014
Nd ³⁺	LaF ₃		298-338	0,10	Jaque, 2016
Nd ³⁺	α-NaYF ₄		273-423	0,12	Wawrzynczyk, 2012
Nd ³⁺	LiNdP ₄ O ₁₂		200-500	0,22	Marciniak, 2016
Nd ³⁺	Y ₃ Al ₅ O ₁₂		288-343	0,15	Benayas, 2015
Nd ³⁺	YVO ₄		298-333	0,19	Kolesnikov, 2016
Nd ³⁺	P–K–Ba–Al		300-850	1,50	Pérez-Rodríguez, 2014
Nd ³⁺	Silica			1,68	Wade, 1999
Nd ³⁺	YAG		283-343	0,15	Benayas, 2015
Nd ³⁺	NaYF ₄		273-423	0,12	Wawrzynczyk, 2012
Nd ³⁺	LaF ₃		283-333	0,10	Rocha, 2013
Tb ³⁺	KLaP ₄ O ₁₂		273-473	5,5	Drabik, 2020
Tb ³⁺	Gd(WO ₄) ₂		273-573	1,83	Stefanska, 2021

Tabela 2. 1 Sensibilidade térmica de materiais dopados com íons terras raras encontrados na literatura.

Íon dopante	Material	Faixa de temperatura (K)	Sr (% K ⁻¹)	Referência
Er ³⁺ /Yb ³⁺	NaYF ₄	294-333	1,20	Vetrone, 2010
Er ³⁺ /Yb ³⁺	CaF ₂	299-323	1,60	Dong, 2011
Tm ³⁺ /Yb ³⁺	CaF ₂	299-323	0,25	Dong, 2011
Eu ³⁺ /Dy ³⁺	YVO ₄	500-750	3,6	Getz, 2019
Eu ³⁺ /Dy ³⁺	YVO ₄	500-70	3,0	Getz, 2019
Eu ³⁺ /Tm ³⁺	YVO ₄	500-775	1,9	Getz, 2019
Yb ³⁺ /Nd ³⁺	La ₂ O ₃	300-1200	1,4	Guojun, 2018

Tabela 2. 2 Termômetros típicos baseados em dois tipos de íon lantanídeo.

2.3. Nanotermometria luminescente por intensidade (ILNth)

Conforme discutido anteriormente, uma das formas para determinar a sensibilidade térmica utilizadas na nanotermometria através do espectro de emissão é a nanotermometria luminescente por intensidade (ILNth). Nessa abordagem são monitorados os valores das intensidades máximas das emissões (picos de emissão) e sua variação com a mudança de temperatura. Através dessa variação é possível obter informações dos níveis eletrônicos, assim como estabelecer uma aproximação da dependência das emissões com a temperatura.

A diminuição da intensidade de emissão é chamada de “quenching”, e nos íons lantanídeos essa supressão da intensidade em relação com a temperatura pode ocorrer através de relaxação multifônica, transferência de energia para estados eletrônicos ligantes e por transferência de carga CT (Gálico, 2019). Existem abordagens físicas e matemáticas para cada um desses processos de forma independente, entretanto é comum a utilização da equação de Arrhenius e teoria de Mott-Seitz como ferramentas para predição desses fenômenos.

Uma abordagem física utilizada nos cálculos das ILNth é a utilização da equação de Arrhenius. A equação de Arrhenius é utilizada nos cálculos de reações químicas de onde é possível extrair o valor da energia de ativação desse processo químico (Menzinger, 1969). Essa equação tem a forma

$$k(T) = k(0) \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right)$$

Sendo k a taxa de reação, K_B a constante de Boltzmann e E_a a energia de ativação da reação. A utilização dessa equação na análise da variação da intensidade com a temperatura é de certa forma razoável, porém não é a mais completa pois apesar de predizer o valor da intensidade em certa temperatura ela não leva em conta certos efeitos físicos mais detalhados como os diferentes processos de transições não-radiativas.

Uma teoria mais abrangente é chamada de teoria de Mott-Seitz que leva em conta os tempos de vida dos processos não-radiativos. A probabilidade de transição de um determinado nível energético é dada pela combinação das probabilidades de transição radiativas e não-radiativas desse íon:

$$W = W_r + W_{nr}$$

Também é conhecido que a probabilidade de transição é inversamente proporcional ao tempo de vida dessa transição de forma que a última equação se torne

$$W = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} = \frac{1}{\tau(T)}$$

Onde o tempo de vida não-radiativo τ_{nr} é descrito pela equação do tipo Arrhenius na forma

$$\tau_{nr} = \tau_{nr}(0) \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right)$$

Sendo $\tau_{nr}(0)$ o tempo de vida não-radiativo na temperatura $T = 0K$, ΔE a energia de ativação do processo e K_B a constante de Boltzmann. Utilizando essa equação podemos chegar na expressão da probabilidade de transição total como sendo:

$$\tau(T) = \frac{\tau_r}{1 + \alpha \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right)}$$

O termo τ_r referente ao tempo de vida do processo radiativo é considerado independente da temperatura, dessa forma chamamos τ_r de τ_0 , e o termo $\alpha = \frac{\tau_0}{\tau_{nr}(0)}$.

Utilizando a relação entre as razões de intensidade e tempo de vida:

$$\frac{I(T)}{I_0} = \frac{\tau(t)}{\tau_0}$$

Chegamos à relação entre intensidades dependente da temperatura na forma:

$$I(T) = \frac{I_0}{\left(1 + \alpha \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right)\right)}$$

É possível reescrever essa expressão abrangendo mais de um processo não-radiativo, de forma que a intensidade dependente da temperatura seja dada por:

$$I(T) = \frac{I_0}{\left(1 + \alpha_1 \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{K_B T}\right) + \alpha_2 \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{K_B T}\right) + \alpha_3 \exp\left(\frac{-\Delta E_3}{K_B T}\right)\right)}$$

Sendo $\alpha_i = \frac{\tau_0}{(\tau_{nr})_i}$ referentes aos diferentes processos não radiativos e ΔE_i as energias de gap entre os níveis energéticos das transições envolvidas. Se considerarmos

apenas um processo não radiativo como responsável pela variação da emissão é possível escrever:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \alpha \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right)$$

ou

$$\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) = \frac{-\Delta E}{K_B T} + \ln(\alpha)$$

Dessa forma, tendo os valores para as intensidades de emissão inicial e na temperatura T, é possível a partir do gráfico de $\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$ por $\frac{1}{T}$ determinar o valor da energia de gap entre os níveis de emissão e de de-excitação (também chamada de energia de ativação) e também o valor da constante relacionada ao processo não radiativo responsável pelo quenching fazendo uma aproximação linear.

Petrov e Baialiff em 1995 estudaram a relação entre as energias de ativação obtidas através das duas aproximações citadas (através da equação de Arrhenius e aproximação de Mott-Seitz). Neste estudo foi avaliado que a energia de ativação obtida por meio da aproximação de Mott-Seitz é mais fidedigna enquanto a energia de ativação determinada pela equação de Arrhenius requer correções dependentes da temperatura (Petrov e Baialiff, 1995).

Amostra	E _a (eV)	Emissão (nm)	Temperatura (K)	Referência
YAG:Ce³⁺	0.136 0.125	340 460	25-573	Zhang et al, 2008
SrSi₂AlO₂N₃:Eu²⁺ SrSi₂AlO₂N₃:Yb²⁺	0.23 0.16	497 560	4-600 5-600	Bachmann et al, 2009
PMMA:Eu(dbm)₃phen	0,12	612/450	298-373	Suarez et al, 2012.
BaLa0.7Eu0.3MgNbO	0,27	-	350-473	Li et al, 2018
GaAs:Yb³⁺ GaAs:Er³⁺	0.65 0.67	- 1540	300-400 350-420	Seghier et al, 1994
In₂O₃: Er³⁺	0,46	610	60-300	Lin et al, 2013
La_{2.9}Si₆N₁₁:0.1Dy³⁺, 0.07Tb³⁺	0.18	545	298-473	Liu et al. 2019

Tabela 2. 3 Energia de ativação para diferentes materiais dopados com lantanídeos encontrados na literatura.

Embora haja formalismos para descrever matematicamente as ILNth levando em conta parâmetros físicos específicos, em algumas situações é necessário utilizar aproximações lineares. Em casos em que a intensidade varia linearmente com a temperatura o coeficiente angular da reta indica a resolução da medida. Retas (Função linear) com maior coeficiente angular apresenta maior variação no valor da intensidade em um dado intervalo de temperatura do que retas com menor coeficiente angular.

2.4. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

As propriedades físicas e químicas dos materiais podem ser analisadas utilizando diversas técnicas que podem ser baseadas em análises ópticas, térmicas e mecânicas. Nas análises ópticas a interação da luz com o material ocasiona o efeito de reflexão das ondas incidentes. A cor percebida pelos nossos olhos quando observado um objeto iluminado sob a luz do sol é justamente a reflexão de ondas eletromagnéticas referentes a essa determinada cor que foi refletida ou espalhada pelo objeto. Nesse caso existe a informação de que o material absorve os demais comprimentos de onda do espectro visível, ou seja, o fato de observar a luz refletida forneceu uma informação sobre a natureza do objeto.

A reflectância é definida como a razão entre a onda incidente e a onda refletida. Para sólidos, a reflectância total é considerada como a soma das componentes reflectância especular com a reflectância difusa. O valor de ambas é afetado por diversas propriedades conhecidas como “estado de superfície” que engloba o tamanho das partículas, relevos, estruturas, etc. (Escadafal, 1989)

Quando a amostra apresenta partículas não orientadas (distribuídas em direções aleatórias), e a dimensão da partícula é menor que a seção transversal do feixe incidido, ocorre diferentes interações entre as ondas refletidas, transmitidas, absorvidas e difratadas. Esse fenômeno oriundo desses efeitos é chamado de reflectância difusa. Idealmente esse fenômeno de reflectância difusa obedece a lei dos cossenos de Lambert. Essa lei diz que a radiação por unidade de superfície e unidade de ângulo sólido é proporcional ao cosseno do ângulo da luz incidente e do cosseno do ângulo do observador (Torrent e Barrón, 2008).

Essa técnica consiste na incidência de ondas eletromagnéticas de comprimentos de onda específicos que variam em uma faixa escolhida. Após interagir com o objeto, as ondas refletidas são captadas por um detector que fornece as informações sobre a porcentagem de fótons que foram refletidos pelo material em cada comprimento de onda.

O espectro fornecido nessa técnica mostra regiões de picos e vales no valor da intensidade com a mudança do comprimento de onda. Essas regiões estão relacionadas às composições do material. No caso de materiais dopados com impurezas químicas, como íons, é possível a partir desse espectro determinar os níveis de energia do íon ou vice-versa.

A partir dos dados da reflectância difusa e utilizando o método de Kubelka-Munk é possível obter o valor do band gap óptico da amostra. Para isso é considerado a função de reemissão de Kubelka-Munk (Kubelka e Munk, 1931):

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Onde:

$$R_{\infty} = \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}}$$

Sendo K e S os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente, de Kubelka-Munk, e R_{∞} a reflectância da amostra com espessura infinita. Para situações em que a luz é espalhada de forma difusa o coeficiente de absorção de Kubelka-Munk torna-se duas vezes o valor do coeficiente de absorção óptico α , ou seja,

$$K = 2\alpha$$

Enquanto o valor do coeficiente de espalhamento se mantém constante, dessa forma a função de reemissão ao multiplicarmos pelo valor da energia do fóton $h\nu$ se torna

$$F(R_{\infty})h\nu = \frac{2\alpha}{S} h\nu$$

A partir do método de Tauc é possível relacionar a energia de gap E_g com o coeficiente de absorção óptico pela expressão (Tauc, 1966):

$$ahv = C_1(hv - E_g)^n$$

Nessa expressão a constante C_1 é uma constante de proporcionalidade. O valor de n depende do tipo de transição eletrônica, sendo $n = \frac{1}{2}$ para transição direta permitida, $n = \frac{3}{2}$ para transição direta proibida, $n = 2$ para transição indireta permitida e $n = 3$ para transição indireta proibida. Para casos como materiais cristalinos em forma de pó é utilizado o valor de transição direta permitida devido ao grande número de cristalitos e suas variações de dimensões. Organizando as equações chegamos a relação entre a função de reemissão de Kubelka-Munk e bandgap direto na forma:

$$[F(R_\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_g)$$

A partir dessa expressão é possível ver que quando o termo do lado esquerdo da igualdade vai a zero para um dado $h\nu_i$ o lado direito se torna:

$$E_g = h\nu_i$$

Que seria a energia de band gap óptico do material. De fato, quando é feito o gráfico de $[F(R_\infty)hv]^2$ por $h\nu$, a função não chega a zero, entretanto ao fazer a extrapolação do gráfico de forma linear é possível chegar ao valor da energia de band gap óptico.

2.5. Espectroscopia Raman

A interação entre luz e matéria pode apresentar diferentes processos como reflexão, transmissão, absorção e espalhamento. A natureza quantitativa desses processos depende tanto das propriedades da onda eletromagnética incidida quanto das propriedades intrínsecas do material. Diversos formalismos teóricos e aparatos experimentais foram desenvolvidos para o estudo dessas propriedades e uma das análises bastante importante é a espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman foi desenvolvida em 1928 por C.V. Raman, cientista indiano que recebeu o prêmio nobel em 1930 pelo desenvolvimento desta técnica onde foi demonstrado o comportamento inelástico no espalhamento de ondas eletromagnéticas quando incididas em um material. Esse tipo de espalhamento foi previsto por A. Smekal em 1923 (Solé *et al.*, 2005).

No espalhamento Raman é estudado o comportamento da onda eletromagnética após interagir com o material e ser espalhada, no caso de uma onda eletromagnética de frequência ν_0 , grande parte dos fótons serão espalhados com a mesma frequência dos fótons de incidência, configurando um espalhamento elástico ou “espalhamento Rayleigh” $\omega_e = \omega_0$. Outra parte dos fótons sofrerá espalhamento inelástico resultando em fótons espalhados com frequências diferentes da frequência dos fótons incidentes $\omega_e = \omega_0 \pm \Omega$. Em sistemas moleculares essa diferença de frequência (Ω) entre as ondas incididas e espalhadas podem estar associadas a transições energéticas como rotação, vibração e níveis eletrônicos. Já para sólidos essa diferença e energia está associada as frequências de fônon. Diferente da onda eletromagnética incidente, a onda espalhada tem como propriedade a polarização, que assim como a intensidade, varia de acordo com a direção do observador devido ao fato de as ondas serem espalhadas em todas as direções (Long, 1977).

A Figura 2.2 abaixo extraída do livro intitulado “An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids” (Solé et al., 2005) ilustra o espectro de espalhamento. A linha central e mais intensa é atribuída ao espalhamento Rayleigh, as duas linhas menos intensas a direita do pico central são as chamadas linhas anti-Stokes, que são referentes aos fótons que possuem maior energia que os fótons incidentes. Por último as linhas à esquerda do pico central referem-se as linhas Stokes, cujos fótons possuem energia menor que a energia do fóton incidentes.

Para ocorrer o surgimento do espalhamento Stokes os fótons transferem energia para o material através de vibrações e assim perdem energia, por sua vez no espalhamento anti-Stokes o fóton espalhado ganha energia e isso depende da população de estados excitados do material, que fornecerá energia para os fótons, fazendo com que sua energia supere a energia do fóton incidente. O fato de se encontrar sistemas em estados excitados naturalmente ser menos provável que em seu estado fundamental justifica o fato da intensidade das linhas anti-Stokes serem menores que as intensidades das linhas Stokes.

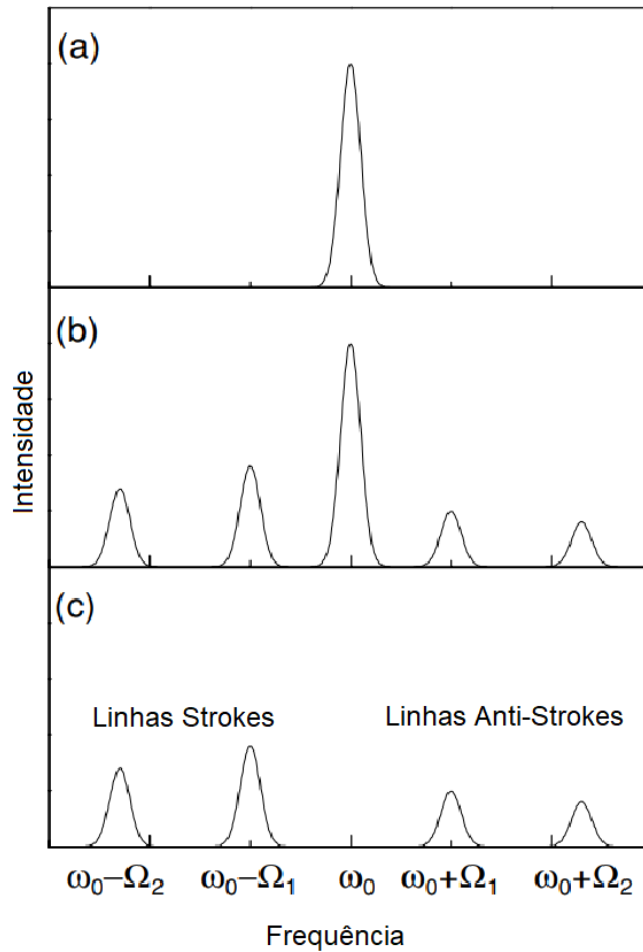


Figura 2. 5 Linhas Stokes e anti-Stokes (Solé et al., 2005).

2.6. Íons terras-raras

Os terras-raras (ou TR's) são compostos pela família dos lantanídeos e pelos átomos de ítrio e escândio. O termo 'terra' é referido na nomenclatura arcaica a misturas de óxidos (como os metais alcalinoterrosos), devido ao fato de que os primeiros elementos terras-raras foram obtidos através de seus óxidos. O primeiro mineral de óxido de terra-rara descoberto foi encontrado em 1787 por Carl Axel Arrhenius em uma vila chamada Ytterby na Suécia. O material encontrado por ele era um mineral escuro. O primeiro a obter o óxido puro desse mineral foi Johan Gadolin, que nomeou o novo óxido de Ytterbita. Então, de 1787 até o início da década de 1910, diversos cientistas se empenharam em obter e isolar novos óxidos desses átomos. Hoje, sabe-se que esses elementos não são raros, e que são relativamente comuns de se encontrar na litosfera terrestre. Dentre os terras-raras, o que se encontra com menos frequência é o túlio, porém é tão comum quanto o bismuto (ca. 2×10^{-5} %) e

mais frequente de ser encontrado que As, Cd, Hg e Se, que não são considerados raros (Abrão, 1994; Sinha, 2013).

A área de física dos materiais objetiva o desenvolvimento de novos compostos com propriedades que possam ser de interesse para aplicação em comunicações, biomedicina, eletrônica, etc. Uma forma de criação de novos materiais é utilizando a dopagem por átomos (ou impurezas) em redes cristalinas. Assim como os demais metais, os TR's são alvo de pesquisa para o desenvolvimento de novos materiais e podem ser utilizados como dopantes em redes cristalinas. Geralmente os TR's são inseridos em redes cristalinas onde possuem átomos com raio atômico próximo aos deles, como por exemplo o átomo de alumínio.

O principal efeito da dopagem de cristais por impurezas é a modificação dos níveis de energia do cristal (assim como a mudança da rigidez e condutividade térmica e elétrica) onde esses novos níveis de energia são responsáveis por novas bandas de absorção e emissão que antes não existia no cristal não dopado. Isso gera diversas possibilidades de aplicações de materiais dopados, variando tanto com a dopagem quanto o cristal que hospeda o dopante, como por exemplo guias de ondas, LEDs, amplificadores, etc. Atualmente sabe-se que apenas um número de íons pode ser utilizado para gerar centros opticamente ativos, sendo os mais relevantes os metais de transição, que possuem a camada $3d$ incompleta, e os íons terras-raras que possuem a camada $4f$ incompleta. Os terras-raras (TR's) podem ser incorporados em cristais tanto na forma divalente (TR^{2+}) quanto na forma trivalente (TR^{3+}), sendo removidos elétrons das camadas $5d$, $6s$ e $4f$.

Os íons terras-raras trivalentes possuem a configuração eletrônica de valência na forma $5s^2 5p^6 4f^n$ com n variando de 1 a 13, sendo $n = 1$ para o Ce^{3+} e $n = 13$ referido ao íon Yb^{3+} . Os elétrons de valência estão localizados no nível $4f$ e são blindados pelos elétrons localizados nos níveis $5s$ e $5p$. Devido a essa blindagem eletrônica da camada $4f$, os íons terras-raras apresentam uma característica relevante, eles são pouco afetados pelos campos cristalinos da rede cristalina hospedeira. O deslocamento de energia e a abertura de níveis de energia são menores que a perturbação causada pelo efeito spin-órbita, isso significa que mesmo localizados em cristais, os níveis de energia dos íons TR^{3+} são próximos aos níveis de energia desses íons livres. Dessa forma, é de se esperar que os espectros de dois cristais

diferentes dopados com o mesmo terra-rara possuam traços semelhantes como a emissão e absorção característica dos íons dopante.

A nomenclatura utilizada para distinguir os níveis de energia é chamada de nomenclatura de Russel-Saunders, ou acoplamento LS, onde os termos espectroscópicos são escritos como:

$$^{(2S+1)}L_J^O$$

Sendo S o momento angular de spin total, L o momento angular orbital total, J o momento angular total do átomo e O o índice que indica os termos com paridade ímpar.

Em 1968, Dieke e colaboradores obtiveram um diagrama dos níveis de energia de íons terras-raras trivalentes situados em um cristal de cloreto de lantânio (LaCl_3). Esse diagrama é conhecido como diagrama de Dieke, as linhas mais espessas representam os níveis de energia com maior número de degenerescência, ou seja, que pode ser aberto em $2J+1$ componentes quando J é inteiro, e $J+1/2$ componentes quando J é semi-inteiro, essa abertura de níveis de energia é conhecida como efeito Stark. Esse diagrama foi obtido através de cálculos teóricos e depois corrigido utilizando espectros de absorção dos terras raras. O hamiltoniano é escrito como

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} + H_{CC}$$

O termo H_0 refere-se a energia cinética dos elétrons enquanto o termo H_C está relacionado a interação de coulomb entre a carga nuclear efetiva e os elétrons da camada 4f. O termo H_{SO} representa o acoplamento spin-orbita e o último termo H_{CC} corresponde a perturbação causada pelo campo cristalino da matriz nos elétrons da camada 4f.

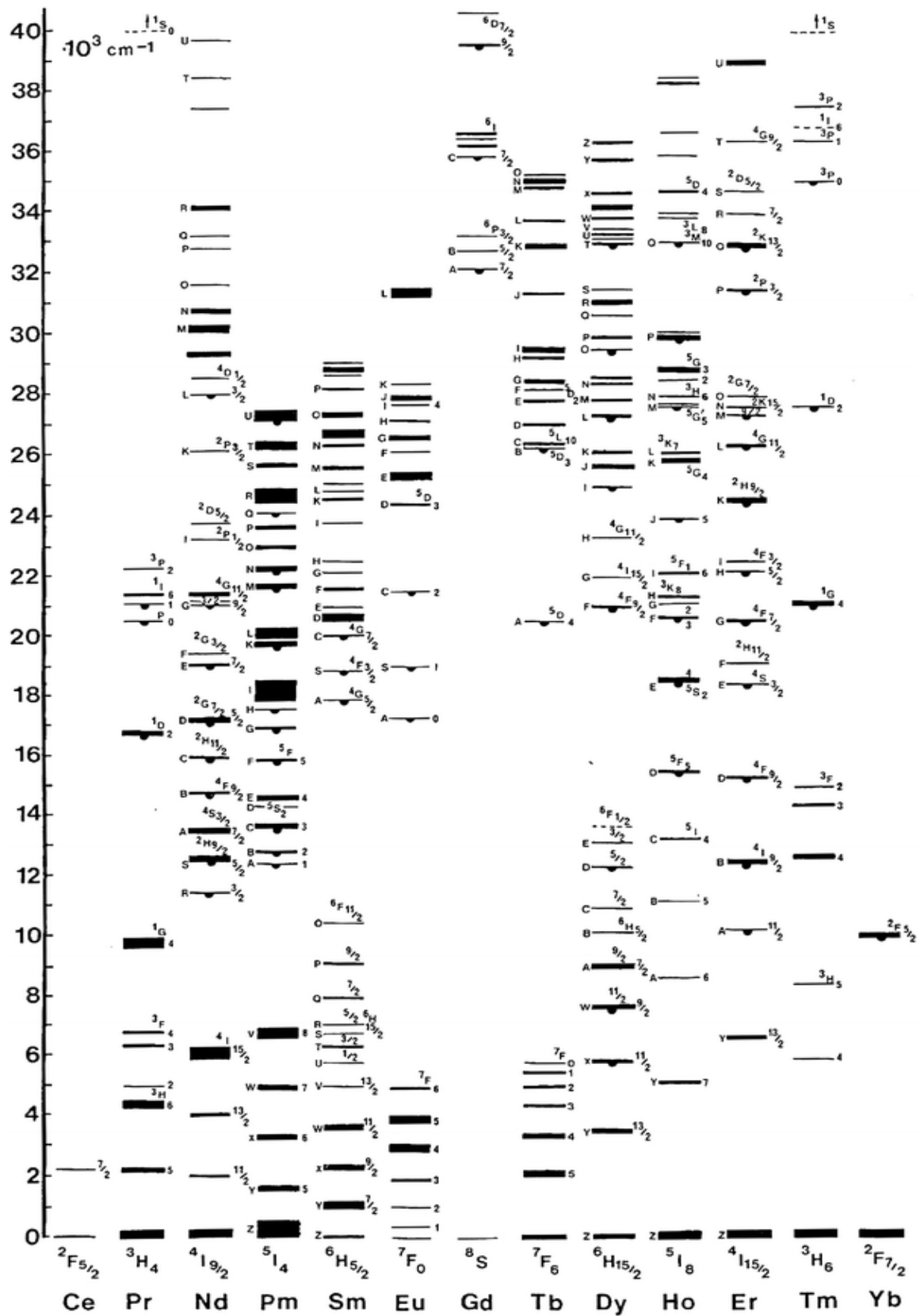


Figura 2. 6 Diagrama de Dieke apresentando os níveis de energias dos íons lantanídeos trivalentes em cloreto de lantânio (Dieke e Crosswhite, 1963).

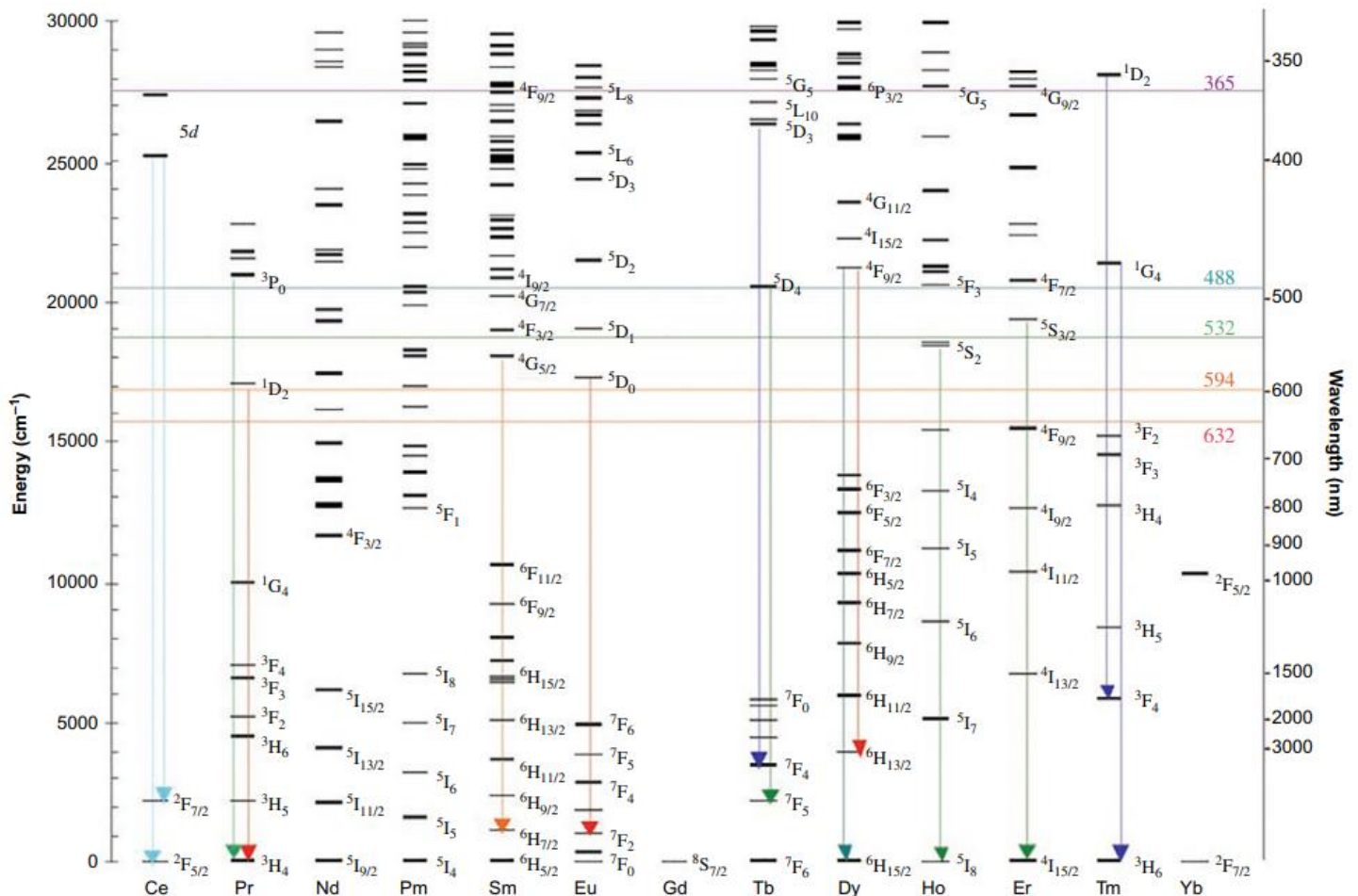


Figura 2. 7 Diagrama de níveis de energia de íons TR³⁺ observados em vidros silicatos. (Dejneka, 2003).

No diagrama de Dieke os níveis de energia que apresentam um semicírculo são os níveis onde são observadas emissões de luz, enquanto nos demais níveis ocorrem transições não-radiativas. Esse diagrama é útil para análises de espectro de absorção e emissão, pois nele é possível visualizar a faixa onde podem ocorrer a absorção de luz incidente e também a emissão de luz através da desexcitação radiativa.

Essa similaridade entre os níveis de energia dos íons TR's³⁺ quando sujeito a um campo cristalino e os níveis de energia dos íons livres permite utilizá-los como uma ferramenta para sondagens dos meios cristalinos tanto na análise de simetria, luminescência e termometria dos cristais.

Os estudos de mecânica quântica propõem que transições entre estados de mesma paridade são proibidas por dipolos elétricos, ideia conhecida como regra de

Laporte. Sabe-se que as transições dos íons terras-raras ocorrem na camada $4f \rightarrow 4f$, e segundo a regra de Laporte, seriam proibidas. Experimentalmente, no entanto, são frequentemente observadas suas ocorrências. Uma proposta foi elaborada por Van Vleck em 1937, de que as transições ocorriam mediante a dipolo-elétrico forçado. Mais tarde, Judd e Ofelt formularam uma teoria de forma independente de que o estado de transição não é um estado puro, mas uma mistura de funções de onda da camada $5d$ e da camada $4f$. Portanto, a paridade dos orbitais resultantes não está bem definida, e dado que as transições ocorrem via dipolos elétricos forçados, não há violação da regra de Laporte (Vleck, 1937; Judd, 1962; Ofelt, 1962).

2.6.1. Neodímio

O íon de Neodímio trivalente Nd^{3+} , com distribuição eletrônica $[\text{Xe}]4f^3$, foi o primeiro íon utilizado em meio ativo de laser, apresentando uma alta eficiência quântica de luminescência. Devido as suas características, diversos estudos buscam materiais que melhor amplifiquem a eficiência quântica de luminescência do neodímio, incluindo matrizes co-dopadas com outros íons terras-raras (Weber, 2000; Beeby e Faulkner, 1997).

O diagrama apresenta os níveis de energia onde ocorrem as principais transições radiativas. O neodímio pode ser excitado na faixa dos 808 nm e perde energia por processos não radiativos fazendo com que o átomo atinja o nível $^4F_{3/2}$, que possui um tempo de vida radiativo de 200 - 1200 μs . Após isso o íon decai radiativamente emitindo luz em 890 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), 1060 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) e 1340 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) (Igonnet, 2001).

Como exemplo de aplicação, um estudo realizado por Moura e colaboradores (2017), utilizou um cristal de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ para o desenvolvimento de Lasers Randômicos de duas cores (duas emissões), onde foram observadas emissões em 1063.5 e 1065.1 nm, atribuídas às transições do Nd^{3+} ao ser excitado em 811 nm.

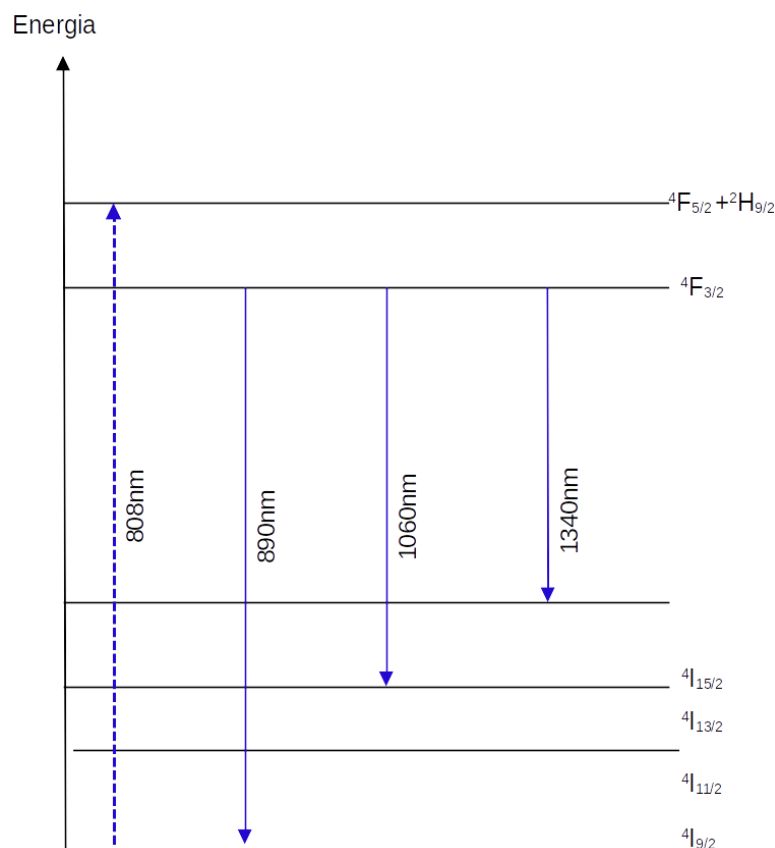


Figura 2. 8 Diagrama parcial aproximado de transições do neodímio trivalente (Autor, 2023; Suta,2020).

2.6.2. Európio

O íon európio trivalente (Eu^{3+}) possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$ e apresenta absorção em comprimentos de onda próximo a 394 nm, possuindo seis emissões característica próximas a 580 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 590 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 620 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 650 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$), 700 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) e 750 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$), conforme mostrado no diagrama parcial a seguir.

A probabilidade de emissão espontânea entre dois estados energéticos é relacionada às contribuições de dipolos dos respectivos níveis. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,3,5}$ são proibidas para dipolo magnético e dipolo elétrico induzido já que as forças tanto de dipolo elétrico induzido quanto dipolo magnético são nulas. Já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ não possui contribuições de dipolo elétrico, mas é permitida por dipolo magnético. Nos íons terras-raras as transições por dipolo magnético são pouco afetadas pelo campo cristalino da vizinhança do íon devido à blindagem dos elétrons

de valência pelos subníveis 5s e 5p. No európio trivalente as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ são puramente de natureza de dipolo elétrico induzido (Werts *et al.*, 2002).

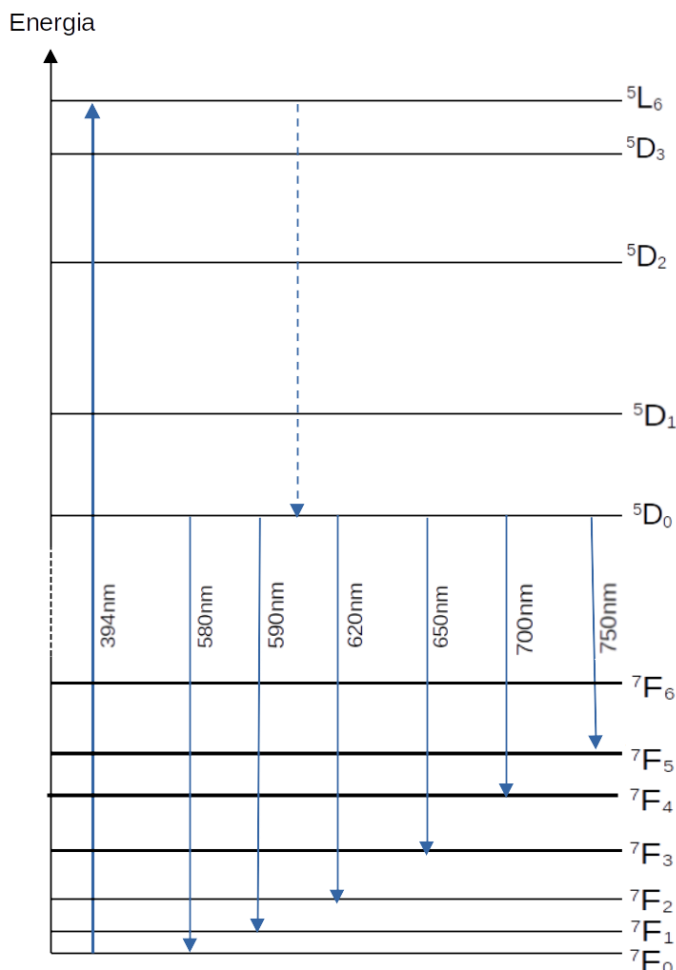


Figura 2. 9 Diagrama parcial aproximado de transições do íon európio trivalente (Autor, 2023; Borrero-González, 2020)

A intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (comprimento de onda na faixa do vermelho) tem alta sensibilidade ao meio em que o íon está situado enquanto a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (comprimento de onda na faixa do laranja) é independente do meio (Binnemans, 2015). Segundo a teoria de Judd-Ofelt, quando a intensidade da emissão no vermelho é menor que a intensidade da emissão no laranja, significa que o íon está imerso em um meio sem centro de inversão, ou seja, o meio tem baixa simetria (Bouzidi *et al.*, 2015).

2.6.3. Térbio

O íon de térbio trivalente (Tb^{3+}) apresenta distribuição eletrônica $[Xe]4f^8$. Quando excitado a 490 nm o íon de térbio emite radiação na faixa de 490 nm (transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$), 540 nm (transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), 590 nm (transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$), 620 nm (transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$) e 650 nm (transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$). Essas emissões ocorrem na região do verde e despertaram o interesse de pesquisa em materiais dopados com íons de térbio para produção de fósforos emissores de luz verde.

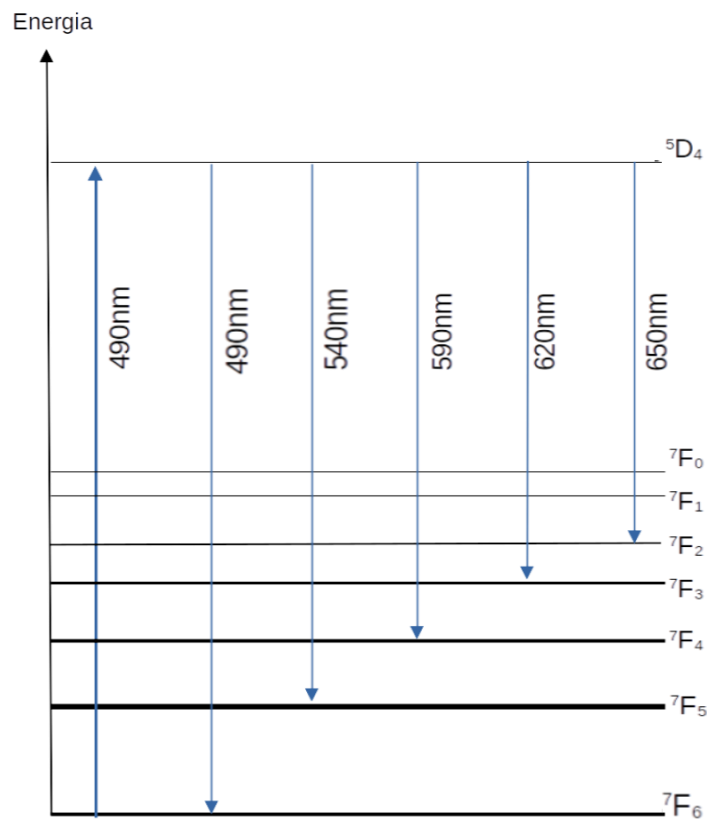


Figura 2. 10 Diagrama parcial aproximado de transições do íon térbio trivalente (Autor, 2023; Stefanska,2021).

Wakefield e colaboradores (1999) conduziram um estudo analítico das propriedades ópticas de nanopartículas de óxido de térbio, obtendo um material com forte luminescência no verde, sem a presença de emissão de luz azul e com 37% de eficiência quântica da nanopartícula. Os íons de itérbio apresentam o fenômeno de transferência de energia por ressonância. Hayakawa e colaboradores (1996) exibiram que essa transferência de energia por ressonância é promovida por interação de dipolo-quadrupolo entre dois átomos de térbio.

2.6.4. Érbio

O íon de érbio trivalente Er^{3+} possui configuração eletrônica na forma $[\text{Xe}]4f^{11}$. O érbio apresenta três principais emissões centradas em 520 nm (transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 540 nm (transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), ambas localizadas na região do verde, e emissão em 1530 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) no infravermelho próximo como apresentado no diagrama a seguir.

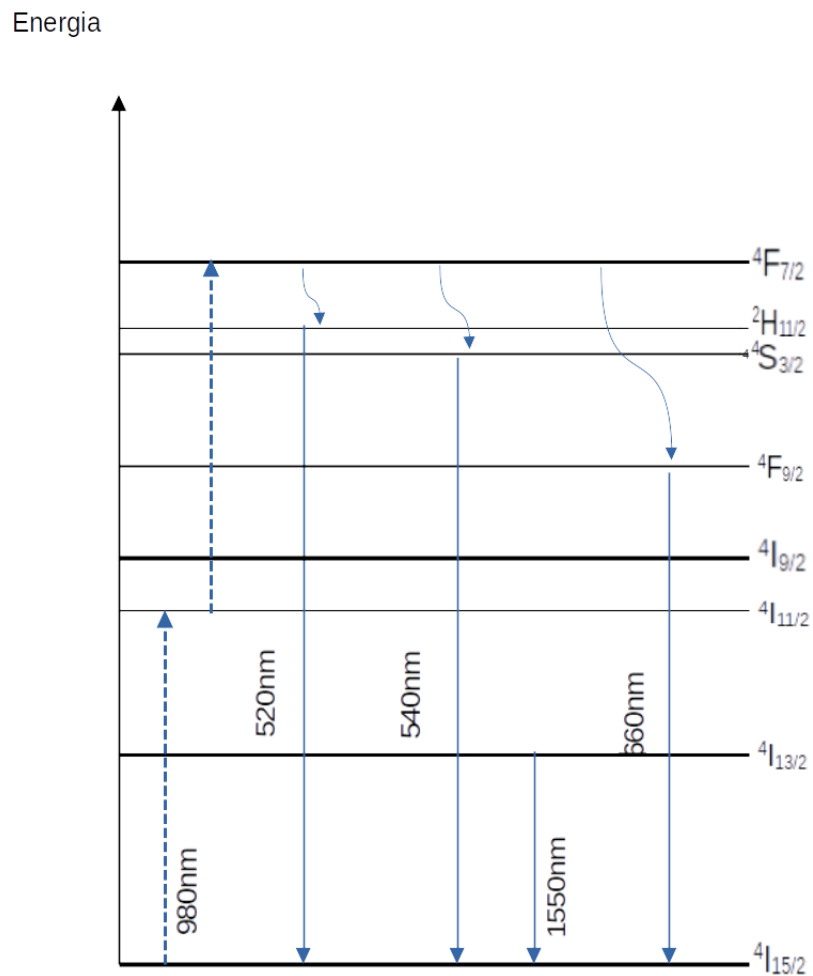


Figura 2. 11 Diagrama parcial aproximado de transições do íon érbio trivalente (Rakov, 2018; Brandão-Silva, 2018).

Esse íon tem baixa seção de choque e a relação das intensidades dessas duas emissões está fortemente relacionada com a temperatura da amostra. Em alguns casos, quando co-dopado com um íon sensibilizador como o Itérbio, as duas bandas

podem ser populadas através de excitações próximas do infravermelho (em torno de 980 nm). Isso é possível pois o Itérbio aumenta a eficiência de excitação do érbio na região do infravermelho através do processo de absorção de dois fótons (Cai e Xu, 2003; Jaque *et al.*, 2013).

2.6.5. Itérbio

O íon de itérbio tem a distribuição eletrônica na forma $[Xe]4f^{13}$. É comumente utilizado como dopante em matrizes que possuam outro terra-rara, pois o itérbio tem a característica de sensibilizador. Essa característica é atribuída a esse íon devido a sua alta seção de choque, que faz com que tenha uma boa absorção em comprimentos de onda na faixa de 980 nm e após a absorção pode transferir energia para a vizinhança através de processos tanto radiativos quanto por vibração. O Itérbio tem um diagrama de energia simples, quando comparado com os demais íons terras-raras.

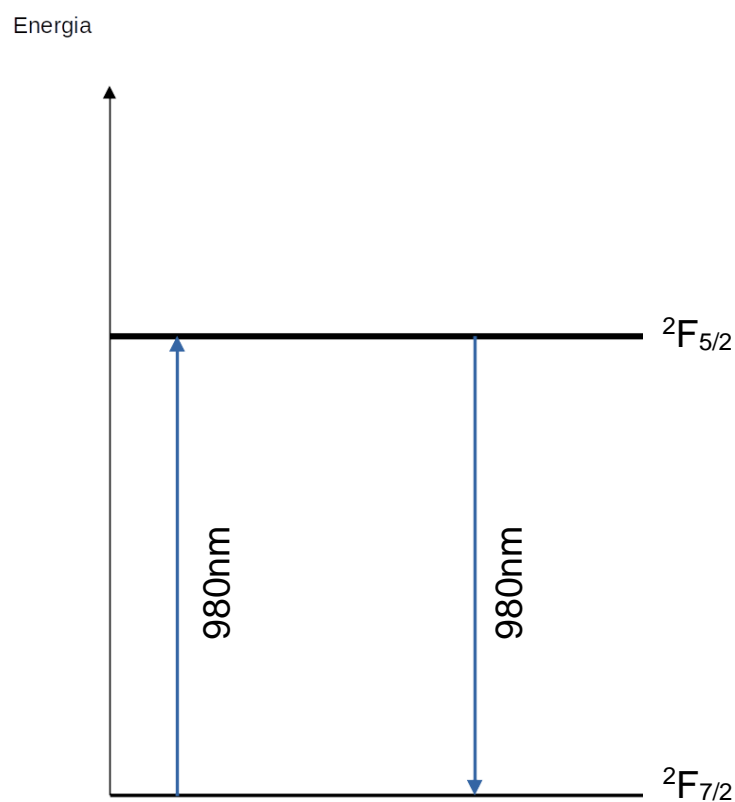


Figura 2. 12 Diagrama parcial aproximado de transições do íon itérbio trivalente (Autor, 2023, Zheng,2022).

Esse diagrama com poucos níveis de energia promove uma baixa probabilidade de transferência de energia por processos como relaxação cruzada e decaimento multifônico, processos relativamente frequentes em íons que possuam diversos níveis vibracionais (Chénais *et al.*, 2006; Paschotta *et al.*, 1997).

O itérbio apresenta o tempo de vida do seu estado excitado relativamente alto, da ordem de milissegundos. Isso faz com que ele possa absorver a radiação incidente e “armazenar” a energia, até emitir radiação, podendo ser absorvida por outro íon e assim amplificando a emissão na região do visível e infravermelho.

2.7. Análise das composições

2.7.1. Sistema ternário Si-Al-Y-O

Materiais com boa estabilidade química e propriedades termomecânicas tem sido de interesse para aplicações industriais. A alumina (Al_2O_3) é um material cerâmico comumente utilizado nas indústrias e que apresenta essas propriedades, além de resistências a choques térmicos e oxidação. Outra característica que torna a alumina atraente para ser utilizada em indústrias é o fato de seu ponto de fusão ser próximo a $2000\text{ }^\circ\text{C}$ e sua resistência a deformação, fazendo com que a alumina possa ser exposta a diversos ambientes de produção. Outro material que possui alta resistência a deformação, alta estabilidade química e de oxidação é o aluminato de Ítrio (Suzuki *et al.*, 1997).

O aluminato de Ítrio, também conhecido como YAG (Yttrium Aluminum Garnet), é um material que apresenta interessantes propriedades ópticas e mecânicas. Tem seu ponto de fusão em torno de $1970\text{ }^\circ\text{C}$. Geralmente os materiais “garnets” possuem estrutura cúbica e pertencem ao grupo espacial O_h^{10} (Speghini *et al.*, 2009).

Devido a presença do Ítrio e do Alumínio, o aluminato de ítrio é um bom hospedeiro para dopagens de terras raras. De fato, estudos analisam as aplicações do YAG dopado com átomo de cério trivalente, esse composto é muito utilizado na produção de cintiladores com aplicação em lasers apresentando alta luminescência próximo do comprimento de onda de 550 nm e rápidos pulsos de luz na faixa de 40 ns). O composto YAG:Ce também é utilizado na produção de lâmpadas fluorescentes,

LEDs, displays de tubos de raios catódicos, dentre outros dispositivos (Moszyński *et al.*, 1994; Tucureanu *et al.*, 2015; Ronda *et al.*, 1998; Blasse e Brill, 1967).

Os íons terras-raras tem como propriedade bem estabelecida a sua luminescência característica, pouco afetada pela matriz hospedeira. O cério em demais matrizes tem sua emissão característica na região espectral do ultravioleta e azul, porém no caso do YAG:Ce a abertura de degenerescência dos níveis emissores do cério faz com que o composto emita luz na região do verde-amarelo. Esse efeito ocorre pois o TR ocupa um sítio dodecahedral no aluminato de ítrio, que apresenta forte campo cristalino (Ueda e Tanabe, 2019; Xia e Meijerink, 2017).

Um composto que tem sido estudado é a mistura dos compostos aluminatos de ítrio ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$) com silicato SiO_2 que resulta em um vidro conhecido por YAS. Nesse composto a alumina aumenta o índice de refração da sílica e é tida como um elemento intermediário modificador de rede. A alumina também diminui a energia de fônon da sílica, fazendo com que aumente a probabilidade de emissão radiativa de íons dopantes (Jander e Brocklesby, 2004; Lee *et al.*, 2008). Já o composto Y_2O_3 ajuda a criar nano estruturas de fase YAS que ficam envoltas por silicatos. O composto YAS é considerado um bom hospedeiro para íons terras-raras devido a presença do ítrio e alumínio na matriz, sendo transparente para ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda na faixa de 200 nm – 3000 nm (Christie e Tilocca, 2010; Schaller e Stebbins, 1998; Lee *et al.*, 2021).

Recentemente, um estudo publicado por Lee *et al.* (2021), apresentou um método de construção de fibras nanoestruturadas de YAS dopadas com Túlio trivalente (Tm^{3+}) para potenciais aplicações em lasers. No composto YAS: Tm^{3+} as posições dos átomos de alumínio na matriz provocam compensação de carga no terra-rara reduzindo a formação de clusters, aumentando a resistência a perdas de intensidade das emissões para o meio (light photodarkening resistance). O material apresentou uma eficiência de inclinação de 14,14% e pulso máximo de energia de 1,27 nJ (Lee *et al.*, 2008).

Também em 2021, Daniel Walo-Martín e colaboradores publicaram um estudo utilizando YAS dopado com íons de neodímio trivalente para aplicação em sensor térmico a fim de analisar a dependência dos modos de galeria flutuantes (Whispering gallery modes-WGMs) em relação a temperatura da amostra. O material apresentou

uma sensibilidade térmica absoluta de $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e resolução de 0,2 K (Walo-Martín Et al., 2021).

2.7.2. Sistema ternário Si-Al-Ge-O

Vidros baseados em óxidos de germânio GeO_2 apresentam propriedades interessantes para a fabricação de guias de ondas e dispositivos ópticos, como por exemplo a possibilidade de fabricação de estruturas confinadas alterando o seu índice de refração (Valligatla *et al.*, 2006). Os vidros de germânio também apresentam transparência no infravermelho próximo, e permite a construção de fibras com pouca perda por absorção na região do infravermelho se comparado com os vidros de sílica. Medidas de espalhamentos feitas em vidros GeO_2 mostram que os espalhamentos elásticos seguem a lei de Rayleigh e isso ocorre geralmente em vidros que apresentam uma única fase (Anan'ev *et al.*, 2008).

O óxido de germânio apresenta uma banda de absorção perto de 240 nm que é devida as vacâncias de oxigênio na estrutura onde ocorre a redução do Ge^{4+} para Ge^{2+} . Essas vacâncias podem ser divididas entre monovacâncias neutras de oxigênio (NOMV) e divacâncias neutras de oxigênio (NODV) onde a primeira apresenta absorção próxima de 247 nm e a segunda próxima a 241 nm (Tsai *et al.*, 1994). Apenas a monovacância com absorção de 247 nm pode ser afetada pela incidência de radiação ultravioleta que resulta em uma outra banda de absorção para comprimentos de onda menores que 226 nm. Essa alteração no espectro de absorção resulta em uma mudança permanente no índice de refração do material. Ou seja, é possível utilizar a incidência de luz ultravioleta em materiais que contenham óxido de germânio a fim de produzir regiões com diferentes índices de refração, construindo uma rede de difração de Bragg (Hosono *et al.*, 1992).

O composto cristalino $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ tem a mesma estrutura da mulita. A mulita é um dos possíveis casos de sistemas alumino-silicatos ortorrômbicos. A forma geral da mulita é apresentada como $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$ e o ponto chave das estruturas desse tipo é o compartilhamento das camadas dos octaedros AlO_6 criando correntes paralelas ao eixo cristalográfico *c*.

De forma geral, compostos do tipo mulita apresentam propriedades interessantes como estabilidade térmica, como baixo coeficiente de dilatação e baixa

condução térmica. A mulita apresenta também alta resistência à compressão e corrosão sendo um material resistente (Schneider *et al.*, 2008).

Fengfeng Chi *et al.* em 2022 utilizaram $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}:\text{Cr}^{3+}$ em diferentes concentrações de dopagem de Cr^{3+} para o desenvolvimento de pc-LEDs (phosphor-converted light-emitting diodes). O material apresentou sob excitação de 430 nm um espectro de emissão amplo na região do infravermelho próximo com boa estabilidade térmica entre 300 K e 420 K (Chi *et al.*, 2022).

2.7.3. Alumino-Boratos

Scholze, em 1956 indicou pela primeira vez que compostos de alumino-borato possuem fase cristalina ortorrômbica. O sistema alumino-borato é tido como um material de alto ponto de fusão e estável mesmo em ambientes oxidantes. Ademais, os materiais alumino-boratos possuem baixo coeficiente de expansão térmica, assim sendo bons isolantes térmicos. Devido a essas características, materiais alumino-boratos têm sido alvo de investigações para diversas aplicações, como em setores automotivos (Scholze, 1956; Readey, 1992; Zhang *et al.*, 2006).

Diversos trabalhos foram realizados apresentando rotas de síntese de matrizes alumino-boratos, como por exemplo Elssfah *et al.* (2007), que apresentaram um processo de síntese contendo nitrato de alumínio e borato de sódio, produzindo fibras nanoestruturadas de alumino-borato de diâmetro de 20 - 40 nm em grande escala à temperatura de 850 °C.

Além de suas propriedades térmicas e oxidantes, a estrutura aluminoborato também se torna interessante para aplicações ópticas pois o íon de ítrio pode ser substituído pelos íons lantanídeos na matriz devido a seus raios atômicos serem similares (Maia *et al.*, 2007).

Yingli Zheng e Donghua Chen estudaram a preparação de um material fosfórico emissor de luz azul, baseado na dopagem de alumino-borato com íon de európio divalente (Eu^{2+}), sendo sintetizado através da reação de estado sólido modificada. Obtiveram nanopartículas com diâmetros variando de 20 a 50 nm, que são eficientemente excitadas na região do ultravioleta emitindo luz azul (Zheng e Chen, 2011).

Em outro trabalho, Yerpude *et al.* (2020) estudaram a produção de fósforos emissores de luz vermelha utilizando a dopagem de alumino-borato com íons de európio trivalente (Eu^{3+}), preparado através do método de combustão. O material apresentou fortes emissões em 591 nm e 614 nm sob excitação de 394 nm.

2.7.4. YBO_3

Materiais do tipo TRBO_3 (ortoborato de terra-rara) são materiais que formam partículas altamente aglomeradas. São excelentes candidatos para hospedeiros de íons luminescentes devido à sua alta transparência e boa absorção no ultravioleta visível (VUV). Outra característica dos ortoboratos de terras-raras é seu excepcional limite de dano óptico (Wei *et al.*, 2002; Ren *et al.*, 1999; Jiang *et al.*, 2004).

Um tipo específico de materiais ortoboratos de terra-rara é o Itrioborato (YBO_3). Diversos trabalhos foram realizados com o intuito de analisar as propriedades luminescentes de materiais Itrioboratos dopados com íons terras-raras. Xiao-Cheng Jiang *et al.* (2004) realizam um estudo sobre os efeitos da pós-calcinação nos materiais itrioboratos dopados com íons de Európio trivalente. Devido a mudança na simetria e no tamanho dos nanocristais através de processos de pós-calcinação, os resultados apontaram que micropartículas de itrioboratos dopado com európio no formato tipo “donut”, apresentam um bom papel para desenvolvimento de fósforos emissores de luz vermelha. Isso é relacionado com a forma da micropartícula que favorece mais a intensidade da emissão vermelha do európio do que a intensidade da emissão laranja.

Uma revisão estrutural do composto Itrioborato foi feito por Chadeyron *et al.* em 1997, relatando que o composto apresenta o tipo de vaterita. Mais tarde em 2003, Boyer *et al.* realizam um estudo sobre o composto dopado com o íon európio trivalente, onde é confirmado a existência de três sítios ocupados pelo íon na estrutura tipo vaterita.

3. Métodos experimentais

Neste trabalho foram estudadas nove amostras previamente sintetizadas no grupo de pesquisa de Física de materiais da Universidade Federal de Goiás (GFM-UFG). As amostras consistem em diferentes matrizes dopadas com íons lantanídeos. A Tabela 3. 1 apresenta a codificação das amostras e as devidas referências dos trabalhos onde foram apresentadas suas rotas de obtenção e caracterizações.

Código	Matriz	Dopante TR ³⁺	Temperatura máxima de tratamento térmico (°C)	Ref.
MES09	YBO ₃	1 mol% Nd, Eu, Er, Yb e Tb	900	Sales, 2022
AM031000	0,7SiO ₂ + 0,3(YO _{1,5} + AlO _{1,5})	1 mol% Er	1000	Oliveira <i>et al.</i> , 2010
SAG03	0,7[0,7SiO ₂ +0,3Al ₂ O ₃]+0,3GeO ₂	1 mol% Eu	1200	De Melo Faria Filho, 2012
SAG05	Al ₆ Ge ₂ O ₁₃	1 mol% Er	1000	Faria Filho <i>et al.</i> , 2017
SAG06	0,7[0,7SiO ₂ +0,3Al ₂ O ₃]+0,3GeO ₂	1 mol% Eu	1000	De Melo Faria Filho, 2012
SAG07	Al ₆ Ge ₂ O ₁₃	1 mol% Eu	1000	Faria Filho <i>et al.</i> , 2017
DFT16	0,66Al ₂ O ₃ -0,34B ₂ O ₃	1 mol% Eu	900	Faria Filho <i>et al.</i> , 2017
DFT47	Al ₄ B ₂ O ₉	1 mol% Nd e 2 mol% Yb	900	Faria Filho <i>et al.</i> , 2017
DFT51	Al ₄ B ₂ O ₉	2 mol% Nd e 1 mol% Yb	900	Faria Filho, <i>et al.</i> , 2017

Tabela 3. 1 Matrizes sintetizadas previamente e estudadas neste trabalho.

Vale ressaltar que nos trabalhos anteriores não foram medidos nem analisados os efeitos de termometria luminescente, que é o objetivo principal do presente trabalho, a fim de comparar as diferentes amostras e identificar a mais promissora.

3.1. Sínteses

3.1.1. Amostra do sistema Borato de ítrio (MES09)

A partir de um trabalho de iniciação científica realizado por Marcos E. O. Sales, foram sintetizadas amostras do grupo YBO_3 dopadas com diferentes concentrações de cinco íons lantanídeos: európio, érbio, neodímio, térbio e itérbio. Entre as amostras, a amostra codificada como MES09, correspondente a matriz YBO_3 dopada com 1% em mol de Eu^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} e Yb^{3+} apresentou a maior intensidade de emissão de luz branca.

As amostras foram sintetizadas a partir da rota Pechini modificada e tratamento térmico final de $900^\circ C$. A síntese consistiu na elaboração de duas soluções, a primeira sendo a mistura de nitrato dos TR com ácido cítrico, formando a solução de citrato de TR, que em seguida foi agitada a $80^\circ C$ por 15 minutos. Essa solução foi misturada com uma segunda solução que é composta pela mistura de ácido bórico com D-sorbitol, um agente que auxilia a polimerização do citrato de TR por meio de processos de esterificação. A solução resultante foi também agitada a $80^\circ C$ por 1h, para desidratar a solução e assim obter uma solução mais viscosa. Após esse processo foi obtido uma resina que foi submetida a três tratamentos térmicos, cujas temperaturas foram de $150^\circ C$, $250^\circ C$ e $400^\circ C$, cada um por um período de 24h. O resultado final foi um material poroso acinzentado, que foi macerado em um almofariz de ágata para obter a forma de pó. Esse pó foi também submetido a um tratamento térmico de $900^\circ C$ por 1h obtendo o material final de coloração branca que novamente foi macerado em um almofariz de ágata e obtido um pó branco.

Foram empregadas técnicas de caracterização de Difração de Raios X (DRX) na qual foi observada a formação de fase pura e cristalitos esféricos nanométricos.

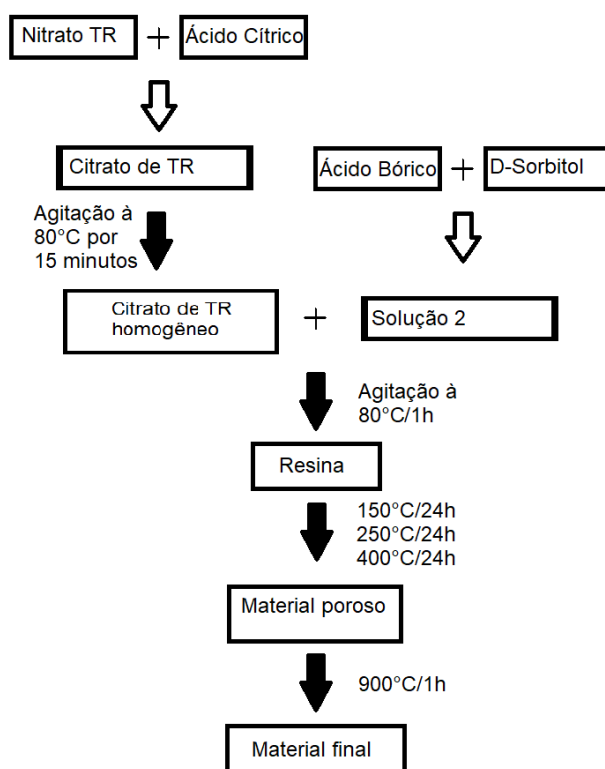


Figura 3. 1 Ilustração do processo de síntese para amostra MES09 (Sales, 2022)

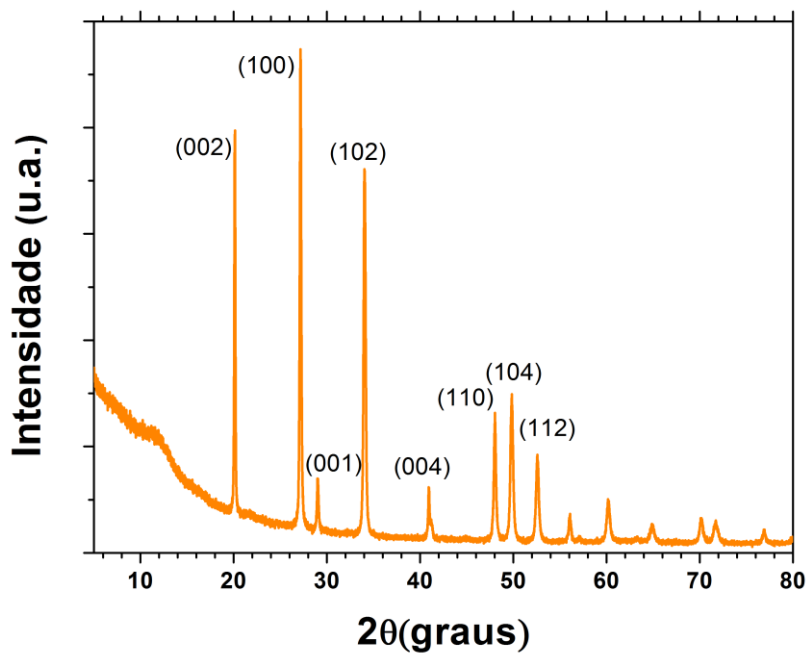


Figura 3. 2 Difratoograma de raios-x da amostra MES09 (Sales, 2022).

3.1.2. Amostra do sistema Aluminato de Ítrio (AM031000)

Foi realizado um estudo preliminar pelo então mestrando Alexandre Miranda de Oliveira no Grupo de Física dos Materiais da UFG (GFM-UFG) em 2010, onde foram sintetizadas amostras através da rota mista sol-gel e Pechini. As amostras eram listadas como composições YAS dopadas com átomos de érbio em diferentes concentrações. A síntese consistiu na mistura de ácido cítrico e etanol com nitratos metálicos, como nitrato de alumínio, nitrato de Ítrio e nitrato de érbio. A solução resultante foi então misturada com etilenoglicol, água ultra pura e TEOS. Após isso a mistura passou por processo de envelhecimento em temperatura ambiente por 24h e em seguida diversos tratamentos térmicos sendo de 150°C por 24h, 400°C por 24h e 700°C por 24h. Por fim, para a obtenção do material final, a amostra passou por um tratamento térmico de 1000°C por 1h.

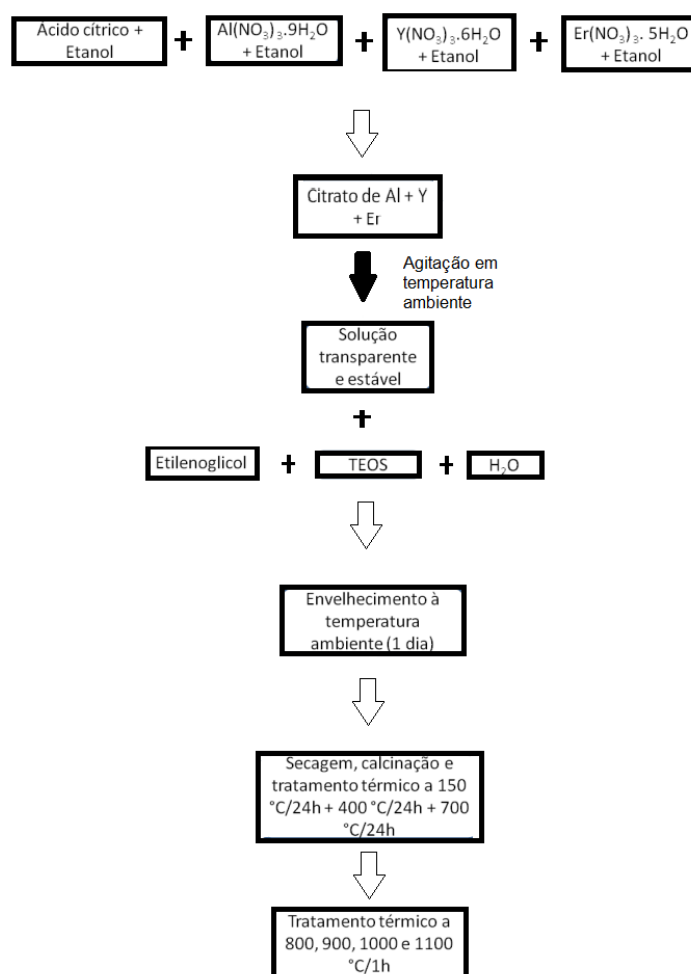


Figura 3. 3 Ilustração do processo de síntese para amostra AM031000 (Oliveira *et al.*, 2010)

Foram constatadas emissões mais intensas na região do infravermelho referentes a amostra com concentração de 30% em mol de Al e Y e 1% em mol de érbio e tratada a 1000 °C. Essa amostra foi codificada como AM031000.

No estudo são apresentadas as caracterizações através de DRX e Espectroscopia Vibracional do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A técnica de caracterização DRX mostrou que a composição YAS 30% de Al e Y com 1% e érbio só apresentaria cristaltos após passar por tratamentos térmicos a 1100 °C. No entanto, a partir de dados obtidos pela técnica de FTIR, constatou-se que para a mesma composição (AM031000) são encontrados cristaltos do composto tratado a 1000 °C não detectáveis por DRX, possivelmente devido a interferência da parte amorfa no sinal da difração do DRX. A técnica de FTIR detectou bandas que podem ser atribuídas às ligações Al-O e possivelmente relacionadas as ligações Al-O-Al/Si.

3.1.3. Amostras do sistema ternário Al-Si-Ge (SAGs)

Também foram estudadas quatro amostras baseadas em cristais de $Al_6Ge_2O_{13}$ puros e sistemas ternários Si-Al-Ge-O, dopados com íons de európio e érbio trivalentes. As amostras foram sintetizadas pelo então mestrando Fausto M. F. Filho através da rota mista sol-gel e Pechini. Para a realização da síntese foram diluídos em etanol o ácido cítrico, nitrato de alumínio, nitrato de európio e nitrato de érbio. Em uma segunda solução, foi diluído em água o óxido de germânio e hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). As soluções contendo os TR foram adicionadas ao citrato de alumínio sob agitação constante, em seguida adicionado Tetraetilortossilicato (TEOS) e por fim a solução de germânio. A solução resultante foi colocada para envelhecimento por um período de 24h resultando em sós estável contendo os elementos. Para o processo de gelificação, o sol foi submetido a um tratamento térmico de 150°C por 24h, em seguida foi promovido outro tratamento térmico a 400°C por 24h resultando na calcinação do material. Após a maceração do material em almofariz de ágata, os pós resultantes passaram por diferentes tratamentos térmicos finais de 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 por 1h. A amostra contendo 1% em mol de európio submetida ao tratamento térmico de 900°C foi submetida a análise de TGA e

devido a isso foi exposta a temperatura máxima de 1200°C, a essa amostra foi dada o código SAG03.

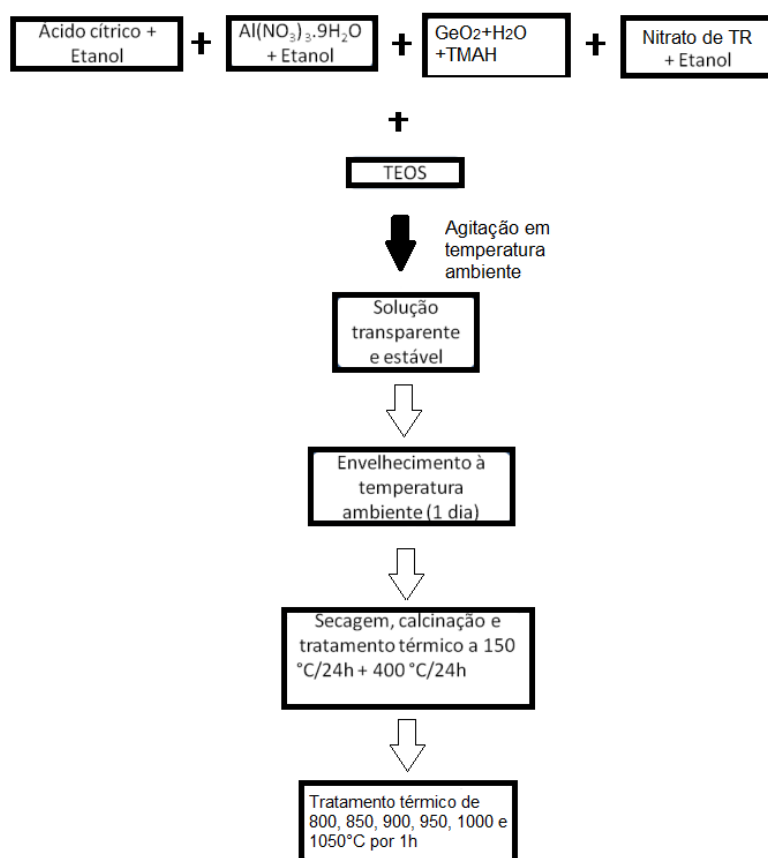


Figura 3. 4 Ilustração do processo de síntese para amostra SAGs (De Melo Faria Filho, 2012)

Foram preparadas composição $(1-x)[0,7\text{SiO}_2+0,3\text{Al}_2\text{O}_3] + x\text{GeO}_2$ dopadas com 1% em mol de európio trivalente com diferentes valores para x. As amostras apresentaram a fase cristalina ortorrômbica $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ envolta por material de fase amorfa de sílica. As caracterizações de DRX foram apresentadas na referência (De Melo Faria Filho, 2012).

A maior emissão encontrada para o composto $(1-x)[0,7\text{SiO}_2+0,3\text{Al}_2\text{O}_3] + x\text{GeO}_2$ foi para $x = 0,3$ tratado a 1000 °C e através da técnica FTIR foi visto que a menor concentração de grupos de OH é referente a essa amostra. Foram separadas duas amostras para $x = 0,3$ dopada com 1% em mol de európio, uma amostra passou por avaliação das curvas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), chegando a uma temperatura de 1200 °C e codificada como

SAG03. Outra amostra foi escolhida com $x = 0,3$ e tratada termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, dado o código SAG06.

Em outro estudo, foram sintetizados sistemas puros $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ sem a presença de sílica dopados com európio e érbio trivalentes. Para a amostra $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com 1% em mol de érbio e tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ foi dado o código SAG05, e para a amostra $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com 1% em mol de európio e tratado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, foi nomeada SAG07 (Faria Filho *et al.*, 2017).

A partir da técnica de DRX foi observada a presença da fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$. Essa fase apresenta a forma estrutural da mulita, $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ onde os íons de germânio ocupam a posição originalmente ocupada pelo silício.

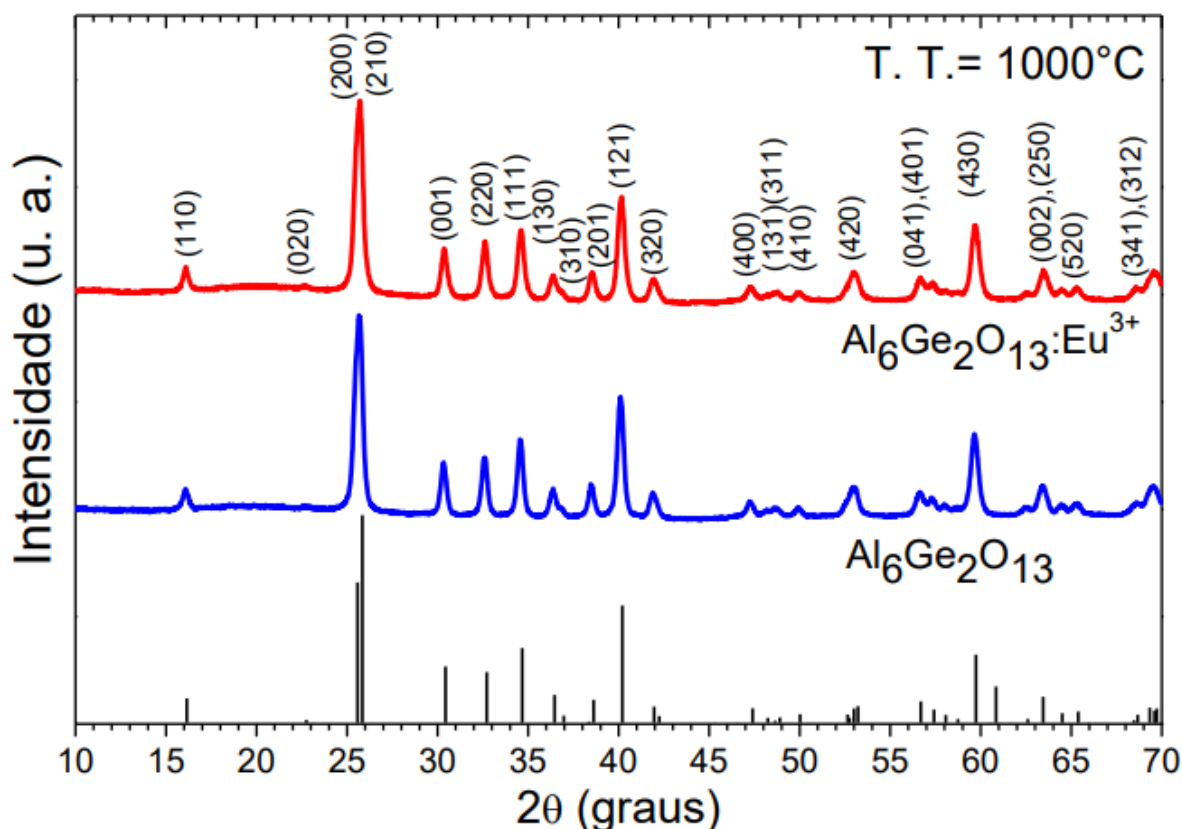


Figura 3. 5 Espectro de difração de raio-x para amostras do sistema alumino germanato (De Melo Faria Filho, 2012)

3.1.4. Amostras do sistema Alumino boratos

Foram também sintetizadas por Fausto M. F. Filho (doutorando na ocasião) amostras do sistema alumino-borato. No primeiro estudo foram analisados compostos $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopados com európio trivalente e com diferentes valores para x . A

síntese consistiu da diluição do ácido cítrico em água deionizada e em seguida a adição dos nitratos de TR e também do nitrato de alumínio gerando uma solução de citratos metálicos chamada de solução 1. A partir da diluição do D-sorbitol em água deionizada foi feita a solução 2 com a adição do ácido bórico. A mistura das duas soluções foi feita em regime de agitação constante em temperatura de 80°C e em seguida colocada para envelhecimento durante 24 horas. O sol obtido foi submetido a um tratamento térmico de 150°C por 24 horas e novamente a 400°C por 24 horas resultando em um material sólido e poroso que foi macerado em almofariz de ágata e em seguida submetido a outro tratamento térmico de 700°C por 24 horas em atmosfera de oxigênio. A última etapa foi o tratamento térmico em diferentes temperaturas de 800, 900 e 1000°C por uma hora.

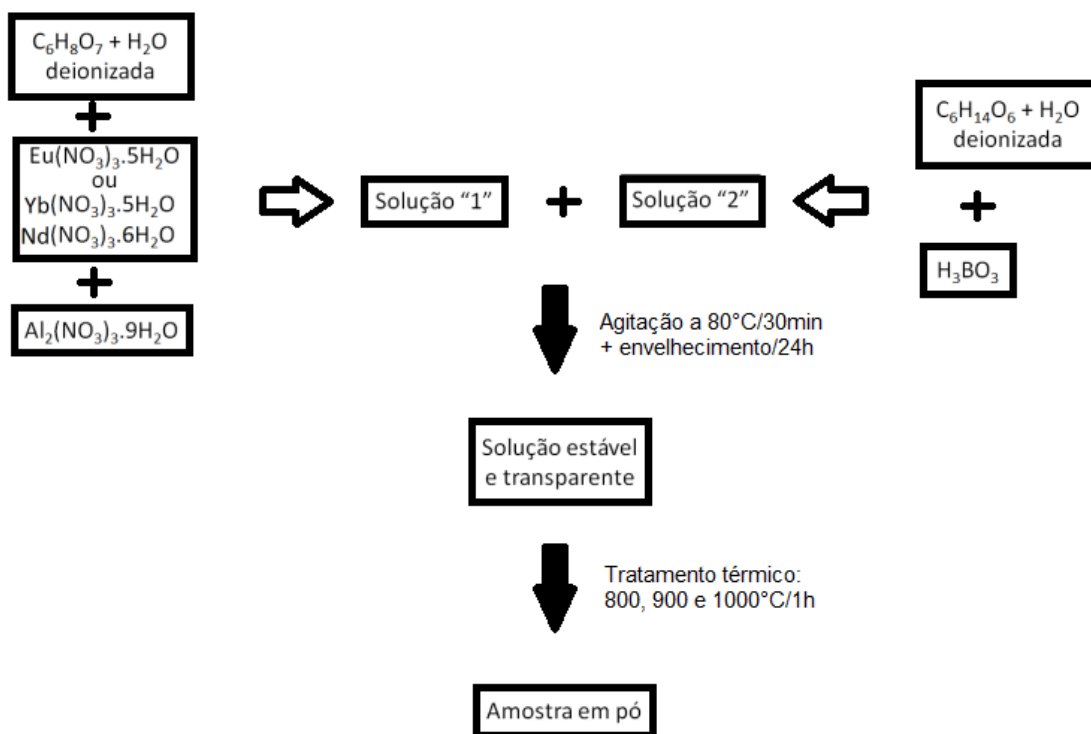


Figura 3. 6 Ilustração do processo de síntese para amostra DFTs (Faria *et al.*, 2017)

Após as análises concluiu-se que a amostra $0,66\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,34\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0,66$) tratada a 900 °C foi a mais emissiva. O composto apresentou como majoritária a fase ortorrômbica $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. A essa amostra foi dado o código DFT16.

Outro material estudado nesse trabalho foram as fases puras de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ co-dopados com diferentes razões de neodímio e itérbio trivalentes. Foram analisadas quais amostras se demonstravam mais emissivas. Dentre as amostras sintetizadas duas se destacaram sendo elas representadas pela proporção de dopagem 1Nd/2Yb (1% em mol de neodímio e 2% em mol de itérbio) e 2Nd/1Yb (2% em mol de neodímio e 1% em mol de itérbio), ambas tratadas a 900 °C. As amostras também apresentavam como fase majoritária a fase ortorrômbica $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Para a primeira amostra foi dado o código DFT47 e para a segunda amostra DFT51, respectivamente.

Os resultados das técnicas de caracterização estão apresentados no trabalho científico de Faria Filho *et al.* (2017). A partir do DRX foi observado que temperaturas de tratamento térmico até 800°C apresentam apenas materiais amorfos, enquanto temperaturas maiores que 900°C apresentam materiais com cristalitos da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Essa fase cristalina tem a estrutura ortorrômbica.

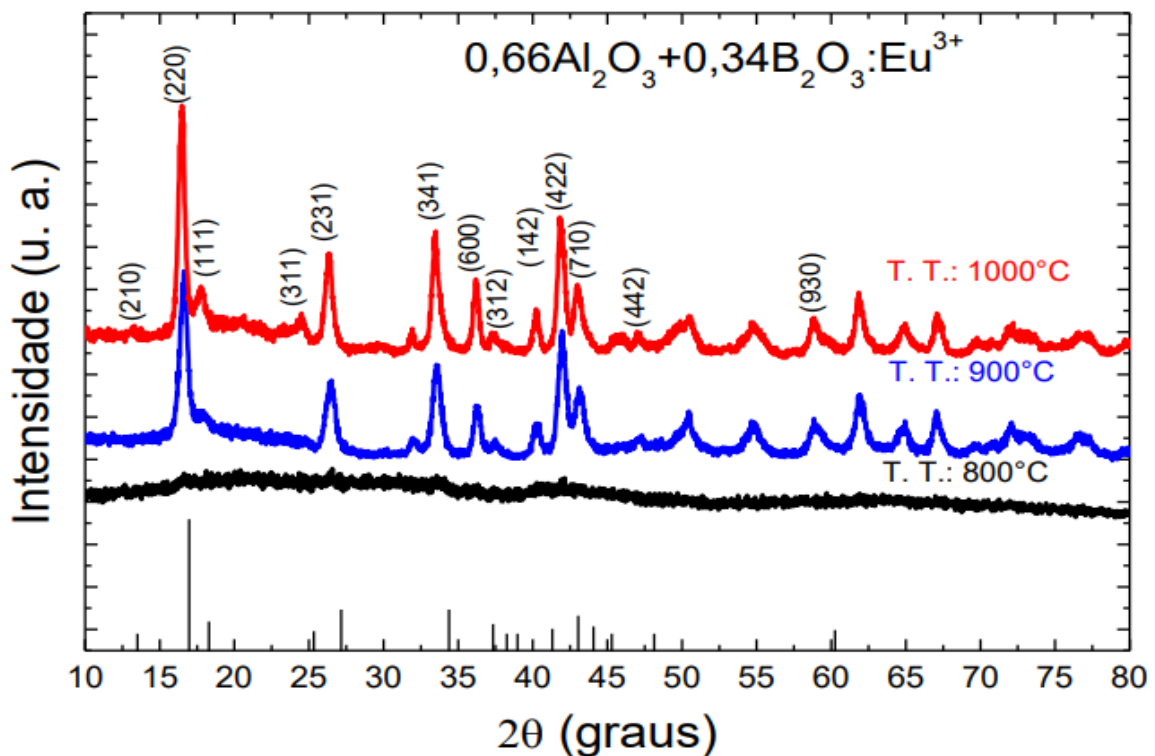


Figura 3. 7 Espectro de difração de raio-x para amostras do sistema alumino germanato (Faria *et al.*, 2017)

4. Resultados

4.1. Resultados da Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).

O equipamento utilizado para a obtenção dos dados da espectroscopia de reflectância difusa foi o espectrômetro disponível no Grupo de Física de Materiais no Instituto e Física da UFG. O modelo Lambda WB1050 UV/Vis/NIR fabricado pela PerkinElmer possui três detectores em diferentes faixas de comprimento de onda sendo uma fotomultiplicadora (170 a 860 nm), um fotodetector InGaAs (860 a 1800 nm) e um fotodetector de PbS (1800 a 3300 nm). Esse espectrômetro também conta com duas fontes de luz, sendo uma lâmpada halógena emitindo de 175 nm a 320 nm e um filamento de tungstênio que emite de 320 nm a 3300 nm.

Para facilitar na visualização e comparação dos dados, os espectros foram divididos em diferentes grupos de materiais classificando pelos tipos de íons dopantes. O primeiro grupo tratando das matrizes dopadas com Eu^{3+} onde se encontram as amostras SAG03, SAG06, SAG07 e DFT16. O segundo grupo das amostras dopadas com Er^{3+} possui as amostras AM031000 e SAG05. O terceiro grupo refere-se aos materiais co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} com as amostras DFT47 e DFT51. Por último o quarto grupo trata-se apenas de uma amostra, MES09, sendo penta dopada com Eu^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} e Tb^{3+} .

Os espectros de reflectância difusa do primeiro grupo, das amostras dopadas com íons de Eu^{3+} , está representado na Figura 4. 1. É possível ver que as amostras do sistema Al-Ge-Si-O apresentam valores sem grandes modificações entre 500 nm e 700 nm, enquanto a amostra do sistema alumino-borato DFT16 apresenta uma redução gradual na porcentagem de reflectância abaixo de 650nm. Dentre as amostras do sistema Al-Ge-Si-O, a que passou por tratamento térmico de maior temperatura foi a SAG03 sendo o máximo de temperatura a 1200°C enquanto as amostras SAG06 e SAG07 passaram por tratamento térmico de até 1000°C. Essa exposição a temperaturas mais altas durante o tratamento térmico afeta a cristalização do material e, portanto, também nos seus valores de reflectância difusa. Podemos ver que a amostra SAG03 apresenta uma redução suave do valor da reflectância abaixo

de 500 nm, enquanto as demais matrizes do sistema apresentam reduções mais abruptas próximo à 330 nm e 350 nm.

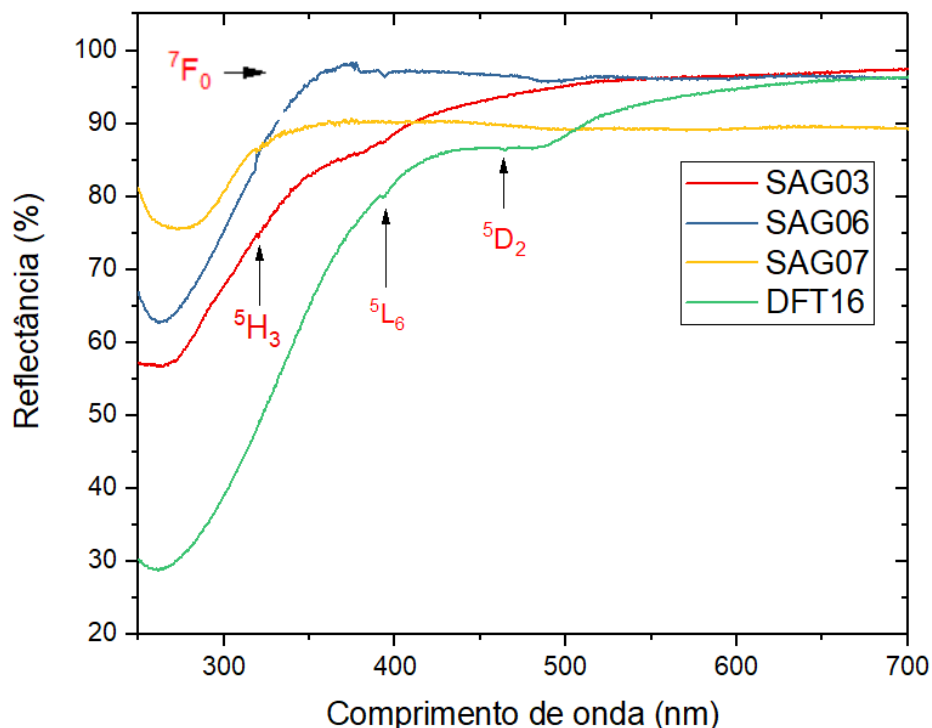


Figura 4. 1 Espectro de reflectância difusa para materiais dopados com Eu^{3+} .

Na Figura 4.1 estão apresentadas as curvas de DRS e indicamos por setas os vales (Absorções) correspondentes as transições eletrônicas do Eu^{3+} . A transição localizada em 465 nm representa a excitação dos íons para o estado $^5\text{D}_2$. Já a banda localizada em 390 nm é referente a transição $^5\text{L}_6$. Por último, a transição próxima a 320nm é referente a excitação dos íons do nível fundamental para o nível $^5\text{H}_3$ (Kodaira, 2003).

A partir desses dados foi utilizado o método de Kubelka-Munk para a determinação dos valores do band gap óptico de cada amostra, representados na figura abaixo. As imagens apresentam os gráficos de $[F(R_\infty)h\nu]^2$ por $h\nu$ para cada amostra do grupo. A partir dessas curvas é possível fazer a extrapolação das regiões ajustadas lineares onde $[F(R_\infty)h\nu]^2 = 0$ chegando assim ao valor de band gap óptico.

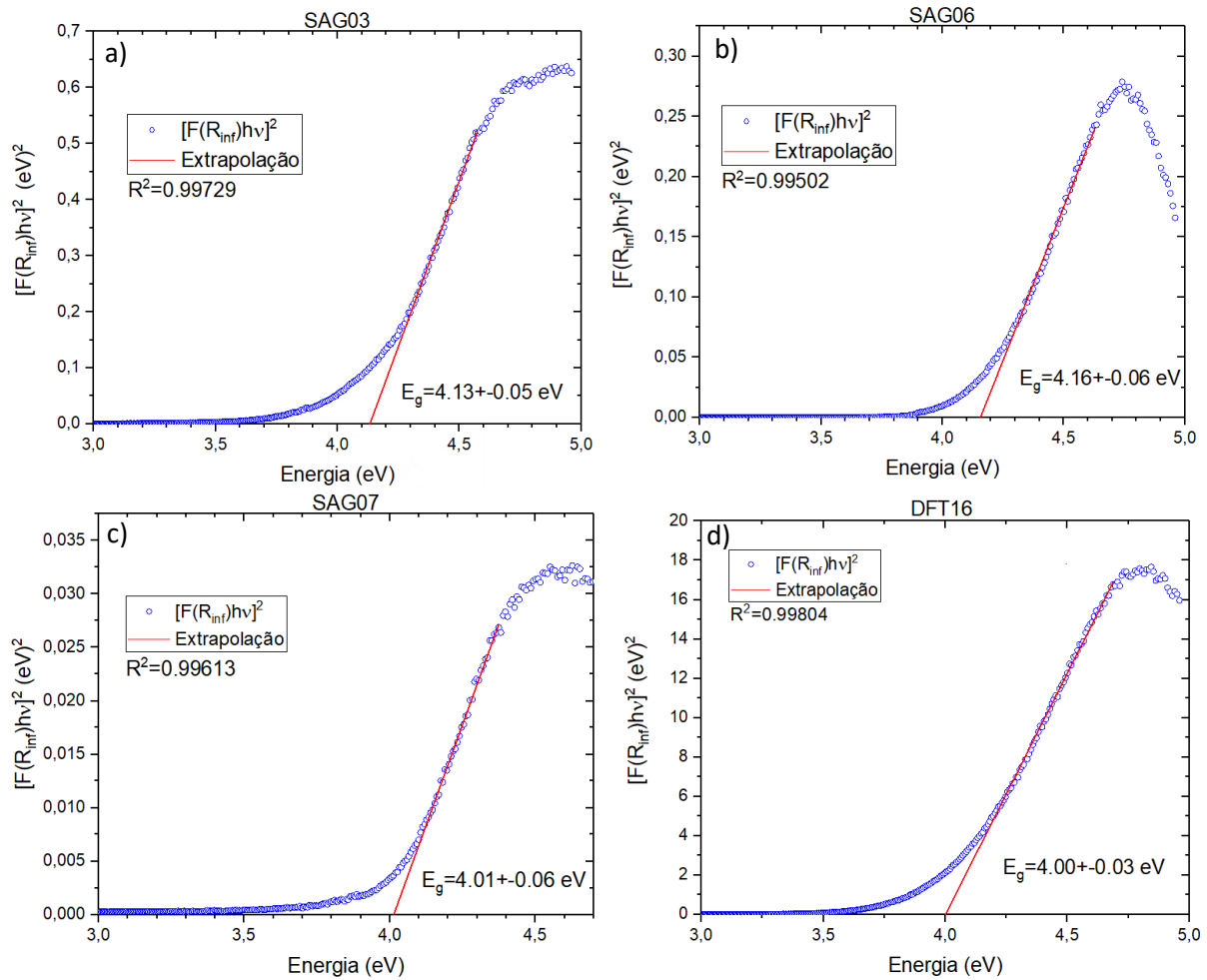


Figura 4. 2 Gráfico da função de reemissão de Kubelka-Munk e determinação da energia de gap óptico para as amostras a) SAG03, b) SAG06, c) SAG07 e d) DFT16.

Devido a diferença estrutural entre as matrizes não é possível comparar o valor do band gap da amostra DFT16 com as demais, entretanto é possível ver que as amostras SAG03 e SAG06 apresentam valores do band gap próximos, dentro dos valores de incertezas. Essas duas amostras diferem-se apenas pela temperatura de tratamento e embora essa diferença apresente mudanças no espectro de reflectância difusa o valor da energia da band gap não tem grandes alterações. Outra comparação possível é entre as amostras SAG06 e SAG07 que foram submetidas à mesma temperatura de tratamento térmico e mesma porcentagem de dopagem de Eu^{3+} , diferindo entre elas apenas pela presença da sílica na estrutura da SAG07. Dito isso, é possível atribuir a mudança significativa entre os valores de energia de band gap (cerca de 0.15 eV) à presença da sílica na síntese da amostra SAG07. Estudos afirmam que a incorporação do íon de Eu^{3+} na rede hospedeira provoca diminuição no valor band gap

provocado pelo rearranjo dos íons e conseqüentemente na mudança na estrutura eletrônica.

Os espectros de reflectância difusa também foram obtidos para as amostras dopadas com Er^{3+} . A imagem a seguir apresenta os espectros para as amostras AM031000 e SAG05, a primeira sendo do sistema YAS e a segunda do sistema ternário Al-Si-Ge-O. Estão indicados na Figura 4.3 os níveis eletrônicos do Er^{3+} para as respectivas bandas de absorção, confirmando assim a presença do íon na matriz. Assim como para o grupo anterior, foram determinados pelo método de Kubelka-Munk os valores do band gap óptico.

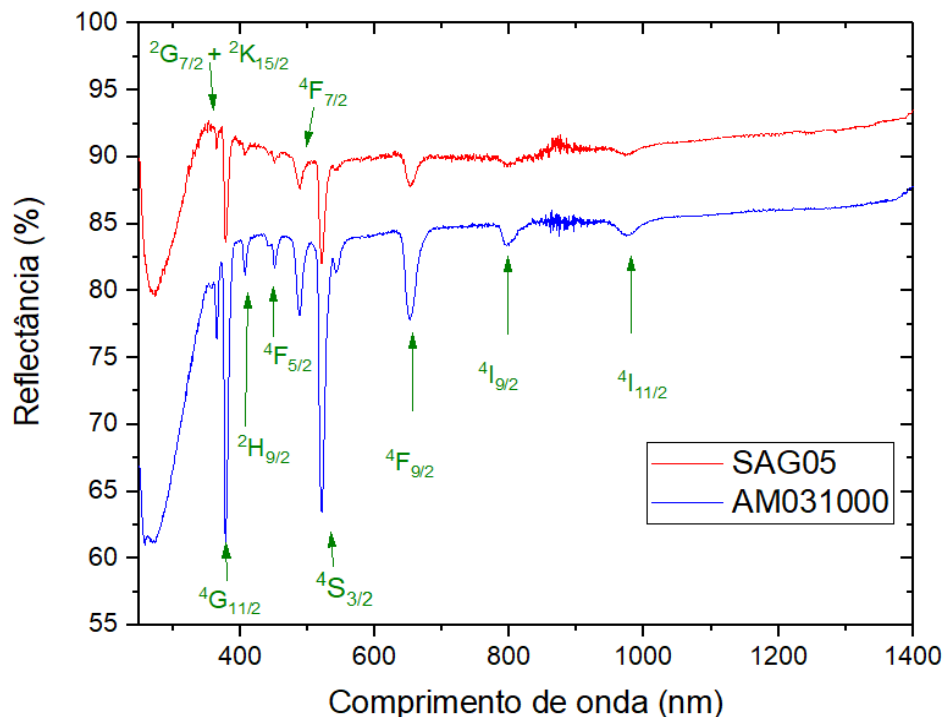


Figura 4. 3 Espectro de reflectância difusa para amostras dopadas com íon de Er^{3+}

A Figura 4.4 representa a extrapolação da função $[F(R_{\infty})hv_i]^2$ ajustada linearmente na região que no espectro de reflectância difusa é representada pelo declive entre a região de 300 nm a 350 nm. Os picos que aparecem anterior ao valor da energia de gap são referentes aos níveis de energia do íon que possuem comprimento de onda de absorção próximo ao início da região de alta absorção

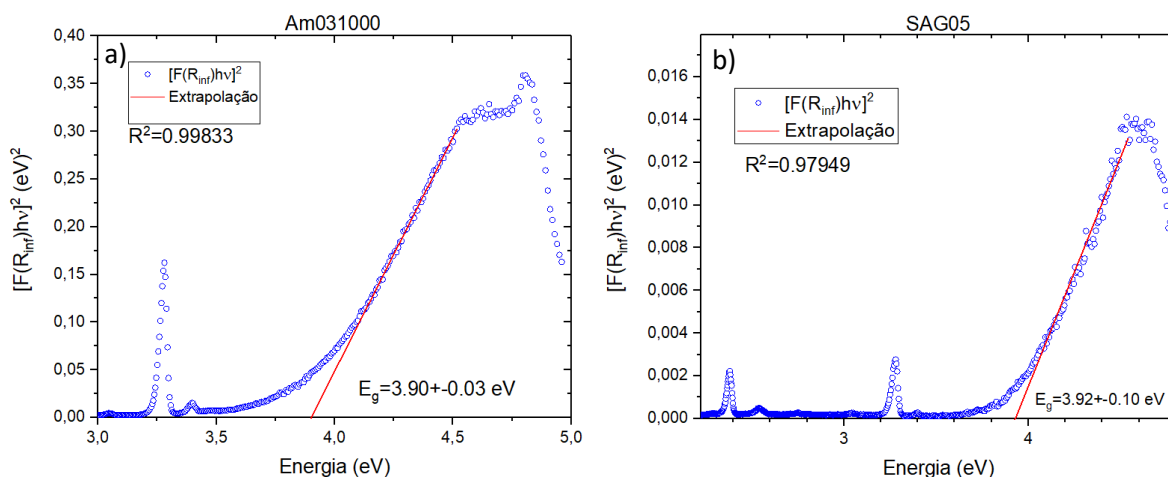


Figura 4. 4 Determinação do band gap óptico através do método de Kubelka-Munk para as amostras AM031000 e SAG05.

As amostras DFT47 e DFT51 são matrizes do sistema alumino-borato com codopagens de 1% Nd^{3+} / 2% Yb^{3+} e 2% Nd^{3+} / 1% Yb^{3+} , respectivamente. As curvas na Figura 4.5 mostram os espectros de reflectância difusa para ambas as amostras e a identificação dos níveis de energia para as regiões de absorção. Os níveis descritos em azul são referentes aos níveis energéticos do neodímio e em laranja os níveis do itérbio. É possível notar que a amostra DFT51 apresenta maior reflectância difusa e que as regiões de absorção dos níveis energéticos do neodímio apresentam maior variação ao comparar com a espectro da amostra DFT47. Isso pode ser justificado devido a maior concentração de neodímio, entretanto o mesmo não ocorre para a maior concentração de itérbio na amostra DFT47.

A partir desses espectros foi possível estimar o valor do band gap optico de ambas as amostras pela extrapolação da função de reemissão de Kubelka-Munk apresentados nas Figuras 4.6(a) e (b). Observamos que o valor da energia de band gap de ambas as amostras está dentro do mesmo intervalo de incerteza, concluindo que a mudança nas concentrações de dopagem de neodímio e itérbio não afetou significativamente o valor do band gap optico.

Também foi obtido o espectro de reflectância difusa da amostra MES09 de matriz YBO_3 pentadopata com 1% em mol de Eu^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} e Tb^{3+} . Nas Figuras 4.7 e 4.8 estão representados os espectros com as indicações dos níveis de energia em suas respectivas absorções. Foram divididas em dois gráficos, o primeiro indicando a presença dos íons de neodímio e itérbio (níveis em azul e laranja respectivamente) e o segundo indicando a presença dos íons de európio, érbio e térbio

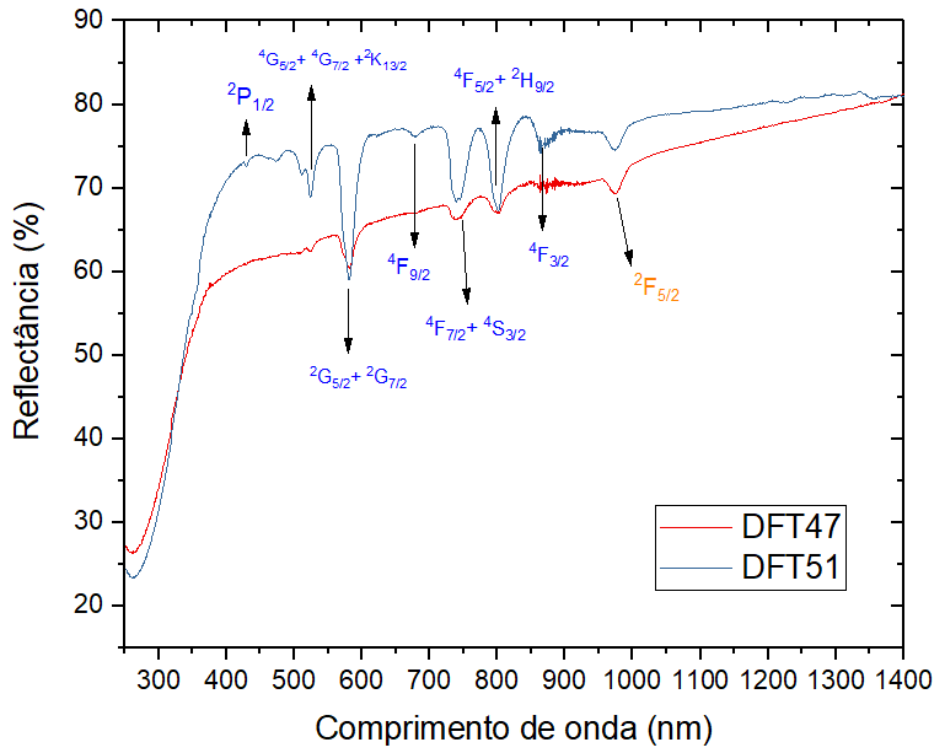


Figura 4. 5 Espectro de reflectância difusa para amostras co-dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} .

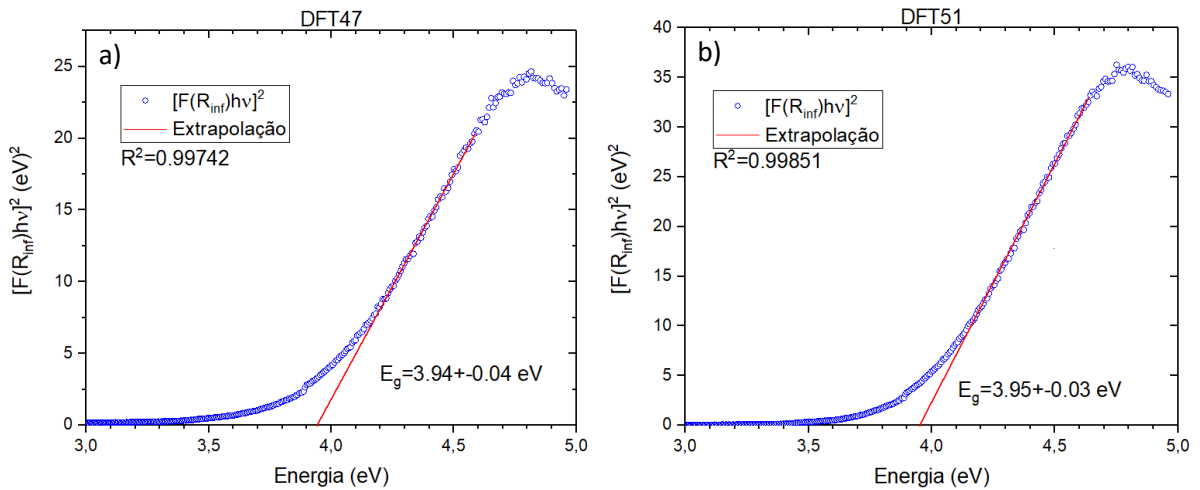


Figura 4. 6 Determinação do band gap óptico para as amostras DFT47 e DFT51 através do método de Kubelka-Munk.

(níveis em vermelho, verde e preto). A presença dessas bandas de absorção indica a incorporação dos cinco íons na matriz. A amostra apresenta alta reflectância tendo seu mínimo em cerca de 89%.

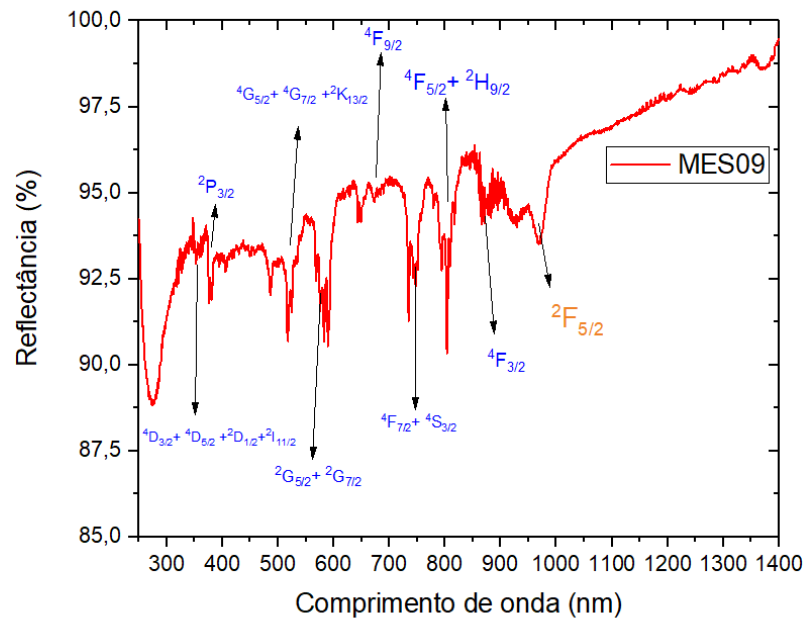


Figura 4. 7 Espectro de reflectância difusa da amostra MES09 indicando absorções dos íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} .

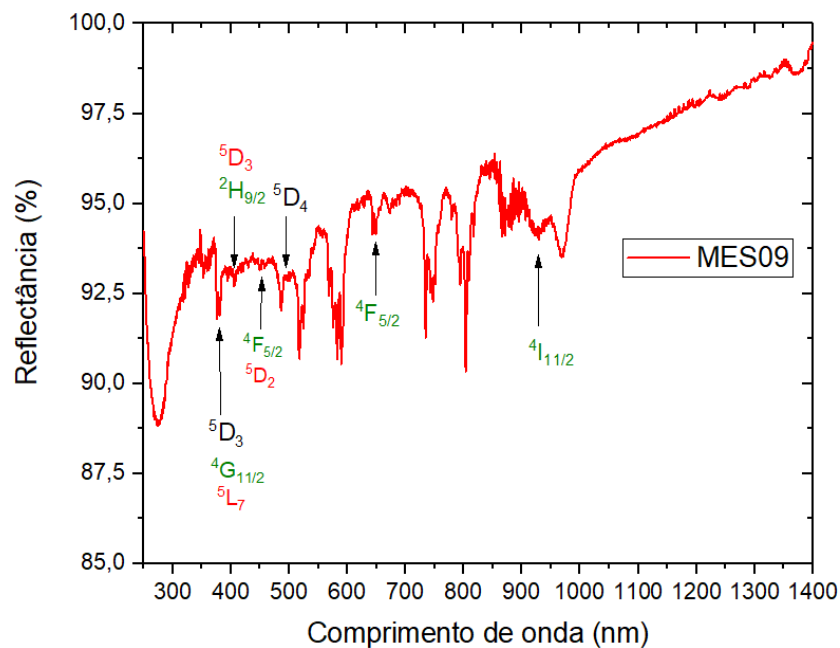


Figura 4. 8 Espectro de reflectância difusa da amostra MES09 indicando absorções dos íons de Eu^{3+} , Er^{3+} e Tb^{3+} .

Foi realizada a determinação do valor do band gap da matriz através do gráfico de $[F(R_{\infty})hv]^2$ por hv e da extrapolação da região linear de alta absorção referentes

a valores próximos a 280nm no espectro de reflectância difusa, como exposto na Figura 4.9. Novamente é possível notar a presença dos picos referentes as absorções dos íons dopantes na região inicial do gráfico. Na literatura é possível encontrar estudos que apresentam valores de band gap para matrizes YBO_3 dopadas com íons terras raras que apresentam valores próximos ao obtido, $(3,87 \pm 0,05)$ eV para dopagem de 1% em mol de Nd^{3+} (Maia, 2019).

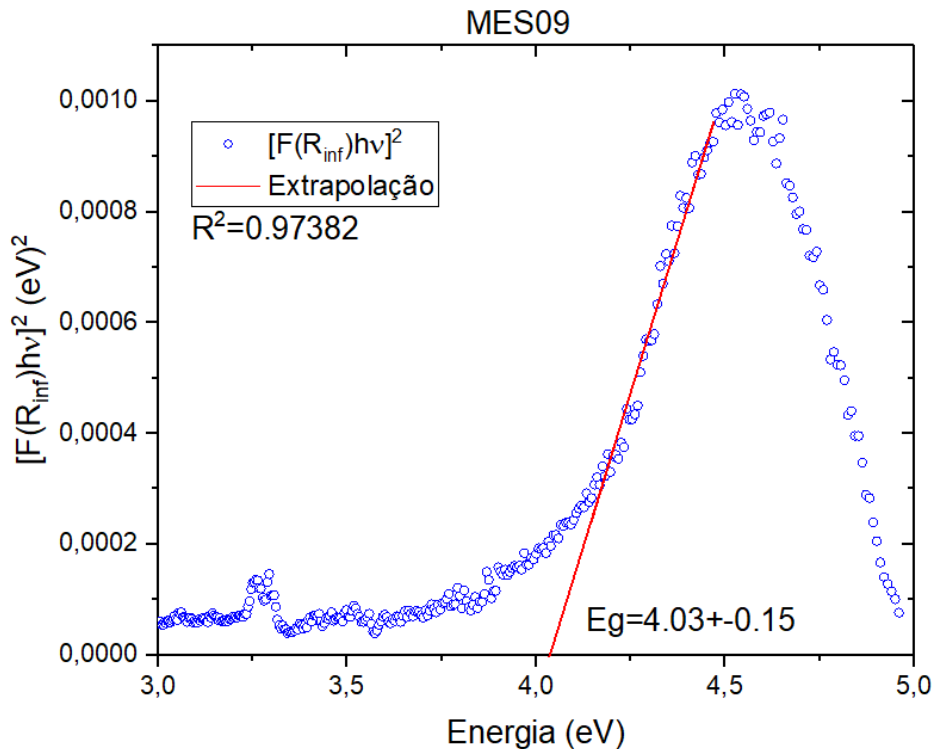


Figura 4. 9 Determinação do bandgap óptico para a amostra MES09 através do método de Kubelka-Munk.

4.2. Espectro fotoluminescentes.

A seguir serão apresentados os espectros de emissão de cada amostra com excitação em determinados comprimentos de onda. A partir desses espectros foram obtidos os valores das sensibilidades térmicas relativas para diversos pares de emissões. Os valores das sensibilidades térmicas relativas foram obtidos selecionando as intensidades máximas dos picos de emissão e em pares distintos foram calculadas as razões de intensidade de fotoluminescência. As razões de intensidade de emissão fotoluminescente que correspondem a dois níveis termicamente acoplados apresentaram um comportamento próximo a curvas linear ou

exponencial com o aumento da temperatura, como discutido em sessões anteriores. Dessa forma, através de regressões lineares foram obtidos os valores das sensibilidades térmicas relativas e apresentados os melhores valores obtidos para cada amostra.

Os espectros de Fotoluminescência foram obtidos utilizando o fluorímetro modelo Fluorolog FL3 (FL3-221) de fabricação da empresa HORIBA-Jobin Yvon, utilizando lasers e lâmpada de xenônio de 450W disponível no laboratório de luminescência do Instituto de Física da UFG. As amostras foram inseridas no porta amostras e os espectros de emissão foram capturados para a temperatura inicial, em seguida o porta amostras foi aquecido até aumentar 5°C e novamente medido o espectro de emissão. Esse processo se repetiu até atingir a temperatura de 55°C. A cada processo de aquecimento era necessário um intervalo de 30 minutos para estabilizar a temperatura no porta amostras.

Outro resultado que será apresentado nessa sessão serão os comportamentos das intensidades individuais para cada transição eletrônica. Isto é, para cada emissão individual será analisado o comportamento da intensidade máxima dessa emissão em relação a mudança de temperatura, que serão apresentados nas tabelas ao final de cada tópico.

4.2.1. Matrizes dopadas com Eu^{3+}

Dentre as amostras do sistema ternário Si-Al-Ge-O sintetizadas por pesquisadores do grupo de pesquisa, foram estudadas duas amostras da matriz $((1-x)[0,7\text{SiO}_2+0,3\text{Al}_2\text{O}_3] + x\text{GeO}_2)$ e uma amostra de fase pura $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$, ambas dopadas com 1 % em mol de Európio trivalente. Com base nos trabalhos realizados de sínteses e caracterizações das amostras, as matrizes que apresentaram maior emissão foram as matrizes que correspondiam a concentração $x = 0,3$. Outra matriz dopada com európio trivalente foi do sistema $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopado com 1% em mol de Eu^{3+} . Nessa sessão serão apresentados os espectros de emissão das amostras dopadas com európio e os valores das sensibilidades térmicas relativas determinados.

Amostra SAG03

Uma das amostras do sistema Si-Al-Ge-O dopada com 1% em mol de Eu^{3+} foi sintetizada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e após isso foi submetida às análises de DSC e TGA atingindo à temperatura máxima de $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

A amostra foi levada ao espectrofluorímetro para a obtenção do espectro de emissão apresentado na Figura 4. 10. Foi utilizada uma lâmpada de Xe e selecionado o comprimento de onda de 394 nm e coletada as emissões entre 415 nm e 760 nm com tempo de integração de $0,2$ segundos com $0,50\text{ nm}$ de passo. O espectro de emissão foi obtido para sete temperaturas diferentes, variando de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $55\text{ }^\circ\text{C}$ com passo de $5\text{ }^\circ\text{C}$.

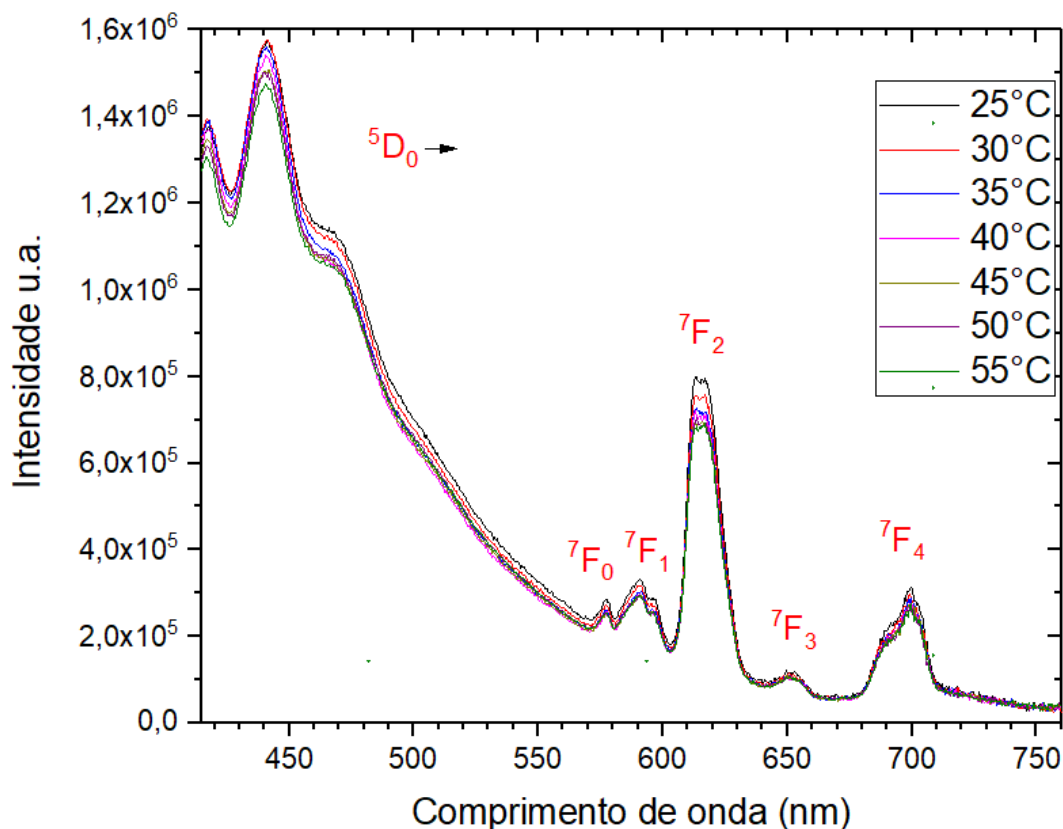


Figura 4. 10 Espectros de emissões da amostra SAG03 (Si-Al-Ge-O: Eu^{3+} tratada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$) para temperaturas variando de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $55\text{ }^\circ\text{C}$ com comprimento de onda de excitação de 394 nm .

É possível notar que as curvas representadas na Figura 4. 10 seguem o mesmo formato à medida que a temperatura varia, entretanto, com o aumento da temperatura é possível ver que as intensidades das emissões diminuem. A banda de emissão

localizada a comprimentos de onda abaixo de 550 nm é referente a emissões da matriz hospedeira, tendo em vista que o íon de Európio trivalente não apresenta emissões próximas a 550nm quando excitado a 394 nm. O pico localizado em torno de 575 nm corresponde a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Os picos próximos à 580 nm e 620 nm são correspondentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, respectivamente. Em 650 nm está localizada a emissão correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e em 700 nm à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

Foram feitos os cálculos de RIF e analisados os comportamentos das razões entre as intensidades das emissões à medida que a temperatura aumenta. Foram selecionados os resultados que apresentaram um comportamento linear das razões e realizados os cálculos para obter a sensibilidade térmica relativa. O melhor resultado foi obtido pela razão entre os picos de comprimentos de onda de 699.5 nm (transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ do Eu^{3+}) e 417.5 nm (emissão da matriz hospedeira), mostrado na Figura 4. 11 Para essas razões os pontos mais próximos da linearidade foram os pontos obtidos dos espectros de 30 °C a 45 °C apresentando uma sensibilidade térmica relativa $S_T = (0,51 \pm 0,03) \% \cdot \text{K}^{-1}$.

Também foram analisados os comportamentos das variações de cada emissão individualmente e feita a regressão de acordo com o comportamento apresentado, podendo ser aproximada pela equação de Arrhenius, Mott-Seitz ou linearmente. As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os parâmetros obtidos pela aproximação. Os gráficos das variações das intensidades individuais estão apresentados no Apêndice Figura 7. 4 a Figura 7. 7.

É importante ressaltar que a energia de ativação está relacionada a estabilidade térmica do material, assim como a energia de fônom máxima da rede hospedeira. Materiais com boa estabilidade térmica são alvos de pesquisa para desenvolvimentos de LEDs, fósforos, fibras ópticas, etc; onde se espera que a emissão proveniente do material não apresente grandes variações com a mudança da temperatura (Ding et al, 2021; Guo et al, 2019). Por outro lado, para desenvolvimento de nanotermômetros, é interessante a aplicação de materiais com baixa energia de ativação, ou seja, baixa estabilidade térmica. Porém é necessário avaliar em qual variação de temperatura o quenching deixa de ser efetivo para medição da temperatura da amostra e se torna

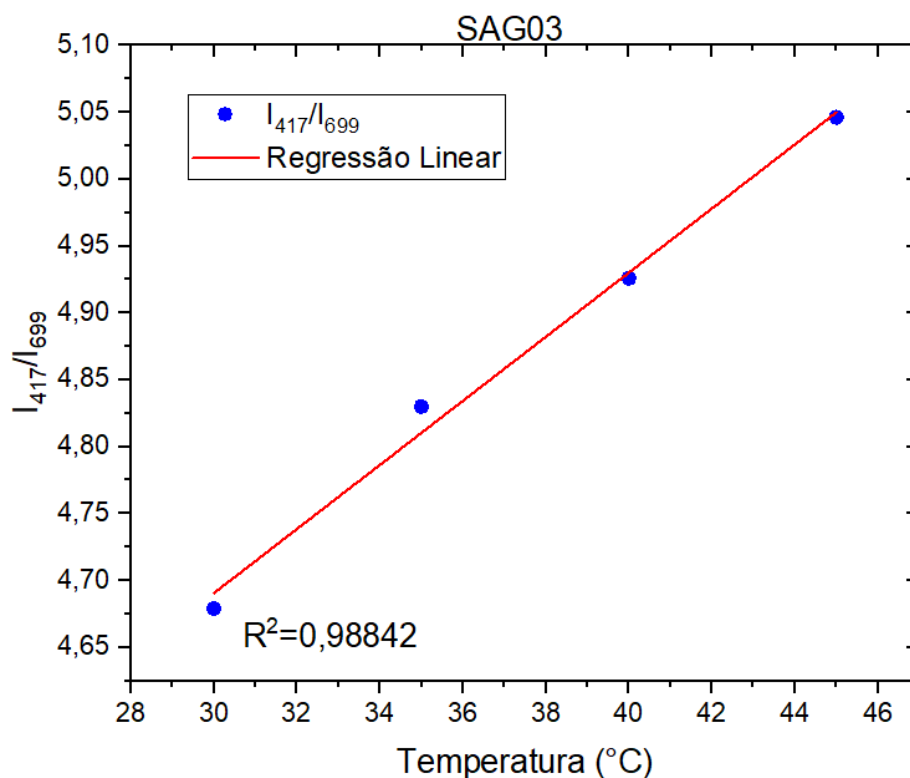


Figura 4. 11 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra SAG03 de comprimentos de onda 699.5 nm e 417.5 nm com temperaturas variando de 30 °C a 45 °C.

Emissão (nm)	E (eV)	R ²	Faixa de temperatura (°C)	T _{50%} (°C)
417	0,69+-0,09	0,95366	35-55	95,3
577	0,46+-0,10	0,87224	30-45	89,8
596	0,17+-0,02	0,96473	35-55	289,5
699	0,67+-0,06	0,97873	30-45	68,7

Tabela 4. 1 Parâmetros das regressões lineares para a aproximação de Mott-Seitz de intensidades de emissões individuais da amostra SAG03 excitada a 394nm.

indetectável em equipamentos (colapso da intensidade de emissão). Para esse fim, foi feito o cálculo da temperatura de quenching, que correspondente a diminuição de 50% da intensidade de emissão inicial dos dados experimentais, como demonstrado na Tabela 4. 1.

A emissão que apresenta maior energia de ativação é emissão em 417 nm, referente a emissão da matriz. Sendo também, essa emissão, uma das intensidades selecionadas segundo nos cálculos RFI's, juntamente com a emissão em 699nm, relacionada ao nível ⁷F₄. A emissão em 417nm apresentou a segunda maior

temperatura de quenching térmico da matriz, apresentando assim uma boa estabilidade térmica. A emissão em 699nm do nível 7F_4 é característica do Eu^{3+} e apresenta, segundo a Tabela 4. 1, o segundo maior valor de energia de ativação, porém o menor valor de temperatura de quenching, podendo então atribuir essa emissão como responsável pela maior parte variação da razão $\frac{I_{417}}{I_{699}}$ que resultou no maior valor de sensibilidade térmica para essa amostra.

A respeito do alcance da temperatura para a abordagem do quenching térmico podemos notar que o nível que apresenta maior valor de $T_{50\%}$ é o responsável pela emissão em 596 nm, proveniente do nível 7F_1 do íon de európio, e que apresenta menor energia de ativação.

SAG06

A amostra SAG06 também pertence ao sistema ternário Si-Al-Ge-O. Os espectros de emissões para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C foi obtido através da excitação das amostras com radiação com comprimento de onda de 394 nm, provenientes de uma lâmpada de xenônio contínua. A largura da fenda de entrada utilizada foi de 1,0 nm e tempo de integração de 0,2 segundos, a coleta das radiações emitidas foi realizada com passo de 0,5 nm. O espectro de emissão da amostra SAG06 está apresentado na Figura 4. 12.

É possível notar que as emissões apresentadas são características do íon de európio trivalente. Sendo as emissões referentes as transições 5D_0 para os níveis 7F_0 (emissão em 577 nm), 7F_1 (emissão em 590 nm), 7F_2 (emissão em 617 nm), 7F_3 (emissão em 652 nm) e 7F_4 (emissão em 700 nm). É também representada uma banda larga de baixa intensidade correspondente as emissões da matriz hospedeira entre 420 nm e 570 nm.

Os cálculos das RIFs foram feitos a fim de analisar quais intensidades corresponderiam a razões que se comportem de forma linear com a variação da temperatura. Entretanto nenhum par de emissões apresentou linearidade em suas razões.

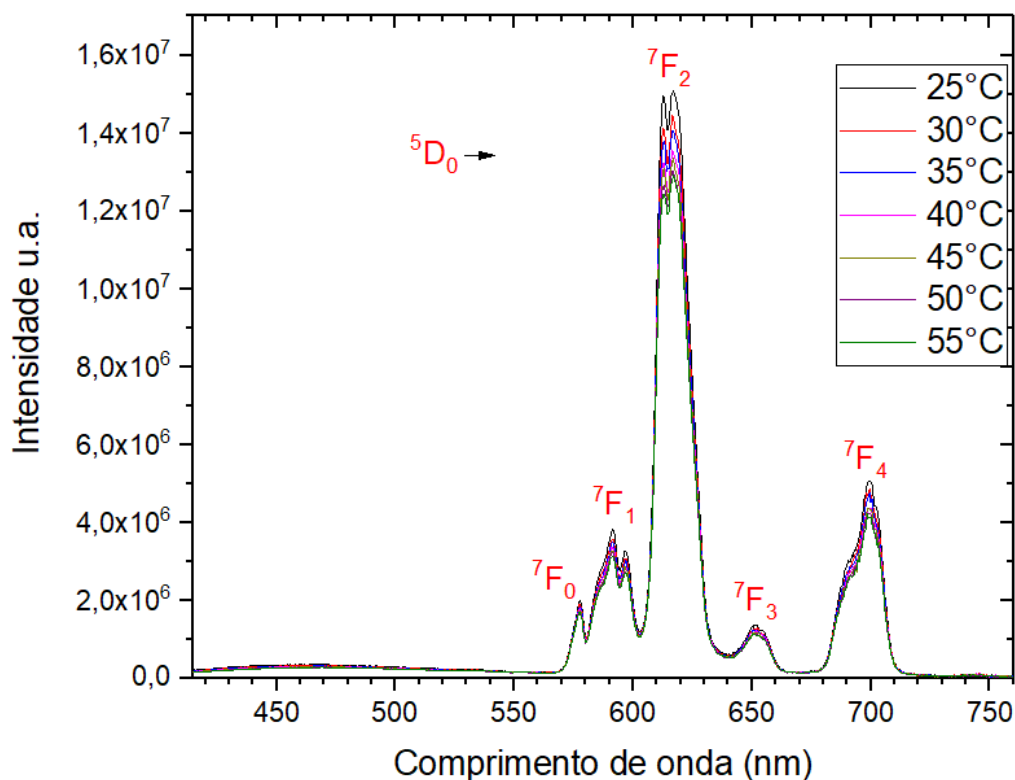


Figura 4. 12 Espectros de emissões da amostra SAG06 (Si-Al-Ge-O: Eu³⁺ tratada a 1000 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 394 nm.

Foram feitas análises dos comportamentos das variações de intensidade com a temperatura de cada emissão individualmente e feita a regressão de acordo com o comportamento apresentado, podendo ser aproximada pela equação de Arrhenius, Mott-Seitz ou linearmente. As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os parâmetros e o tipo de função utilizada para aproximar dos dados experimentais. Os gráficos das variações das intensidades individuais estão apresentados no Apêndice Figura 7. 8 a Figura 7. 11.

Emissão (nm)	Ea (eV)	R ²	Faixa de temperatura (°C)	T _{50%} (°C)
577	0,37+-0,05	0,94714	35-50	97,8
591	0,40+-0,03	0,96746	30-55	92,0
613	0,42+-0,05	0,93787	30-55	91,6
617	0,54+-0,07	0,9502	40-55	100,9

Tabela 4. 2 Parâmetros das regressões lineares para a aproximação de Mott-Seitz de intensidades de emissões individuais da amostra SAG06 excitada a 394nm.

Como discutido anteriormente, a estabilidade térmica depende da energia de ativação dos processos não radiativos e da energia de fônon máxima da rede. A diferença entre as amostras SAG03 e SAG06 está apenas na temperatura máxima de tratamento térmico. Na Tabela 4. 2 vemos que as temperaturas de quenching das emissões que melhor foram descritas pela equação de Mott-Seitz apresentam valores próximos, variando em cerca de 9.3°C. Isso indica que a estabilidades térmicas dessas emissões são relativamente boas, podendo assim justificar a ausência de valores obtidos para a sensibilidade térmica relativa para a amostra SAG06.

SAG07

Outra amostra utilizada foi a de código SAG07, tendo como matriz hospedeira a fase pura $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com 1% em mol de európio e tratada a temperatura máxima de 1000 °C. Diferente das demais amostras sintetizadas do grupo alumino-germanato, a SAG07 não possui sílica, enquanto as demais são pertencentes a um sistema ternário Si-Al-Ge-O. Foram utilizadas a abertura da fenda de entrada de 2,0 nm, tempo de integração de 0,3 segundos e passo de leitura de 0,5 nm.

A Figura 4. 13 apresenta os espectros de emissão para a amostra SAG07. É possível notar a presença de emissões provenientes da matriz com intensidade relativamente alta ente 450 nm e 560 nm. Também são apresentadas as transições características do Eu^{3+} quando excitado a 393 nm. A emissão com pico em torno de 572 nm, 590 nm e 617 nm são referentes as transições do nível 5D_0 para os níveis 7F_0 , 7F_1 e 7F_2 , respectivamente. A emissão referente a transição do $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ que são localizadas em torno de 650 nm não apresenta intensidade muito significativa, chegando na ordem dos ruídos do equipamento. Uma hipótese que explique a supressão dessa emissão seria a abertura de degenerescência do nível 7F_3 devido a interação do campo cristalino com o íon terra rara fazendo com que as transições se localizassem próximo a 684 nm. Da mesma forma é possível notar a presença de dois picos em torno de 700 nm, que ocorre devido a abertura de degenerescência do nível 7F_4 . Os cálculos das RIF foram realizados e selecionados os pares de emissão que correspondiam ao melhor valor de sensibilidade térmica relativa. Dentre os pares selecionados o que apresentou melhor resultado e maior faixa de temperatura foram

as emissões em 684 nm e 572 nm, correspondendo à sensibilidade térmica $S_T = (1,26 \pm 0,14) \% \cdot K^{-1}$. Os valores das razões estão apresentados na *Figura 4. 14*.

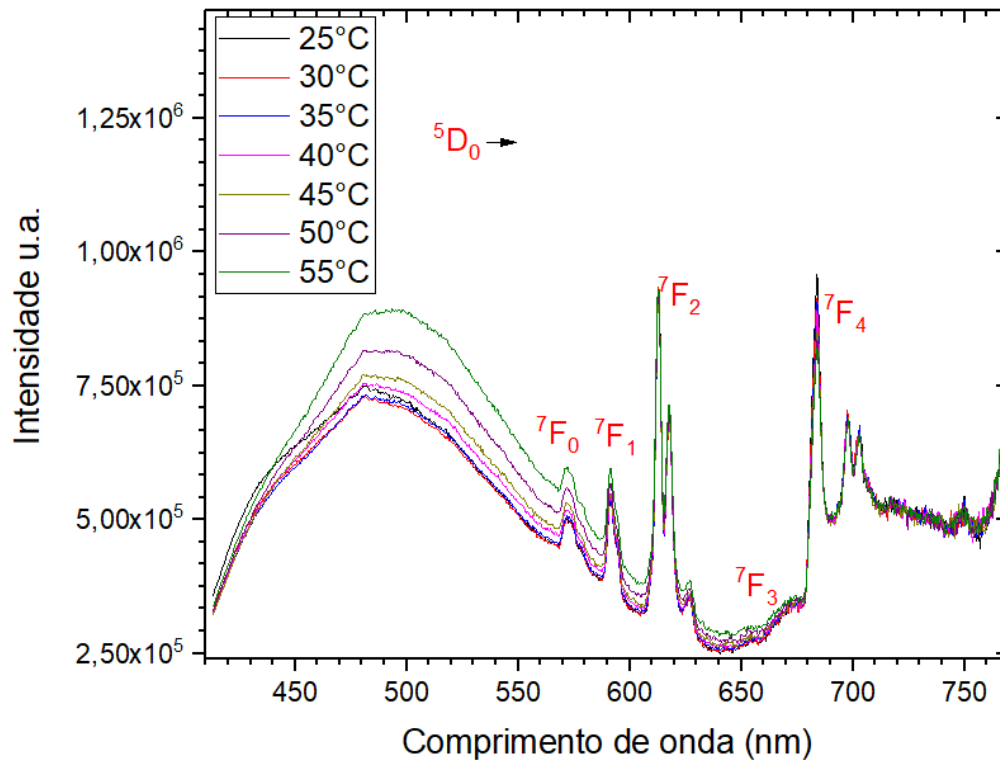


Figura 4. 13 Espectros de emissões da amostra SAG07 ($Al_6Ge_2O_{13} : Eu^{3+}$ tratada a $1000\text{ }^\circ C$) para temperaturas variando de $25\text{ }^\circ C$ a $55\text{ }^\circ C$ com comprimento de onda de excitação de 393 nm .

As Tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os parâmetros e o tipo de função utilizada para aproximar dos dados experimentais das variações de intensidades individualmente com a temperatura. Os gráficos das variações das intensidades individuais estão apresentados no Apêndice Figura 7. 12 a Figura 7. 15.

Diferente das matrizes SAG03 e SAG06 onde as intensidades apresentavam quenching térmico em todas as emissões selecionadas, a amostra SAG07 apresenta três intensidades que apresentam aumento da intensidade à medida que ocorre o aumento da temperatura. Esse aumento está relacionado a transferência de energia através de fônons proveniente de níveis mais energéticos para níveis menos energéticos, os quais apresentarão aumento na intensidade de emissão. A partir do espectro de emissão podemos notar que a banda de emissão da matriz entre 450 nm e 550nm apresenta quenching térmico, provavelmente o aumento das demais

emissões são relacionados a transferência de fônon desses níveis para os níveis energéticos do íon de európio.

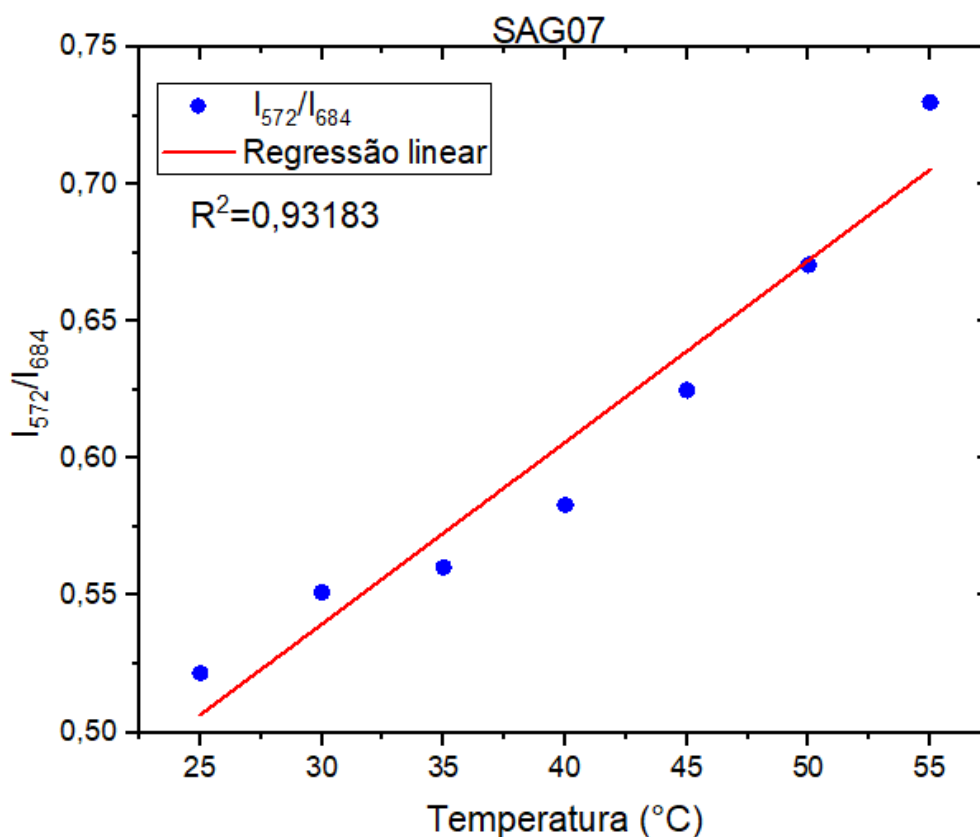


Figura 4. 14 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra SAG07 de comprimentos de onda 572 nm e 684 nm com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.

Emissão (nm)	Ea (10 ⁻² eV)	R ²	Faixa de temperatura (°C)	T _{50%} (°C)
480	3,34±0,58	0,91518	30-55	287,1
572	2,98±0,45	0,93366	30-50	226,2
626	2,49±0,20	0,98243	35-50	144,5

Tabela 4. 3 Parâmetros das regressões exponenciais com a equação de Arrhenius para intensidades de emissões individuais da amostra SAG07 excitada a 393nm.

Emissão (nm)	Ea (eV)	R ²	Faixa de temperatura (°C)	T _{50%} (°C)
684	0,47±0,04	0,95392	30-55	92,6

Tabela 4. 4 Parâmetros das regressões lineares para a aproximação de Mott-Seitz de intensidades de emissões individuais da amostra SAG07 excitada a 393nm.

Esse fenômeno não ocorre nas amostras SAG03 e SAG06 possivelmente pela presença da fase amorfa de sílica nas amostras, diferente da SAG07 que apresenta apenas a fase cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$.

Na sessão de referenciais teóricos foi discutido que a melhor aproximação envolvendo quenching térmico e energia de ativação seria através da equação de Mott-Seitz. Porém como a energia de ativação através da equação de Mott-Seitz é obtida através do gráfico de $\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$, quando ocorre o aumento da intensidade o logaritmo tem o argumento negativo. Dessa forma uma opção a ser utilizada é obter a energia de ativação através da equação de Arrhenius, porém a energia de ativação obtida por essa equação não pode ser considerada como precisa a altas temperaturas, já que requer correções dependentes da temperatura (Petrov e Baialiff, 1995). Dito isso, a equação de Arrhenius foi utilizada para avaliar o comportamento dentro da janela de temperatura onde foram obtidos os dados das emissões centradas em 480 nm, 572 nm e 626 nm, para possíveis aplicações em sensores. A intensidade em 684nm, por sua vez, apresenta quenching térmico. Através da regressão linear pela equação de Mott-Seitz, foram obtidos os valores de energia de ativação e calculada a temperatura de quenching. Essa emissão em 684 nm juntamente com a emissão em 572nm compõem a RIF que apresentou maior valor para a sensibilidade térmica relativa para essa amostra.

DFT16:Eu

O espectro de emissão da amostra DFT16 composta por $0.66\text{Al}_2\text{O}_3-0.34\text{B}_2\text{O}_3$ (cristalizada formou a fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) dopado com 1% em mol de Eu^{3+} foi obtido através da excitação da amostra utilizando uma lâmpada de Xenônio e selecionando o comprimento de onda de 394 nm. O tempo de integração utilizado foi de 0,2 segundos com abertura da fenda de entrada de 1,5 nm. A leitura das emissões foi realizada com passo de 0,5 nm.

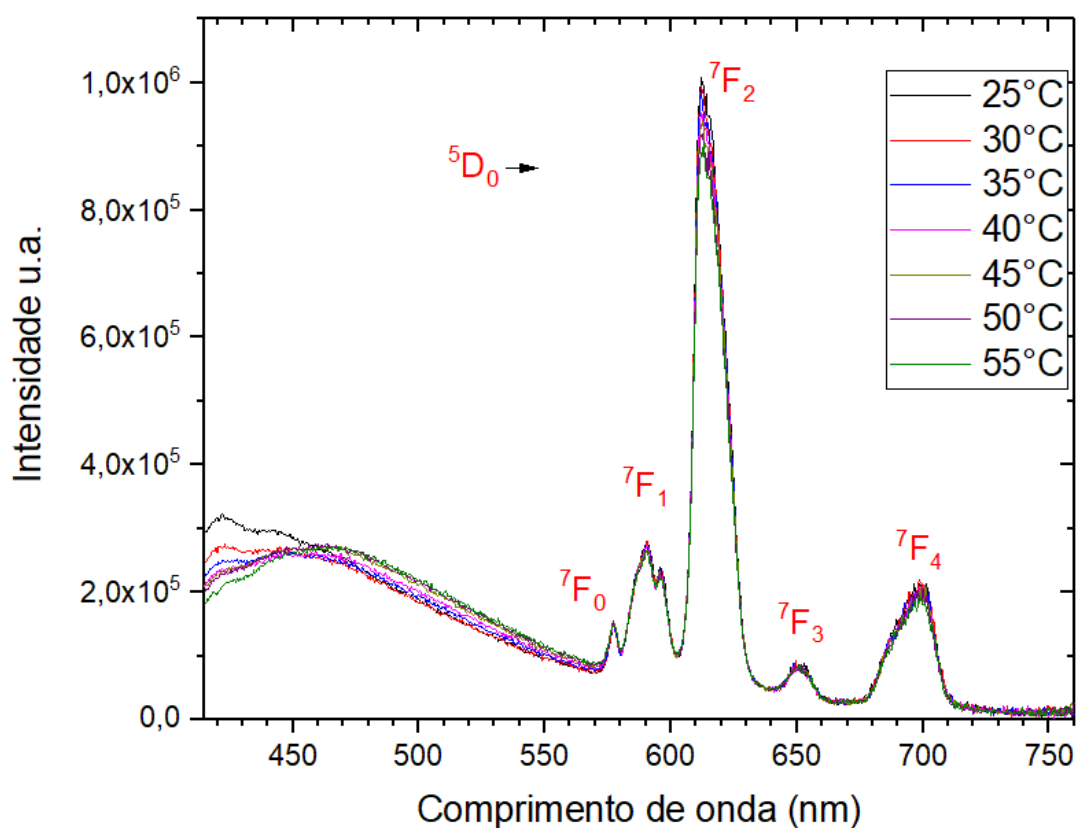


Figura 4. 15 apresenta o espectro de emissão da amostra DFT16, onde é possível notar as emissões características do európio quando excitado a 394 nm. O espectro também apresenta uma banda larga em torno de 460 nm com intensidade relativamente alta, proveniente da matriz hospedeira. O espectro não apresentou mudança na largura de banda das emissões do terra-rara, porém apresentou ligeiras mudanças na banda de emissão da matriz.

Os cálculos das RIFs foram realizados e analisados as razões entre picos que apresentassem comportamento mais próximo do linear na região entre as temperaturas de 25 °C e 55 °C, como mostrado na Figura 4. 16. Foram selecionadas as razões entre os picos localizados em 422 nm e 463 nm. Através da regressão linear com os valores dos pontos foi obtido um valor de $S_r = (1,15 \pm 0,12) \%K^{-1}$ para a sensibilidade térmica relativa.

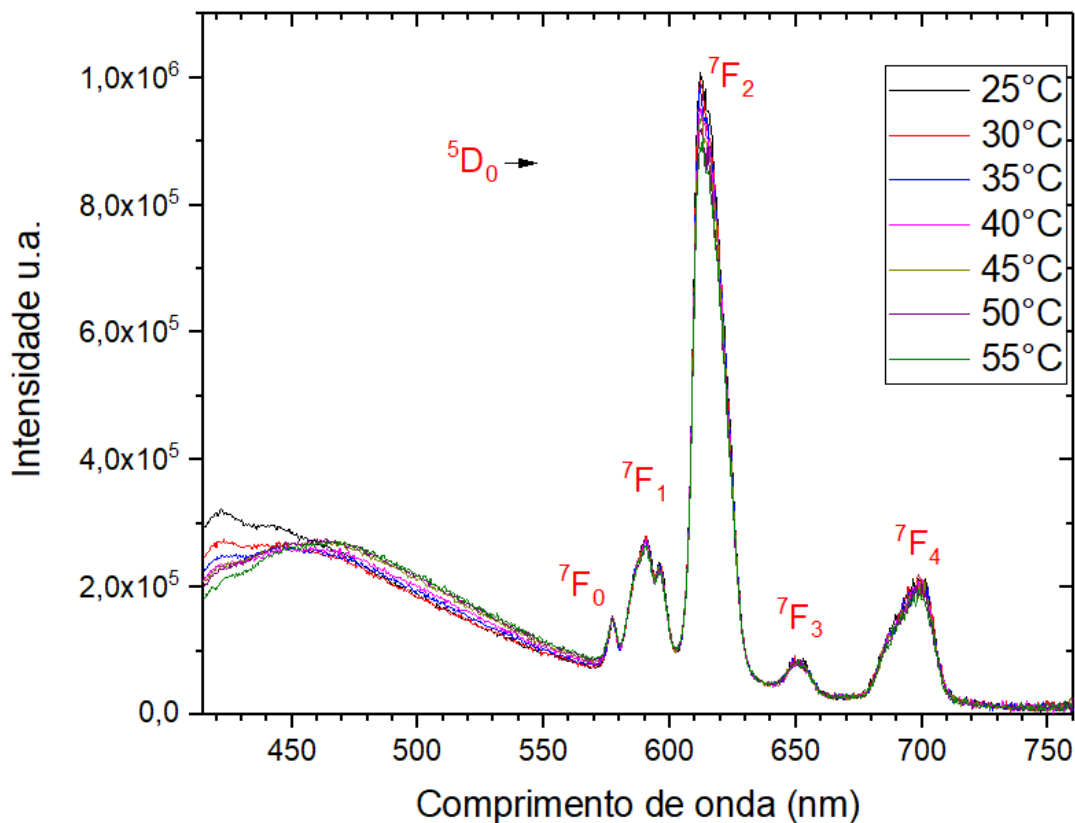


Figura 4. 15 Espectros de emissões da amostra DFT16 ($0.66\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.34\text{B}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$) para temperaturas variando de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $55\text{ }^\circ\text{C}$ com comprimento de onda de excitação de 394nm .

Diferente das matrizes dopadas com európio até então analisadas, a DFT16 apresentou o maior valor de sensibilidade térmica proveniente de emissões da própria matriz e não de transições características do TR. É possível notar que ocorre transição de energia dos níveis próximos a 422 nm para os níveis próximos a 463.5 nm de acordo com o aumento da temperatura.

Foram analisados os comportamentos de cada intensidade individualmente, porém nenhuma emissão apresentou intensidades que variassem de forma que permitam aproximações por equações lineares, de Arrhenius ou de Mott-Seitz.

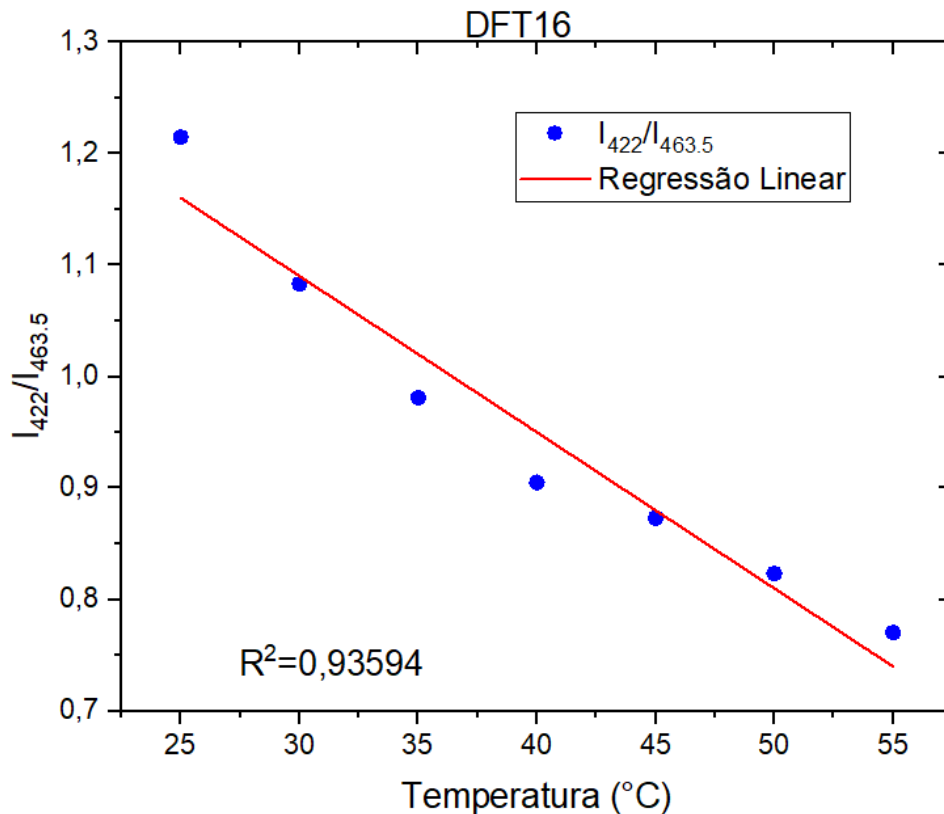


Figura 4. 16 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra DFT16 de comprimentos de onda 422 nm e 463.5 nm com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.

4.2.2. Matrizes dopadas com Er³⁺

Dentre as nove amostras estudadas, duas foram sintetizadas com dopagem de Er³⁺ sendo uma do sistema YAS e uma do sistema Al₆Ge₂O₁₃. A seguir serão apresentados os espectros de emissão e as considerações quantos as propriedades nano termométricas.

SAG05

Também foram obtidos os espectros de emissão para a amostra Al₆Ge₂O₁₃ (sem sílica) dopado com 1% em mol de Érbio e sintetizada a 1000 °C. Para a excitação foi utilizada um laser com emissão de 978 nm e potência de 150 mW. O tempo de integração foi de 0,2 s, fenda com abertura de 4 nm e leitura com passos de 0,50 nm. A Figura 4. 17 mostra os espectros de emissão para temperaturas variando de 25 °C

a 55 °C. Para cada temperatura foi obtido um espectro resultante da média de três medições.

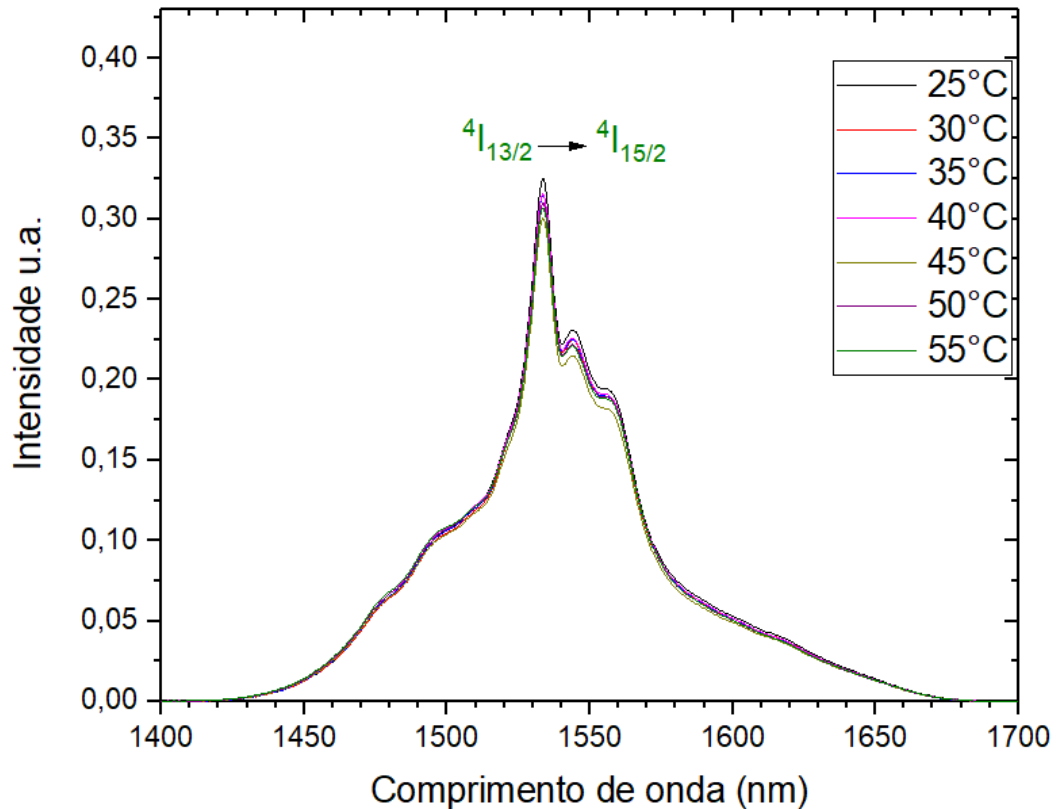


Figura 4. 17 Espectros de emissões da amostra SAG05 ($\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}:\text{Er}^{3+}$ tratada a 1000 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 978 nm.

O espectro de emissão não apresentou mudança significativa da largura a meia altura com respeito ao aumento da temperatura. Na Figura 4. 17 é possível ver duas intensas emissões, uma localizada em 1533 nm e outra em 1543 nm. Ambas as emissões são referentes as transições ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} . O fato de aparecerem diversas sub-bandas se dá à ação do campo cristalino da matriz hospedeira sobre os níveis energéticos do íon terra-rara, provocando uma abertura de degenerescência conhecida como efeito Stark.

Foram feitos os cálculos para a sensibilidade térmica utilizando a técnica RIF a fim de encontrar comportamentos lineares das razões entre as intensidades dos picos com respeito a variação de temperatura. Entretanto, não houve relação de linearidade entre os resultados calculados. Isso pode ser explicado pelo fato de os cálculos serem realizados com intensidades de emissões provenientes de subníveis Stark de um mesmo nível energético (${}^4I_{13/2}$). Como a sensibilidade térmica é proporcional à

diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados, transições provenientes de níveis energeticamente próximo podem apresentar baixo valor de sensibilidade térmica. Considerando a proximidade energética dos subníveis stark, pequenas variações na energia podem apresentar discrepâncias nos valores das razões entre as intensidades podendo assim apresentar padrões variados das razões de forma a não poder estabelecer uma aproximação matemática satisfatória em relação a temperatura.

As mudanças das intensidades com a temperatura de cada emissão individualmente para a amostra SAG05 excitada a 978nm também não apresentaram padrões ordenados. Possivelmente devido à interação do íon com a matriz, já que na literatura trabalhos que calcularam a energia de ativação de emissões em torno de 1540 nm para diferentes matrizes. Um exemplo seria D. Seghier et al que estudaram propriedades ópticas e elétricas da matriz GaAs dopada com Er^{3+} encontrando um valor de energia de ativação para a emissão de 1540 nm de 0,67 eV.

AM031000

Foi analisado o espectro de emissão da amostra AM03100, sendo classificada como uma matriz YAS $((1 - x)\text{SiO}_2 + x(\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}))$ com $x=0,3$, tratada termicamente a 1000 °C e com dopagem de 1% em mol de Er^{3+} . Os espectros de emissão foram coletados ao excitar a amostra com radiação de comprimento de onda de 978 nm a partir de um laser com potência de 150 mW e fenda de entrada com largura de 4.0 nm. O tempo de integração utilizado na coleta das emissões foi de 0,2 segundos.

A Figura 4. 18 apresenta os espectros de emissão da amostra para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com passo de 5 °C. Os picos que aparecem nos espectros são referentes às transições entre os subníveis de $^4I_{13/2}$ $^4I_{15/2}$ que surgiram devido ao efeito da matriz sobre o íon terra-rara. O espectro não apresenta variações significativas na largura a meia altura da banda.

Foram calculados os valores das razões entre as intensidades dos picos existentes no espectro a fim dos cálculos da sensibilidade térmica através da técnica

RIF. Era requisitado que as razões se comportassem de forma ordenada, porém não houve relação entre as razões com a mudança de temperatura.

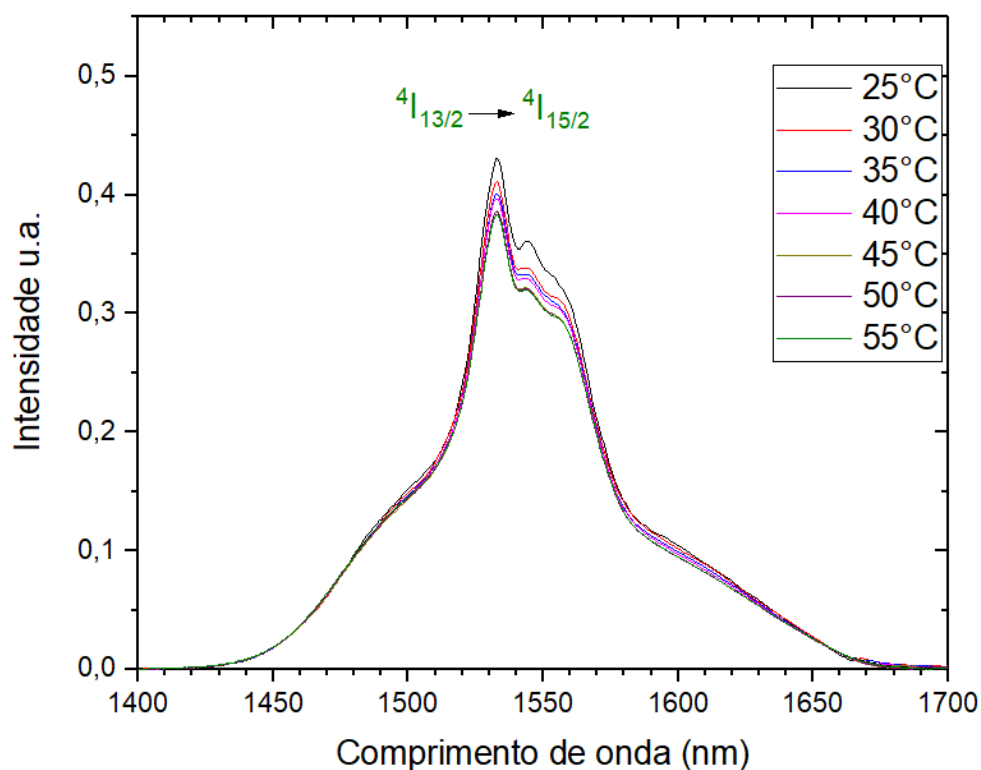


Figura 4. 18 : Espectros de emissões da amostra AM031000 (YAS: Er³⁺) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 978 nm.

Foram analisados os comportamentos das variações de cada emissão individualmente e feita a regressão exponencial. A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros e obtidos após a aproximação dos dados experimentais pela função de Arrhenius. Os gráficos das variações das intensidades individuais estão apresentados no Apêndice Figura 7. 1 a Figura 7. 3.

Emissão (nm)	Ea (eV)	R ²	Faixa de temperatura (°C)	T _{50%} (°C)
1533	0,42+-0,07	0,89136	30-55	101,7
1543	0,26+-0,04	0,90531	30-55	146,3
1555	0,37+-0,05	0,9282	30-50	115,0

Tabela 4. 5 Parâmetros das regressões lineares com a equação de Mott-Seitz para intensidades de emissões individuais da amostra AM031000 excitada a 978nm.

Diferente da amostra SAG05:Er³⁺ a amostra AM03100 apresentou ordenamento na variação da intensidade a respeito da temperatura. Estudos mostram que a presença do íon de Y³⁺ por ter a mesma valência do Er³⁺ podem substituir o íon de érbio integrado em SiO₂, fazendo assim com que as distancias entre os íons de érbio aumente evitando o quenching por concentração e também a incorporação do Y³⁺ pode dissolver a rede de silício mudando a energia de fônon máxima do material (Chen et al, 2002). As emissões do íon de érbio apresentadas na amostra AM031000 apresentaram variações individuais com a temperatura de modo que foi possível utilizar a equação de Mott-Seitz com boas aproximações para obter a energia de ativação dos níveis. A Tabela 4. 5 mostra que as temperaturas de quenching variam de 101,7 °C a 146,3°C, sendo a última relacionada à emissão centrada em 1543nm. Podemos ver que a emissão em 1543 nm apresenta um valor de energia de ativação menor se comparado com a energia obtida na matriz GaAs:Er³⁺ sendo de 0.67 eV (Seghier,1994) , cerca de duas a três vezes maior.

4.2.3. Matrizes co-dopadas com Nd³⁺ e Yb³⁺

Outro material estudado foi a matriz Al₄B₂O₉ dopado com neodímio e itérbio trivalentes. Foram selecionadas duas amostras, uma co-dopada com 1% em mol de Nd³⁺ e 2% em mol de Yb³⁺ tratada a 900 °C (1Nd/2Yb) chamada de DFT47, e outra amostra co-dopada com 2% em mol de Nd³⁺ e 1% em mol de Yb³⁺, também tratada a 900°C (2Nd/1Yb), chamada de DFT51.

DFT47 (1Nd/2Yb)

As amostras foram excitadas utilizando um laser de 804 nm com potência de 150 mW. Foram coletadas informações das emissões entre 850 nm e 1150 nm. Foi utilizada a abertura de 3,0 nm para a fenda de entrada e 0,2 segundos de tempo de integração.

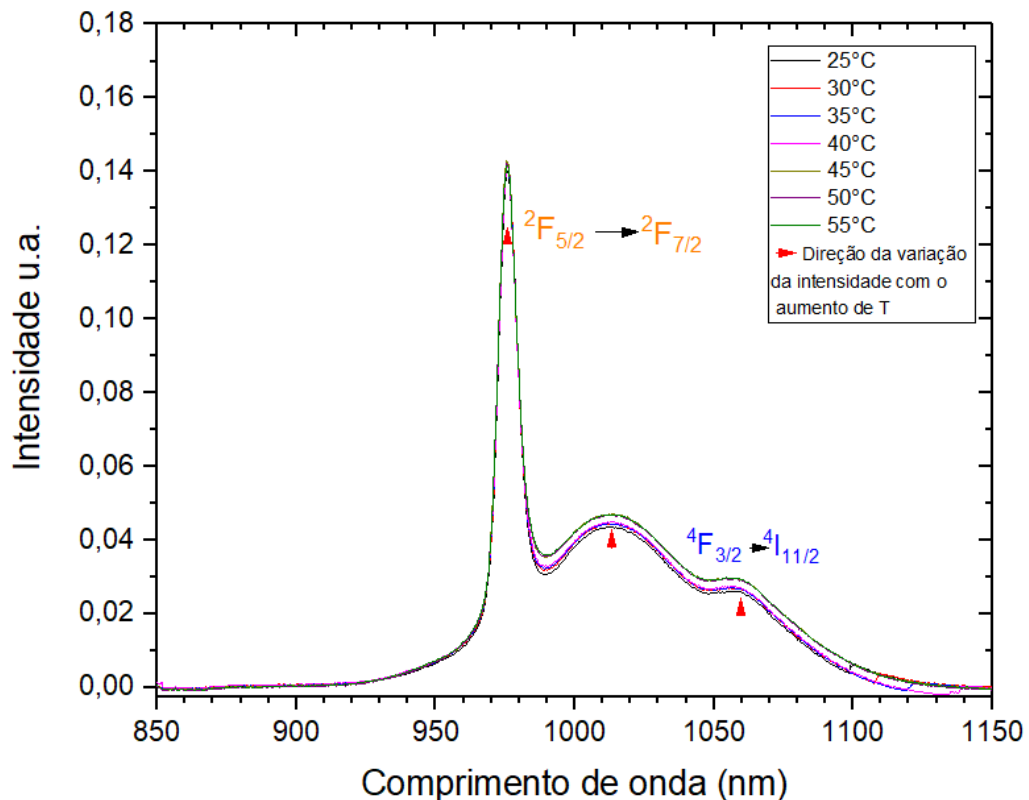


Figura 4. 19 Espectros de emissões da amostra DFT47 ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9: 1\text{Nd}/2\text{Yb}$ tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$) para temperaturas variando de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $55\text{ }^\circ\text{C}$ com comprimento de onda de excitação de 804 nm .

A Figura 4. 19 apresenta o espectro de emissão da amostra DFT47, matriz $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopada com $1\text{Nd}/2\text{Yb}$. Estão representados no espectro três emissões, sendo duas atribuídas ao íon de itérbio e uma ao íon de neodímio. As emissões cujos comprimentos de onda estão próximo à 976 nm e 1013 nm são referentes as transições entre os subníveis de $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ para o estado fundamental respectivamente. A emissão próxima a região de 1060 nm é uma emissão característica do íon neodímio referente a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. A co-dopagem promove um efeito de absorção de luz pelo neodímio e em seguida a transferência dessa energia para o íon de itérbio, como representado no diagrama da Figura 4. 20.

O aumento na intensidade de emissão dos íons de neodímio e itérbio com o aumento da temperatura pode ser descrito como consequência de diferentes processos: A redistribuição de população entre os subníveis Stark dos níveis energéticos mudando assim o perfil espectral dos íons; Mudança na probabilidade de processos assistidos por fônons; A natureza dos processos não radiativos entre ambos os íons sendo afetadas pela mudança na densidade de fônons provocadas

peelo aumento da temperatura e consequentemente pela energia térmica fornecida, o preenchimento do gap entre os subníveis dos íons

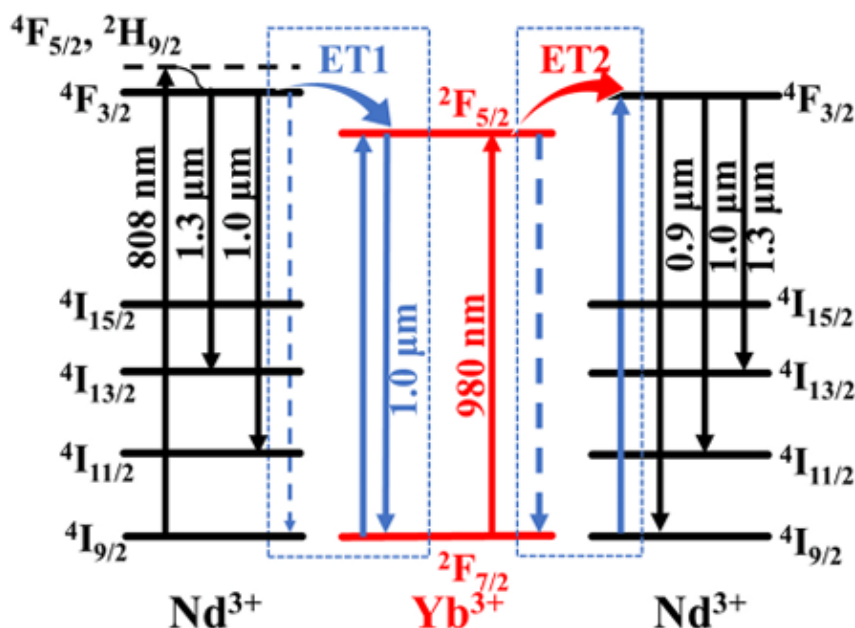


Figura 4. 20 Diagrama aproximado transições entre íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} (Jiang, 2022).

. A transferência de energia é dominante quando no sentido $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, dessa forma maior dopagem de íons de itérbio em comparação com os íons de neodímio provoca aumento no valor da intensidade de emissão dos níveis do itérbio, com o aumento da temperatura a energia térmica adquirida (energia de ativação) favorece o processo inverso de transferência não radiativa, fazendo assim com que a intensidade do íon de neodímio (1060nm) também aumente (Jiang, 2022).

Através dos cálculos das RIFs foram analisados quais emissões apresentavam razões com comportamento próximo à linearidade. Dentre as combinações, apenas a relação entre as emissões do itérbio apresentou comportamento próximo à linearidade, como mostrado na Figura 4. 21 . Através da regressão linear foi obtido o valor da sensibilidade térmica relativa sendo $S_r = (0,23 \pm 0,04) \% \cdot \text{K}^{-1}$.

Não foram encontrados padrões de comportamento ordenado a respeito das variações de intensidade individualmente com a mudança de temperatura para a amostra DFT47 excitada a 804nm.

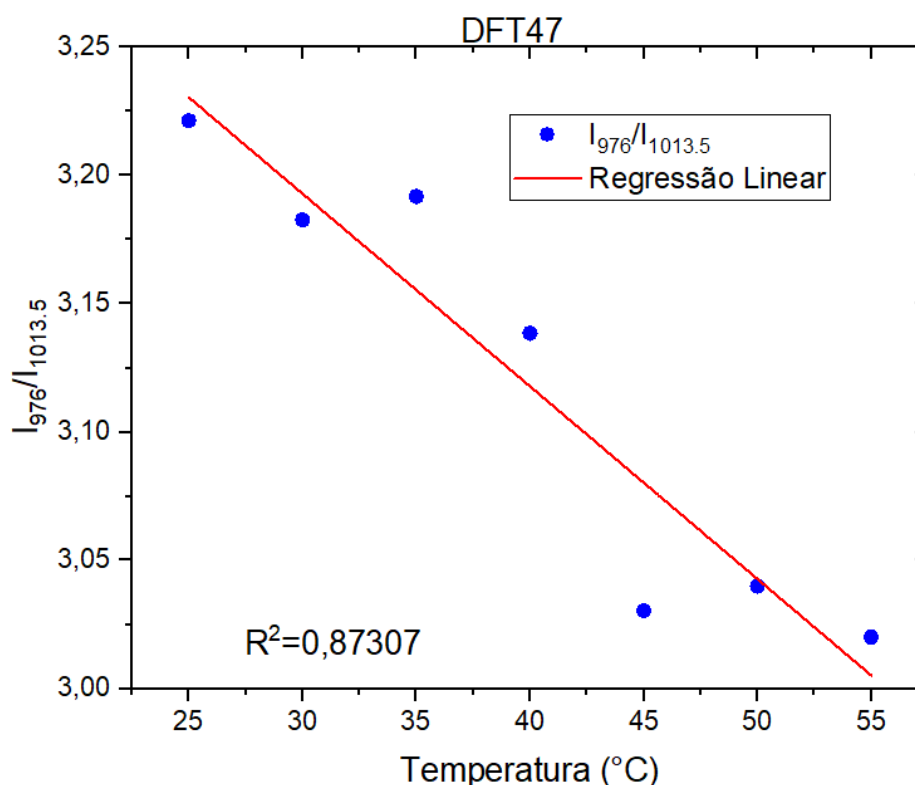


Figura 4. 21 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra DFT47 de comprimentos de onda 976 nm e 1013.5 nm com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.

DFT51 (2Nd/1Yb)

Da mesma forma foram obtidos os espectros de emissões para a amostra $Al_4B_2O_9$ dopada com 2Nd/1Yb (DFT51) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C. A amostra apresentou emissões mais intensas que a dopada com 1Nd/2Yb e não apresentou variações significativas nas larguras das bandas. A emissão referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do neodímio acabou sendo incorporada na banda de emissões do itérbio, provocando assim um ombro no espectro.

Como discutido no caso da amostra DFT47, onde havia maior dopagem do íon de itérbio do que do íon de neodímio, a transferência de energia entre ambos os íons apresenta preferência no sentido $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$. No caso onde há maior concentração de neodímio, o aumento da temperatura aumenta a probabilidade de transição por processos não radiativos, pois os íons de neodímio tendem a interagir entre si, provocando assim o quenching térmico das intensidades de emissão.

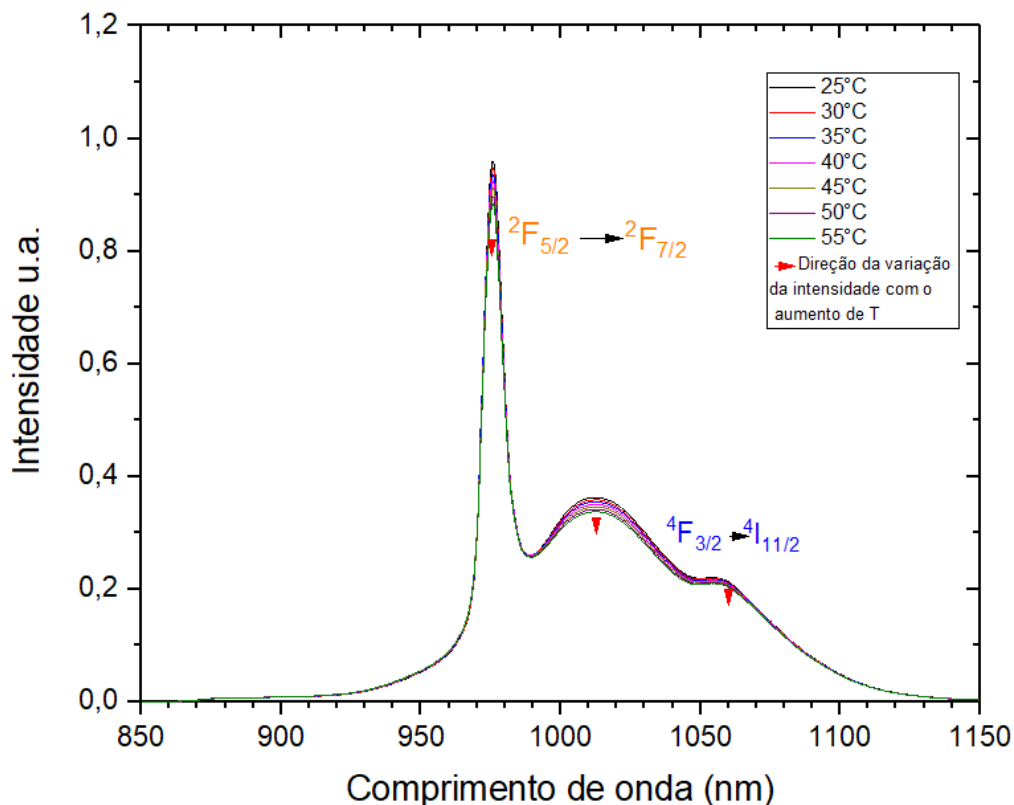


Figura 4. 22 : Espectros de emissões da amostra DFT51 ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9: 2\text{Nd}/1\text{Yb}$ tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$) para temperaturas variando de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $55\text{ }^\circ\text{C}$ com comprimento de onda de excitação de 804 nm .

As razões entre as intensidades foram analisadas e os valores que apresentaram um comportamento mais próximo do linear foram entre as emissões localizadas em 975 nm e 1056 nm , tendo abrangência entre $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $55\text{ }^\circ\text{C}$ como mostrado na Figura 4. 22 . Com o coeficiente angular obtido pela regressão linear dos pontos foi obtido um valor de sensibilidade térmica relativa $S_r = (0,106 \pm 0,003)\%K^{-1}$.

Na Tabela 4.8 estão expressos os parâmetros obtidos a respeito das regressões lineares para as variações individuais de intensidade com a mudança de temperatura de cada emissão. Os gráficos referentes as essas variações de intensidade estão apresentadas no Apêndice Figura 7. 16 a Figura 7. 18.

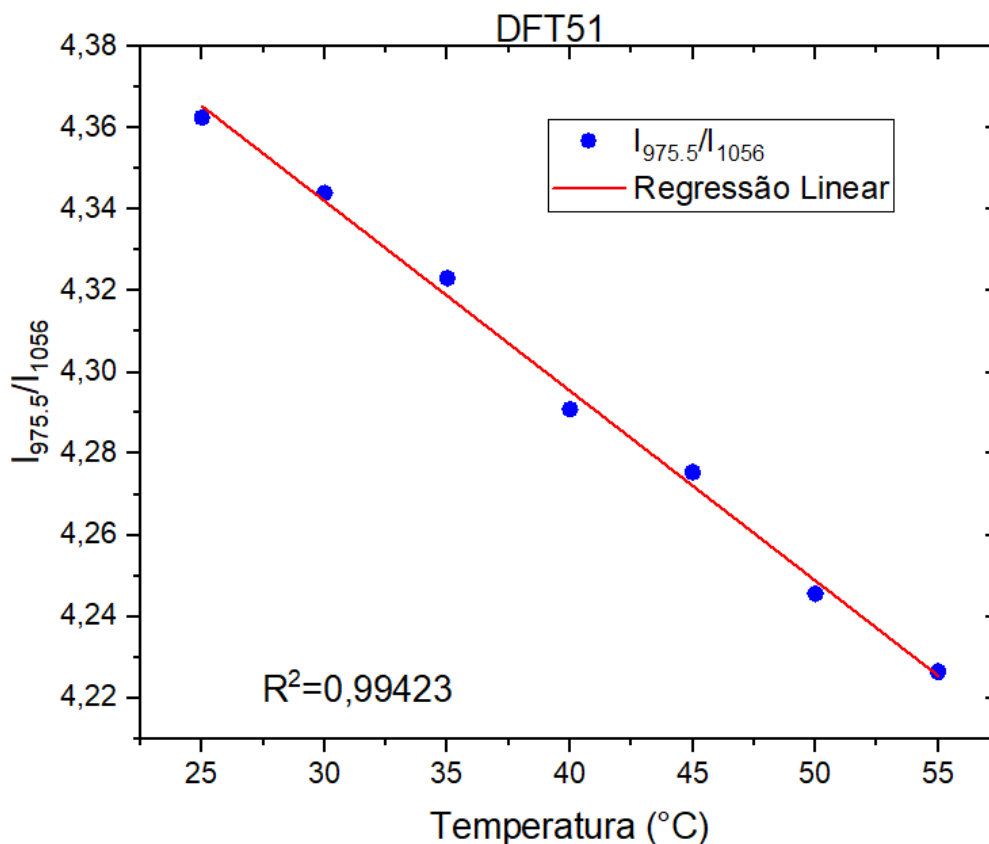


Figura 4. 23 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra DFT51 de comprimentos de onda 975.5 nm e 1056 nm com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.

Emissão (nm)	E_a (eV)	R^2	Faixa de temperatura (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
975	0,65+-0,06	0,95091	30-55	92,9
1012	0,62+-0,05	0,95865	30-55	96,1
1056	0,62+-0,05	0,96965	30-55	105,8

Tabela 4. 6 Parâmetros das regressões lineares para a aproximação de Mott-Seitz de intensidades de emissões individuais da amostra DFT51 excitada a 804nm.

A temperatura de quenching variam em cerca de 13°C, e seus valores absolutos estão fora da faixa de temperatura de onde foram obtidos os valores experimentais. Dessa forma podemos dizer que o modelo faz uma boa previsão dos resultados próximos a essa janela de temperatura de obtenção dos dados. Nenhum ponto experimental foi desprezado durante a aproximação de Mott-Seitz, como valor da intensidade em 25°C foi definida como intensidade inicial ela não aparece nos gráficos pois refere-se a um $\ln(0)$. Entretanto isso não invalida a previsão para as demais temperaturas.

As energias de ativação calculadas para as três emissões obtidas no espectro apresentaram valores bem próximos umas das outras. Se comparadas com alguns valores obtidos na literatura como os apresentados na *Tabela 2. 3* vemos que os valores calculados são maiores que grande parte das emissões das amostras, isso significa que é necessário fornecer mais temperatura térmica para ativar os processos não radiativos responsáveis pelo quenching térmico do que para emissões com baixo valor de energia de ativação.

4.2.4. Matriz penta dopada

MES09 excitada a 804nm

A amostra MES09 também foi excitada com laser de comprimento de onda de 804 nm com potência de 150 mW. A abertura da fenda de entrada utilizada foi de 4,0 nm e tempo de integração de 0,2 segundos. Os espectros de emissão coletados abrangeram de 850 nm a 1150 nm utilizando passo de 0,5 nm. Foram obtidos sete espectros de emissão para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C, como apresentado na Figura 4. 24 .

Na Figura 4.23 é possível ver emissões em com picos localizados em 869 nm;1041 nm e 1056 nm são referentes às transições do Nd³⁺: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$;e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, respectivamente. Os picos localizados em 885 nm e em 936 nm podem ser atribuídos às transições do Er³⁺ sendo elas entre os níveis ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Os picos localizados em 971 nm, 997 nm, 1118nm e 1041 nm podem ser atribuídas as transições ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do íon Yb³⁺ devido a ação do campo cristalino sobre o íon e as aberturas de degenerescência, causando assim o surgimento de uma banda de emissão entre 950 nm e 1080 nm.

A partir dos cálculos das RIFs foram selecionados pares de intensidades de emissões que apresentassem comportamentos lineares em relação a variação de temperatura. As intensidades que apresentaram maior valor para a sensibilidade térmica relativa calculada foram das emissões em 997.5 nm e 1056 nm . A Figura 4. 25 mostra o gráfico das razões entre as intensidades. O valor obtido para a sensibilidade térmica relativa foi de $S_r = (0,49 \pm 0,04) \% \cdot K^{-1}$.

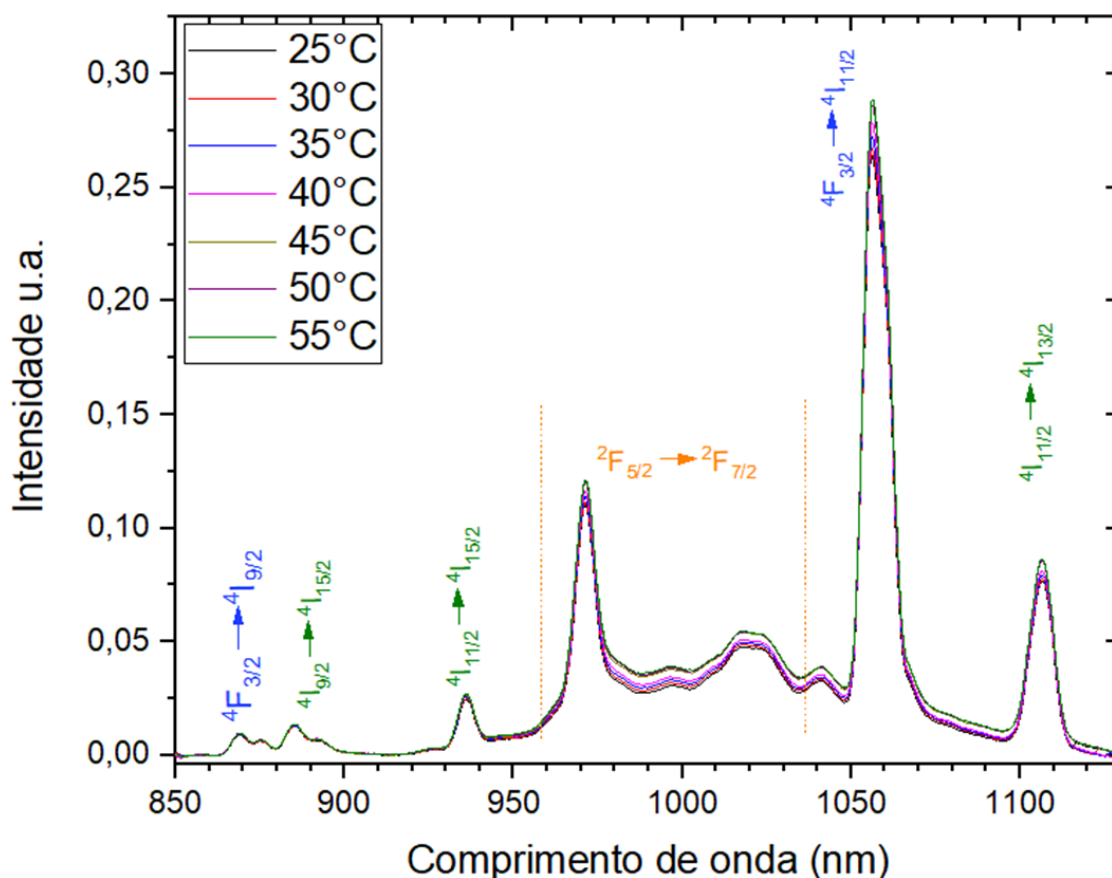


Figura 4. 24 Espectros de emissões da amostra MES09 (YBO_3 : 1% Nd, Er, Tb, Eu e Yb tratada a 900°C) para temperaturas variando de 25°C a 55°C com comprimento de onda de excitação de 804 nm.

Quanto as variações individuais das intensidades em relação a temperatura, foram feitas suas análises e avaliado seus tipos de comportamento. Os gráficos das variações de intensidade em relação a temperatura estão apresentados no apêndice Figura 7. 28 a Figura 7. 35. Nas Tabelas 4.9 e 4.10 estão apresentados os parâmetros referentes as curvas de aproximação obtidas por regressões na forma de exponencial de Arrhenius e lineares.

As aproximações dos dados feitos pela equação de Arrhenius e aproximações lineares foram feitas a fim de modelar as variações das intensidades para avaliar quais emissões seriam uteis em possíveis aplicações tecnológicas a partir da previsão do valor da intensidade a partir dessas aproximações. Embora a equação de Arrhenius possa ter atribuição de fenômenos físicos, o valor da energia de ativação não se apresenta precisamente em altas temperaturas. Já as funções lineares da intensidade com a temperatura são consideradas formas mais simples de aproximação, apresentando homogeneidade das variações ao longo da janela de temperatura

calculada. Essa característica é diferente em aproximações exponenciais cujas resoluções de medida podem mudar em diferentes regiões de temperatura. Dito isso podemos considerar que dentre as aproximações lineares a que apresenta melhor resolução, ou seja, maior variação de intensidade em determinada variação de temperatura, é a de maior coeficiente angular. Assim sendo, dentre as emissões listadas na tabela, a que apresenta maior resolução é a emissão em 1056nm, referente aos subníveis Stark do íon de Yb^{3+} . Embora essa emissão apresente maior coeficiente angular a sua validade está confirmada apenas entre 25°C e 45°C. As emissões que apresentam maior abrangência são as de 868 nm relacionadas ao íon de neodímio e 936 nm do íon de érbio, sendo a última a que apresenta maior resolução.

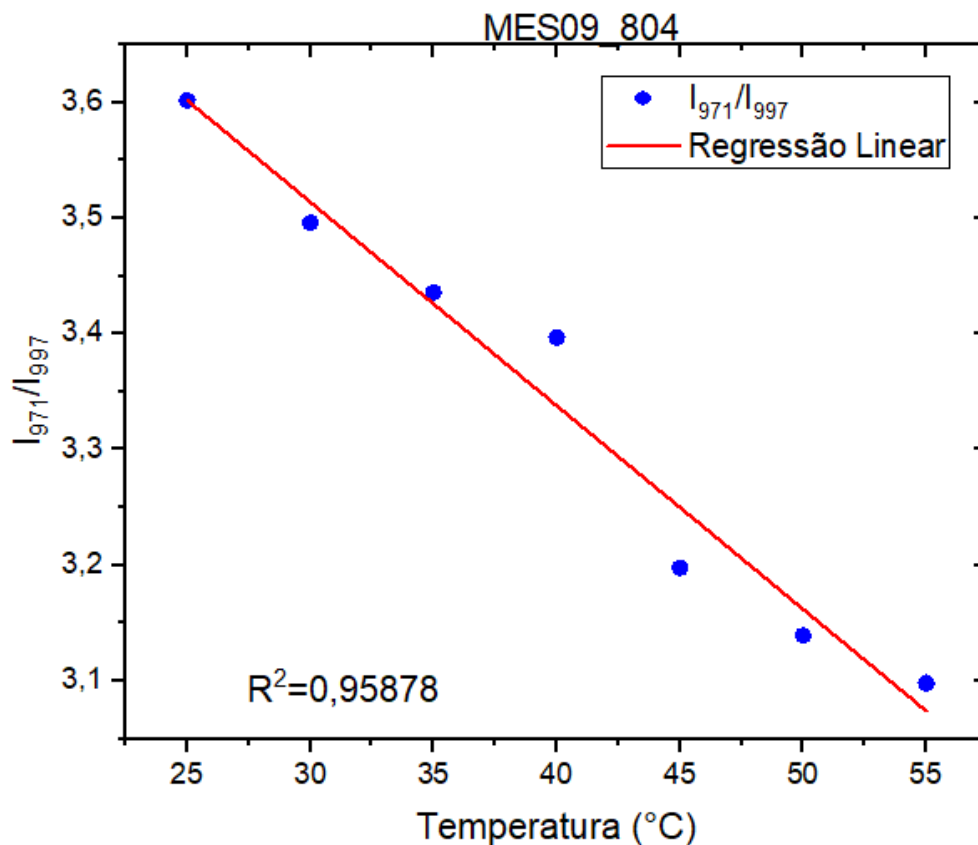


Figura 4. 25 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra MES09 de comprimentos de onda 997 nm e 1056 nm quando excitada a 804nm, com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.

Emissão (nm)	E_a (10^{-2} eV)	R^2	Faixa de temperatura (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
1017	3,44+-0,16	0,99333	25-40	302,20549

Tabela 4. 7 Parâmetros das regressões exponenciais com a equação de Arrhenius para intensidades de emissões individuais da amostra MES09 excitada a 804nm.

Emissão (nm)	Coefficiente angular	R ²	Faixa de temperatura (°C)
868	(2,89+-0,32) 10 ⁻⁵	0,92853	25-55
936	(9,11+-0,05) 10 ⁻⁵	0,98077	25-55
997	(2,41+-0,05) 10 ⁻⁴	0,99883	25-40
1041	(1,81+-0,10) 10 ⁻⁴	0,98988	25-40
1056	(1,05+-0,10) 10 ⁻³	0,96953	25-45

Tabela 4. 8 Parâmetros das regressões linear para intensidades de emissões individuais da amostra MES09 excitada a 804nm.

MES09 excitada a 394nm

A amostra também foi excitada a 394 nm usando uma lâmpada de Xenônio contínua. O tempo de integração utilizado foi de 0,2 segundo, com abertura da fenda de entrada de 2,0 nm e as emissões foram coletadas com passo de 1,0 nm. A Figura 4. 26 apresenta os espectros referente às temperaturas de 25 °C a 55 °C com variação de 5 °C.

Devido ao fato de a amostra ser uma matriz penta-dopada, pode ocorrer diversos efeitos de supressão de luminescência. É possível observar emissões características do Eu³⁺ à excitação de 394 nm, como por exemplo os picos localizados em 580 nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 611 nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), parte das emissões em 650 nm (transição $^5D \rightarrow ^7F_3$) e em 700 nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$). Também são apresentadas emissões características do Tb³⁺ localizadas próximo de 537 (transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 592 nm (transição $^5D \rightarrow ^7F_4$), 627 nm (transição $^5D \rightarrow ^7F_3$) e 670nm (transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$). Outras emissões aparentes nos espectros podem ser atribuídas ao íon Nd³⁺, sendo elas referentes aos comprimentos de onda em 670 nm (transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), 580 nm (transição $^2G_{7/2}, ^4G \rightarrow ^4I_{9/2}$), 745 nm (transição $^4F_7 \rightarrow ^4I_{9/2}$). Devido à janela de detecção, abrangendo de 430 nm a 760 nm, não foram encontradas emissões que possam ser características do íon de Yb³⁺. As emissões em torno de 650 nm também tem contribuições da emissão dos níveis ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) do íon de Er³⁺.

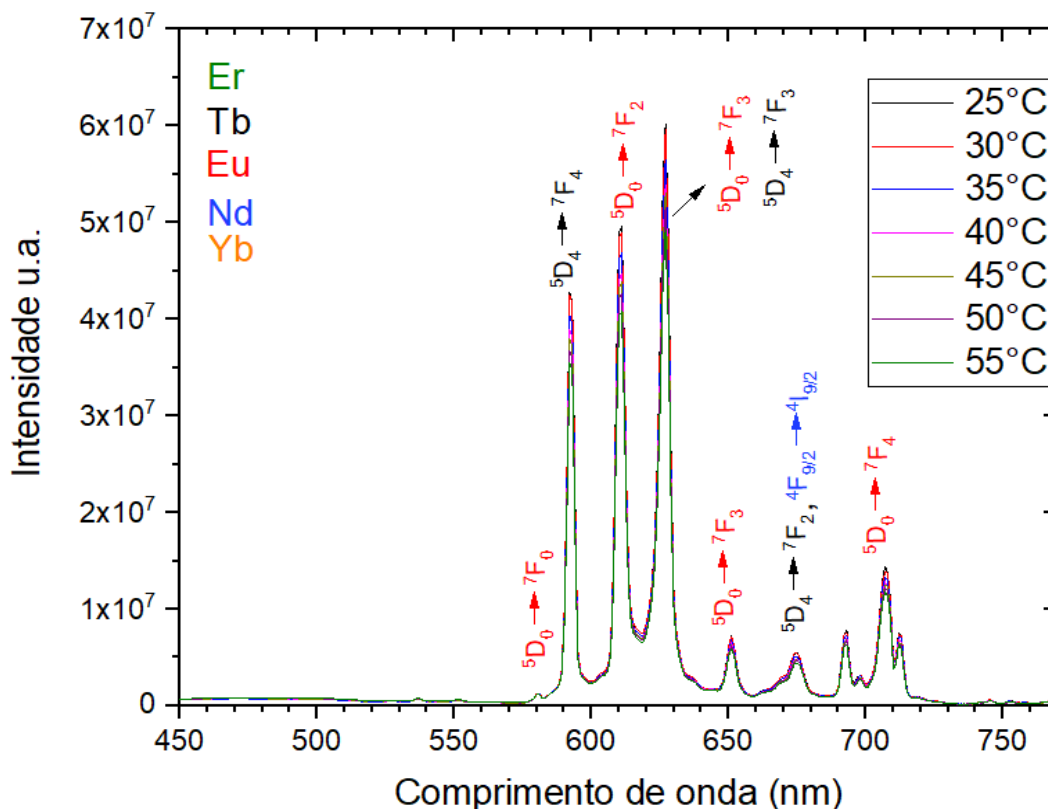


Figura 4. 26 Espectros de emissões da amostra MES09 (YBO₃: 1% em mol de Nd, Er, Tb, Eu e Yb tratada a 900 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 394 nm.

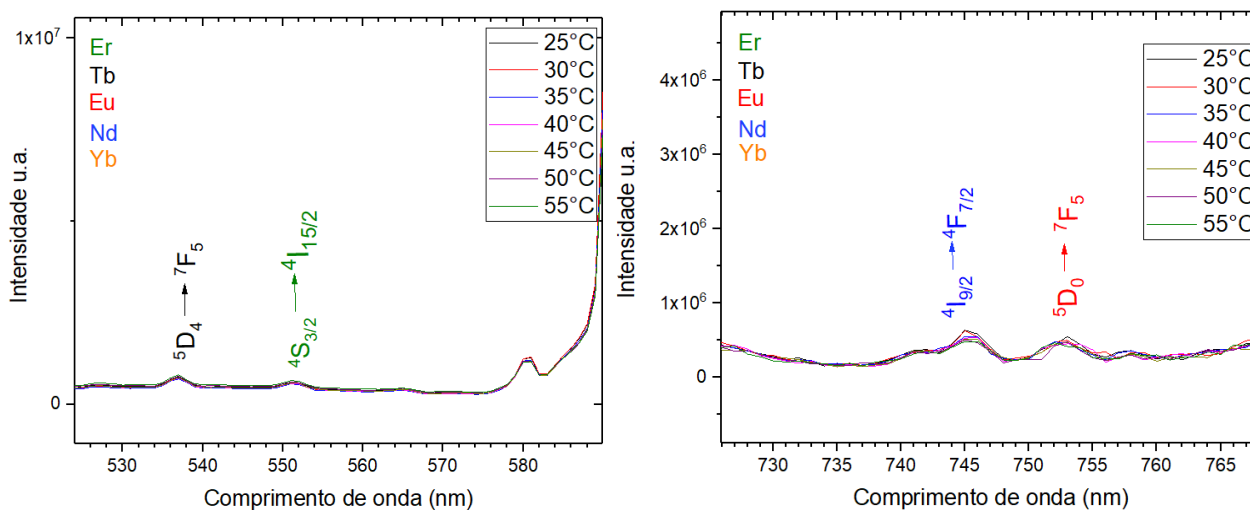


Figura 4. 27 Espectros de emissões ampliados da amostra MES09 (YBO₃: 1% em mol de Nd, Er, Tb, Eu e Yb tratada a 900 °C) para temperaturas variando de 25 °C a 55 °C com comprimento de onda de excitação de 394 nm.

Foram calculados os valores das RIFs para cada par de picos de emissão e analisados os comportamentos em relação ao aumento da temperatura. Após isso foram calculados os valores das sensibilidades térmicas relativas para cada par de

intensidades que representasse um comportamento linear. O melhor valor para a sensibilidade térmica relativa foi obtido utilizando as emissões com picos em 551 nm e 745 nm Figura 4. 28 com sensibilidade térmica relativa de $S_r = (1,52 \pm 0,20) \% \cdot K^{-1}$. Embora as intensidades dessas emissões sejam pequenas, esse valor da sensibilidade térmica se deve a energia de separação entre os níveis emissores, já que a sensibilidade térmica é proporcional a essa diferença de energia.

Outra razão de intensidade que apresentou comportamentos próximo a linearidade foi as razões entre as intensidades de emissões centradas em 551 nm e 611 nm. A intensidade em 611 nm é atribuída ao íon de európio e é uma das mais intensas no espectro de emissão, sendo assim de mais fácil detecção. A Figura 4. 29 apresenta o gráfico da RIF dessas emissões cujo valor calculado para a sensibilidade térmica é de $S_r = (1,34 \pm 0,17) \% K^{-1}$.

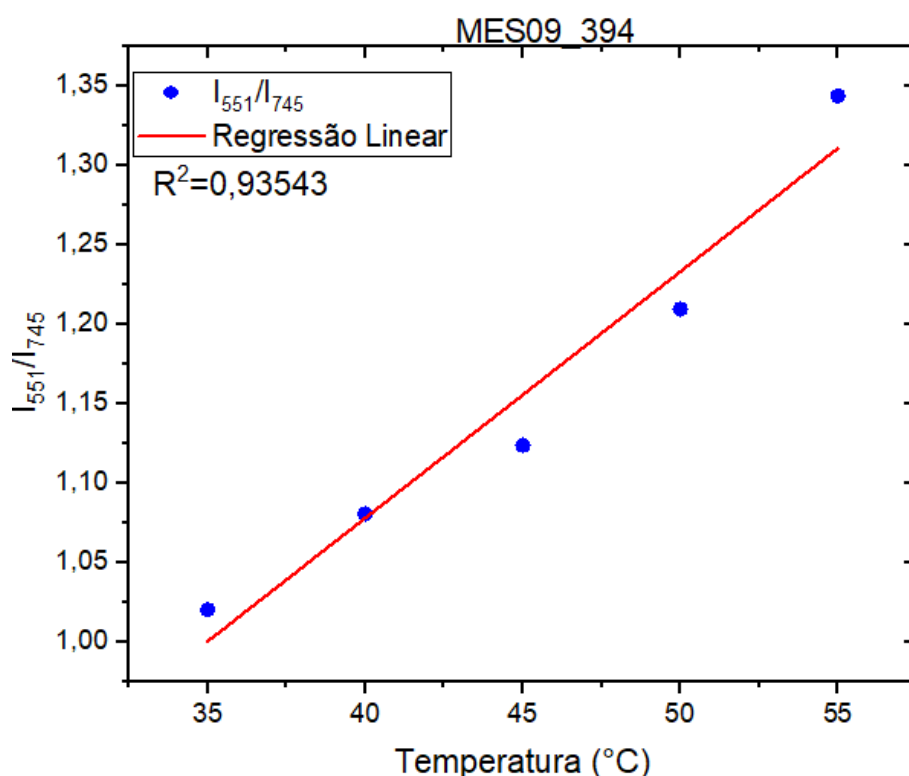


Figura 4. 28 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra MES09 de comprimentos de onda 551 nm e 745 nm quando excitada a 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C.

Foram analisados dos comportamentos das variações de intensidade com a temperatura de cada emissão individualmente e feita a aproximação da curva por regressão exponencial ou linear. A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros da função do método de Mott-Seitz utilizada para aproximar dos dados experimentais. Os

gráficos das variações das intensidades individuais estão apresentados no Apêndice Figura 7. 19 a Figura 7. 27.

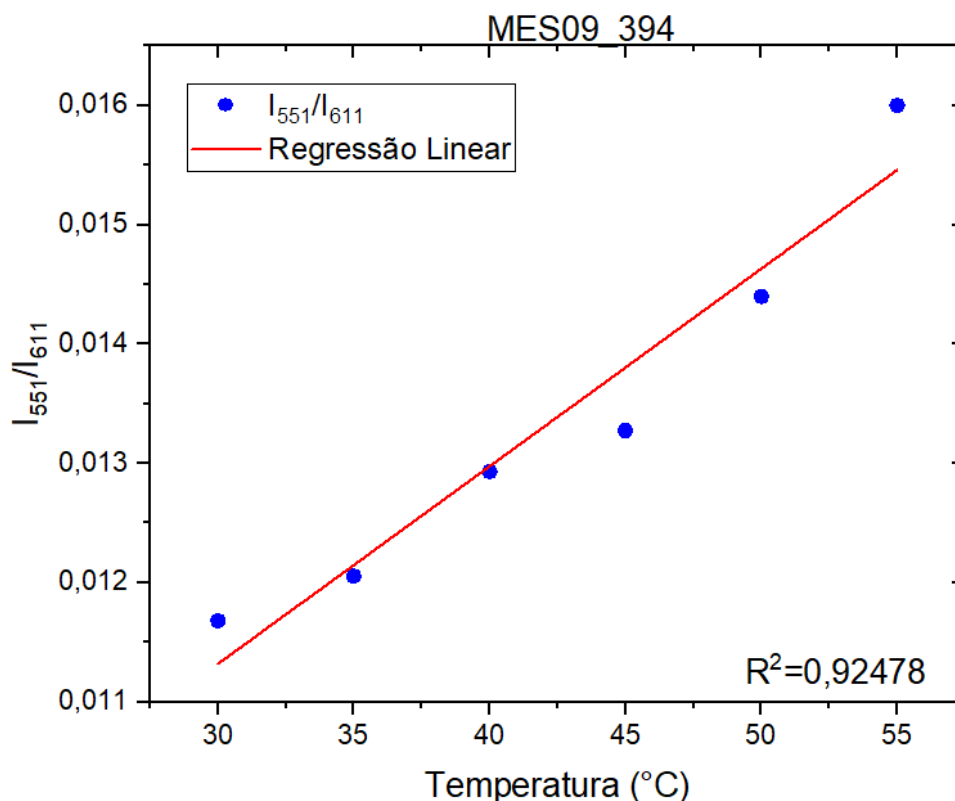


Figura 4. 29 Gráfico representando as razões entre as intensidades das emissões da amostra MES09 de comprimentos de onda 551 nm e 611 nm quando excitada a 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.

Emissão (nm)	E_a (eV)	R^2	Faixa de temperatura (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
592	0,55±0,05	0,96221	35-55	83,5
611	0,40±0,03	0,98118	40-55	95,5
627	0,53±0,08	0,92315	35-55	83,7
651	0,58±0,06	0,95922	35-55	80,3
675	0,33±0,06	0,90471	40-55	98,3
693	0,79±0,08	0,96599	30-45	65,9
707	0,41±0,04	0,95492	35-55	92,8
712	0,95±0,09	0,97470	30-45	61,9
745	0,33±0,02	0,98105	35-55	93,6

Tabela 4. 9 Parâmetros das regressões lineares para a aproximação de Mott-Seitz de intensidades de emissões individuais da amostra MES09 excitada a 394nm.

A partir dos cálculos com a equação de Mott-Seitz foi possível obter o valor da energia de ativação e temperatura de quenching de nove emissões da amostra MES09

excitada a 394nm. Dentre as emissões a que apresentou maior energia de ativação com o valor de 0,95 eV foi a emissão em 712 nm, atribuída ao íon de európio assim como as energias de ativação mais baixa com valor de 0,33 eV para as emissões em 675nm, atribuída aos íons de neodímio e térbio, e em 745nm atribuída ao íon de neodímio. Ao compararmos com a Tabela 2. 3 vemos que a maior energia de ativação apresentada foi de 0,67eV para GaAs:Er³⁺ (Seghier et al, 1994) , cerca de 70% do valor obtido na amostra penta dopada. Já no âmbito da temperatura de quenching, as emissões apresentaram valores entre 61,9 °C, correspondente a emissão em 711 nm como a menor temperatura de quenching, e de 98,3 °C referente a emissão em 675nm.

4.3. Resultados da espectroscopia Raman

Nessa sessão serão apresentados a correlação entre os valores de sensibilidade térmica calculados e a energia de fônon da rede hospedeira. Para isso foi realizado a coleta de dados os espectros de espalhamento Raman e calculado o valor da energia de fônon dominante da rede cristalina.

Dentre os dados coletados para a pesquisa apenas dois espectros apresentaram picos indicando a existência de níveis virtuais, a amostra SAG07 do sistema alumino-germanato e MES09 do sistema ítrio-borato, enquanto os demais tiveram o espectro apresentando emissão dos íons lantanídeos. Como não há amostras sem dopantes para a coleta de dados da espectroscopia Raman foi necessário buscar na literatura o valor da energia de fônon dominante para as matrizes puras. Iremos analisar primeiro os espectros que apresentaram as linhas Stokes.

Deslocamento Raman para sistemas ternários Si-Al-Ge-O

A amostra SAGA07 apresentou fase cristalina Al₆Ge₂O₁₃ e não contém a presença de sílica para a espectroscopia Raman foi incidido lasers em três comprimentos de ondas diferentes, em 532nm, 633nm e 785nm. Para essa amostra o espectro sob incidência do laser em 785nm apresentou traços indicativos de níveis virtuais. Mukherjee e colaboradores (2007) analisaram as propriedades de sistema

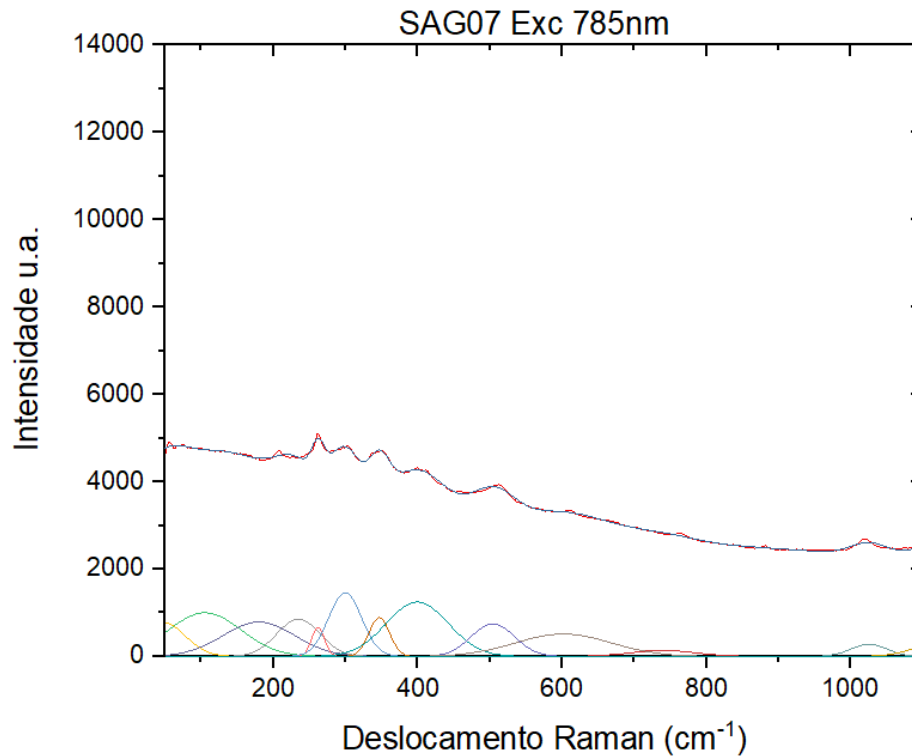


Figura 4. 30 Deslocamento Raman da amostra SAG07.

alumino-germanato. Segundo esse estudo, picos entre 450cm^{-1} , 550cm^{-1} e 700cm^{-1} estão relacionados às ligações Al-O-Al enquanto o alongamento das ligações Al-O-Ge e O-Ge são responsáveis pelos picos entre 800cm^{-1} e 1000cm^{-1} .

Nesse caso foi escolhido como energia máxima de fônon como o pico correspondente ao maior valor de energia, alguns autores optam por escolher a energia de fônon dominante como o pico mais intenso do espectro. Dessa forma, para essa amostra SAG07, a energia de fônon dominante é de 1018cm^{-1} .

Deslocamento Raman para matriz YBO_3

Foi obtido o espectro de espalhamento Raman para a matriz YBO_3 penta dopada onde a análise foi baseada no trabalho de W. S. Song ao estudar fotoluminescência e espalhamento Raman de material $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Song, 2015). O gráfico abaixo mostra o espectro deconvoluído para a amostra MES09 sob ação de luz laser em 633 nm.

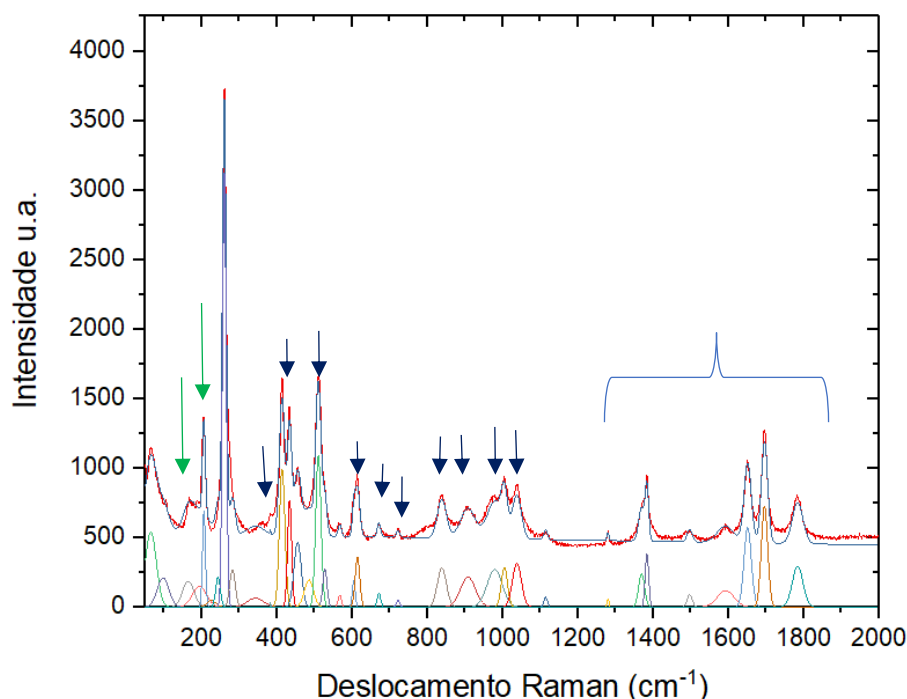


Figura 4. 31 Deslocamento Raman da amostra mês09.

Os picos presentes entre 260 cm^{-1} e 510 cm^{-1} estão relacionadas as ligações B-O-B do grupo BO_4 enquanto os picos entre 610 cm^{-1} e 840 cm^{-1} referem-se à deformação nas ligações dos grupos B_3O_9 . Já os picos entre 1000 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} podem ser relacionados ao compartilhamento dos vértices da estrutura tetraédrica do grupo BO_4 que formam um conjunto do sistema B_3O_9 . Os picos indicados pelas setas verdes no gráfico são atribuídos a translação dos cátions Y^{3+} e dos grupos B_3O_9 (Wu, 2012). Os picos acima de 1400 cm^{-1} são indicados como emissões luminescentes dos átomos de Nd^{3+} e Er^{3+} . A partir dessas informações é considerado como energia de fônon dominante da rede YBO_3 o valor de 1037 cm^{-1} .

Para as demais matrizes foi necessário a utilização dos valores de energia de fônon encontrados na literatura. A Tabela 4.12 apresenta esses valores e os efeitos associados.

Para ter uma visão geral das características de cada amostra e comparar o valor da sensibilidade térmica relativa com o valor da energia de fônon máxima foi feita a seguinte tabela:

Amostras	Energia de fônons máxima (cm ⁻¹)	Processo	Referência
Alumino-borato	1490	Ligações de oxigênio no grupo BO ₃	Akagi, 2001
Alumino-germanato (com sílica)	1060	Vacância de oxigênio na sílica	Dragic, 2013
Alumino-germanato	1018	-	Este trabalho
Aluminato de ítrio (com sílica)	1060	Vacância de oxigênio na sílica	Dragic, 2013
Ítrio borato	1037	Modos internos dos anéis B ₃ O ₉	Song, 2015

Tabela 4. 10 Energia de fônons máxima para diferentes materiais.

Embora entre os materiais dopados com európio (DFT16, SAG03 e SAG07) apareça uma tendência de aumento da sensibilidade térmica com o aumento da energia de fônons, não é possível garantir uma relação entre as duas propriedades. Da mesma forma com as amostras com mais de um dopante (MES09, DFT47 e DFT41), que embora apresente diminuição da sensibilidade térmica relativa com o aumento da energia de fônons os dados não são suficientes para estabelecer uma conexão entre esses dois valores para as matrizes estudadas.

Amostra	Matriz	Íon	síntese	Tratamento térmico (°C)	Excitação (nm)	Sensibilidade térmica relativa (% K ⁻¹)	Transições	Faixa de temperatura	Energia de fônon máxima (cm ⁻¹)
SAG03	0,7[0,7SiO ₂ +0,3Al ₂ O ₃]+0,3GeO ₂	1% em mol de Eu³⁺	Mista sol-gel e Pechini	1200	394	0,51 ± 0,03	I ₄₁₇ /I ₆₉₉	30-45	1060
SAG06	0,7[0,7SiO ₂ +0,3Al ₂ O ₃]+0,3GeO ₂	1% em mol de Eu³⁺	Mista sol-gel e Pechini	1000	394	-	-	-	1060
SAG07	Al ₆ Ge ₂ O ₁₃	1% em mol de Eu³⁺	Mista sol-gel e Pechini	1000	393	0,92 ± 0,07	I ₅₇₂ /I ₆₈₄	25-55	1018
DFT16	0,7[0,7SiO ₂ +0,3Al ₂ O ₃]+0,3GeO ₂	1% em mol de Eu³⁺	Pechini modificado	900	394	1,15 ± 0,12	I ₄₂₂ /I ₄₆₃	25-55	1490
DFT47	Al ₄ B ₂ O ₉	1% em mol de Nd³⁺ / 2% em mol de Yb³⁺	Pechini modificado	900	804	0,23 ± 0,04	I ₉₇₆ /I ₁₀₁₃	25-55	1490
DFT51	Al ₄ B ₂ O ₉	2% em mol de Nd³⁺ / 1% em mol de Yb³⁺	Pechini modificado	900	804	0,106 ± 0,003	I ₉₇₅ /I ₁₀₅₆	25-55	1490
SAG05	Al ₆ Ge ₂ O ₁₃	1% em mol de Er³⁺	Mista sol-gel e Pechini	1000	978	-	-	-	1685
AM031000	0,7SiO ₂ +0,3(YO _{1,5} +AlO _{1,5})	1% em mol de Er³⁺	Mista sol-gel e Pechini	1000	978	-	-	-	1060
MES09	YBO ₃	1% em mol de Nd³⁺ , Eu³⁺ , Er³⁺ , Tb³⁺ e Yb³⁺	Pechini modificado	900	394 804	1,52 ± 0,20 1,34±0,17 0,49 ± 0,04	I ₅₅₁ /I ₇₄₅ I ₅₅₁ /I ₆₁₁ I ₉₇₁ /I ₉₉₇	35-55 30-55 25-55	1037

Tabela 4. 11 Resumo das informações sobre as amostras estudadas contendo as sensibilidades térmicas relativas e energia de fônon máxima.

5. Conclusão

Foram analisadas nove amostras de diferentes matrizes hospedeiras de dopantes terras-raras para a obtenção dos valores de sensibilidades térmicas relativas através da técnica RIF. A espectroscopia de reflectância difusa demonstrou a presença dos íons terras raras nas amostras. A partir do espectro de reflectância difusa foram obtidos os valores de band gap óptico para as amostras variando entre 3.90eV para a amostra AM031000 e 4.16eV para a amostra SAG06. Dentre as amostras analisadas, três não apresentaram padrão de comportamento linear para os valores de RIF, sendo elas do sistema YAS:Er³⁺ (AM031000), Al₆Ge₂O₁₃:Er (SAG05) e 0,3[0,7SiO₂ + 0,3Al₂O₃] + 0,7GeO₂: Eu (SAG06). As amostras que apresentaram maior valor para a sensibilidade térmica relativa foram: 0,66Al₂O₃ – 0,34B₂O₃: Eu³⁺ (DFT16) com $S_r = (1,15 \pm 0,12) \% \cdot K^{-1}$ com excitação em 394 nm na faixa de temperatura de 25 °C a 55 °C; Al₆Ge₂O₁₃: Eu³⁺ (SAG07) com excitação em 393 nm com $S_r = (1,26 \pm 0,1) \% K^{-1}$ e abrangência de temperatura de 25 °C a 55 °C e YBO₃: Nd³⁺, Eu³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Tb³⁺ (MES09) com excitação em 394 nm e $S_r = (1,52 \pm 0,20) \% \cdot K^{-1}$ e abrangência de temperatura de 35 °C a 55 °C.

Composição	$S_r(\%K^{-1})$	Emissões	R ²	Temperatura (°C)
Al ₆ Ge ₂ O ₁₃ com sílica (SAG03)	0,51 ± 0,03	I _{417.5} /I ₆₉₉	0,98315	30-45
Al ₆ Ge ₂ O ₁₃ sem sílica (SAG07)	1,26 ± 0,14	I ₅₇₂ /I ₆₈₄	0,93183	25-55
Al ₄ B ₂ O ₉ (DFT16)	1,15 ± 0,12	I ₄₂₂ /I _{463.5}	0,93594	25-55
Al ₄ B ₂ O ₉ 1Nd/2Yb (DFT47)	0,23 ± 0,04	I ₉₇₆ /I _{1013.5}	0,87307	25-55
Al ₄ B ₂ O ₉ 2Nd/1Yb (DFT51)	0,106 ± 0,003	I _{975.5} /I ₁₀₅₆	0,99423	25-55
YBO ₃ (MES09) (exc 804nm)	0,49 ± 0,04	I ₉₇₁ /I _{997.5}	0,95878	25-55
YBO ₃ (MES09) (exc 394nm)	1,34±0,17	I ₅₅₁ /I ₆₁₁	0,92478	30-55
YBO ₃ (MES09) (exc 394nm)	1,52 ± 0,20	I ₅₅₁ /I ₇₄₅	0,93543	35-55

Tabela 5. 1 Relação das sensibilidades térmicas relativas das amostras estudadas.

Diante desses resultados vemos que matrizes dopadas com íon de érbio não se apresentaram como bons materiais para sensores, isso pode se explicar diante da proximidade dos níveis emissores levados em conta nos cálculos já que a sensibilidade térmica relativa é proporcional a diferença de energia entre os níveis.

Ao compararmos os valores obtidos com a Tabela 2. 1 e Tabela 2. 2 que apresenta valores de sensibilidades térmicas relativas encontradas na literatura, notamos que as matrizes estudadas apresentam valores satisfatórios e promissores para a sensibilidade térmica relativa. Outra comparação a acrescentar aos resultados quantitativos da nanotermometria seria as características das matrizes estudadas sendo elas resistentes a oxidação e tendo grande resistência química. As rotas de sínteses utilizadas também oferecem grandes vantagens para o desenvolvimento de nanotecnologias com esses materiais, desde aplicações em circuitos quanto em meios biológicos já que as sínteses baseadas no método de Pechini possibilitam a granulação do sistema, deposição de filmes finos homogêneos, obtenção de corantes inorgânicos com alta estabilidade física e química, etc.

Os dados da energia de fônon máxima das redes cristalinas foram obtidos na literatura e pelos cálculos de espectros de espalhamento Raman. Tentamos estabelecer uma conexão entre o valor da sensibilidade térmica entre cada amostra e a energia de fônon máxima da respectiva rede cristalina. Entretanto os resultados se mostraram inconclusivos tendo em vista a quantidade de dados disponíveis e as diferenças entre as características das matrizes estudadas, como as rotas de sínteses, temperaturas de tratamento, tamanhos e formas dos cristalitos e tipos de dopantes.

6. Referências

- Abbas, M. T. et al. Lanthanide and transition metals doped materials for non-contact optical thermometry with promising approaches. **Materials Today Chemistry**, v. 24, p. 100903, 2022.
- Abrão, A. Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1994.
- Akagi, R.; Ohtori, N.; Umesaki, N. Raman spectra of $K_2O-B_2O_3$ glasses and melts. **Journal of non-crystalline solids**, v. 293, p. 471-476, 2001.
- Anan'ev, A. V. et al. Origin of Rayleigh scattering and anomaly of elastic properties in vitreous and molten GeO_2 . **Journal of non-crystalline solids**, v. 354, n. 26, p. 3049-3058, 2008.
- Bachmann, Volker; Meijerink, Andries; Ronda, Cees. Luminescence properties of $SrSi_2AlO_2N_3$ doped with divalent rare-earth ions. **Journal of luminescence**, v. 129, n. 11, p. 1341-1346, 2009.
- Balabhadra, Sangeetha et al. Boosting the sensitivity of Nd 3+-based luminescent nanothermometers. *Nanoscale*, v. 7, n. 41, p. 17261-17267, 2015
- Beeby, A.; Faulkner, S. Luminescence from neodymium (III) in solution. **Chemical physics letters**, v. 266, n. 1-2, p. 116-122, 1997.
- Benayas, Antonio et al. Nd: YAG near-infrared luminescent nanothermometers. *Advanced Optical Materials*, v. 3, n. 5, p. 687-694, 2015.
- Berthou, H.; Jörgensen, C. K. Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence. **Optics letters**, v. 15, n. 19, p. 1100-1102, 1990.
- Binnemans, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- Blasse, G.; Bril, A. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting $Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$. **Applied Physics Letters**, v. 11, n. 2, p. 53-55, 1967.
- Borrero-González, Luis José et al. Eu^{3+} -doped titanium oxide nanoparticles for optical thermometry in the first biological window. **Optical Materials**, v. 101, p. 109770, 2020.
- Bouzidi, C. et al. Spectroscopic properties of rare-earth (Eu^{3+} , Sm^{3+}) doped $BaWO_4$ powders. **Journal of Luminescence**, v. 161, p. 448-455, 2015.
- Boyer, D.; Bertrand, G.; Mahiou, R. A spectroscopic study of the vaterite form $YBO_3:Eu^{3+}$ processed by sol-gel technique. **Journal of luminescence**, v. 104, n. 4, p. 229-237, 2003.

- Brandão-Silva, Antonio C. et al. Size influence on temperature sensing of erbium-doped yttrium oxide nanocrystals exploiting thermally coupled and uncoupled levels' pairs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 731, p. 478-488, 2018.
- Brites, C. D. S. *et al.* Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4799-4829, 2012.
- Cai, Z. P.; Xu, H. Y. Point temperature sensor based on green upconversion emission in an Er: ZBLALiP microsphere. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 108, n. 1-3, p. 187-192, 2003.
- Carlos, L. D.; Palacio, F. **Thermometry at the nanoscale: techniques and selected applications**. Royal Society of Chemistry, 2015.
- Chadeyron, G. *et al.* Revised structure of the orthoborate YBO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 128, n. 2, p. 261-266, 1997.
- Chen, San-Yuan; TING, Chu-Chi; LI, Chia-Hou. Fluorescence enhancement and structural development of sol-gel derived Er 3+-doped SiO₂ by yttrium codoping. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 1118-1123, 2002.
- Chénais, S. *et al.* On thermal effects in solid-state lasers: The case of ytterbium-doped materials. **Progress in quantum electronics**, v. 30, n. 4, p. 89-153, 2006.
- Chi, F. *et al.* Luminescence properties of Cr³⁺-doped Al₆Ge₂O₁₃ broadband near-infrared phosphor. **Optical Materials**, v. 126, p. 112218, 2022.
- Christie, J. K.; Tilocca, A. Aluminosilicate glasses as yttrium vectors for in situ radiotherapy: understanding composition-durability effects through molecular dynamics simulations. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 12, p. 3725-3734, 2010.
- Cohen-tannoudji, C.; Diu, B.; Laloe, F. **Quantum Mechanics**, v. 2, p. 626, 1986.
- Dang, P. *et al.* Ultra-broadband cyan-to-orange emitting Ba^{1+x}Sr^{1-x}Ga₄O₈:Bi³⁺ phosphors: luminescence control and optical temperature sensing. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 5, p. 1598-1607, 2020.
- Davidson, M. W. Pioneers in Optics: Joseph von Fraunhofer and Gustav Robert Kirchhoff. **Microscopy Today**, v. 19, n. 5, p. 54-56, 2011.
- De Melo Faria Filho, F.; Queiroz, L. J. Emissão fotoluminescente do sistema ternário SiO₂-Al₂O₃-GeO₂ dopado com Er.
- Dejneka, Matthew J. et al. Rare earth-doped glass microbarcodes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 100, n. 2, p. 389-393, 2003.
- Del Rosal, Blanca et al. In vivo luminescence nanothermometry: from materials to applications. **Advanced Optical Materials**, v. 5, n. 1, p. 1600508, 2017.
- Dieke, G. H.; Crosswhite, H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. **Applied optics**, v. 2, n. 7, p. 675-686, 1963.
- Ding, Ka et al. A potential red-emitting phosphor Ca₂YTaO₆: Eu³⁺: Luminescence properties, thermal stability and applications for white LEDs. **Journal of Rare Earths**, v. 39, n. 7, p. 749-756, 2021.

- Dong, Ning-Ning et al. NIR-to-NIR two-photon excited CaF₂: Tm³⁺, Yb³⁺ nanoparticles: multifunctional nanoprobe for highly penetrating fluorescence bio-imaging. **ACS nano**, v. 5, n. 11, p. 8665-8671, 2011.
- Donner, Jon S. et al. Mapping intracellular temperature using green fluorescent protein. **Nano letters**, v. 12, n. 4, p. 2107-2111, 2012.
- Drabik, Joanna; MARCINIAK, Lukasz. KLaP4O₁₂: Tb³⁺ nanocrystals for luminescent thermometry in a single-band-ratiometric approach. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 4, p. 3798-3806, 2020.
- Dragic, P. D.; Ballato, J. Characterisation of Raman gain spectra in Yb: YAG-derived optical fibres. **Electronics letters**, v. 49, n. 14, p. 895-897, 2013.
- Du, P. *et al.* Multi-site occupancies and photoluminescence characteristics in developed Eu²⁺-activated Ba₅SiO₄Cl₆ bifunctional platform: Towards manufacturable optical thermometer and indoor illumination. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 826, p. 154233, 2020.
- Eisberg, R.; Resnick, R. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles**. 1985.
- Elssfah, E. M. *et al.* Low-temperature performance of Al₄B₂O₉ nanowires. **Materials research bulletin**, v. 42, n. 3, p. 482-486, 2007.
- Escadafal, R. Caractérisation de la surface des sols arides par observations de terrain et par télédétection. **Editions de l'ORSTOM, Collections Études et Thèses, Paris**, 1989.
- Faria Filho, F. de M. *et al.* Estudo das propriedades estruturais e óticas de compostos aluminoboratos e aluminogermanatos puros e dopados com íons terras-raras. 2017.
- Gálico, D. A. et al. High relative thermal sensitivity of luminescent molecular thermometer based on dinuclear [Eu₂(mba)₄(μ-mba)₂(H₂O)₂] complex: The role of inefficient intersystem crossing and LMCT. **Journal of Luminescence**, v. 210, p. 397-403, 2019.
- Getz, Michael N.; NILSEN, Ola; HANSEN, Per-Anders. Sensors for optical thermometry based on luminescence from layered YVO₄: Ln³⁺ (Ln= Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) thin films made by atomic layer deposition. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 10247, 2019.
- Gota, C. *et al.* Hydrophilic fluorescent nanogel thermometer for intracellular thermometry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 8, p. 2766-2767, 2009.
- Grattan, K. T. V. *et al.* A miniaturised microcomputer-based neodymium-decay-time-temperature sensor. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 20, n. 10, p. 1201, 1987.
- Guo, Shuxiong et al. Enhanced near infrared luminescence of Lu₂GeO₅: Nd³⁺ by the co-doping of Bi³⁺. **Journal of Luminescence**, v. 206, p. 278-283, 2019.

- Guojun G. et al. Wide-range non-contact fluorescence intensity ratio thermometer based on Yb³⁺/Nd³⁺ co-doped La₂O₃ microcrystals operating from 290 to 1230 K. *J. Mater. Chem. C* (2018).
- Hayakawa, T. *et al.* Visible emission characteristics in Tb³⁺-doped fluorescent glasses under selective excitation. **Journal of luminescence**, v. 68, n. 2-4, p. 179-186, 1996.
- Hosono, H. *et al.* Nature and origin of the 5-eV band in SiO₂: GeO₂ glasses. **Physical Review B**, v. 46, n. 18, p. 11445, 1992.
- Igonnet, M. J. F. Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded. 2. CRC Press, 2001.
- Jander, P.; Brocklesby, W. S. Spectroscopy of yttria-alumina-silica glass doped with thulium and erbium. **IEEE journal of quantum electronics**, v. 40, n. 5, p. 509-512, 2004.
- Jaque, D. *et al.* Fluorescent nano-particles for multi-photon thermal sensing. **Journal of luminescence**, v. 133, p. 249-253, 2013.
- Jaque, D.; Vetrone, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4301-4326, 2012.
- Jaque, Daniel; Jacinto, Carlos. Luminescent nanoprobe for thermal bio-sensing: Towards controlled photo-thermal therapies. *Journal of Luminescence*, v. 169, p. 394-399, 2016
- Jiang, Guicheng et al. Neodymium doped lanthanum oxysulfide as optical temperature sensors. *Journal of luminescence*, v. 152, p. 156-159, 2014.
- Jiang, X. C. *et al.* Ordered nanosheet-based YBO₃: Eu³⁺ assemblies: synthesis and tunable luminescent properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 11, p. 3387-3390, 2004.
- Jiang, Xiaoqi et al. Temperature dependence of spectroscopic properties and energy transfer in Nd³⁺/Yb³⁺ co-doped silicate glass. **Journal of Luminescence**, v. 251, p. 119146, 2022.
- Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical review**, v. 127, n. 3, p. 750, 1962.
- Jundt, D. H. Temperature-dependent Sellmeier equation for the index of refraction, n_e, in congruent lithium niobate. **Optics letters**, v. 22, n. 20, p. 1553-1555, 1997.
- Kodaira, C. A. *et al.* Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. **Journal of Luminescence**, v. 101, n. 1-2, p. 11-21, 2003.
- Kolesnikov, I. E. et al. Nd³⁺-doped YVO₄ nanoparticles for luminescence nanothermometry in the first and second biological windows. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 235, p. 287-293, 2016.
- Kubelka, Paul. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Z. tech. Phys**, v. 12, p. 593-601, 1931.

- Kumar, Y. et al. Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of Y₂O₃ nanophosphors: A detailed study of structural and optical properties. **Optical materials**, v. 60, p. 159-168, 2016.
- Lee, J.; Kotov, N. A. Thermometer design at the nanoscale. **Nano Today**, v. 2, n. 1, p. 48-51, 2007.
- Lee, Y. W. et al. High-efficiency picosecond mode-locked laser using a thulium-doped nanoengineered yttrium-alumina-silica fiber as the gain medium. **Optics Express**, v. 29, n. 10, p. 14682-14693, 2021.
- Lee, Y. W. et al. Measurement of high photodarkening resistance in heavily Yb³⁺-doped phosphate fibres. **Electronics letters**, v. 44, n. 1, p. 14-16, 2008.
- Levine, I. N. et al. **Quantum chemistry**. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009.
- Li, Xibing et al. Structural and luminescent properties of Eu³⁺-doped double perovskite BaLaMgNbO₆ phosphor. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1909-1915, 2018.
- Lin, Tao et al. Strong energy-transfer-induced enhancement of Er³⁺ luminescence in In₂O₃ nanocrystal codoped silica films. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 18, 2013.
- Liu, D. et al. Yellow/orange-emitting ABZn₂Ga₂O₇: Bi³⁺ (A= Ca, Sr; B= Ba, Sr) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 7, p. 3065-3077, 2020.
- Liu, Yuanhong et al. White-light emitting single-phase phosphor La₃Si₆N₁₁: Dy³⁺, Tb³⁺: Color tunable emission, thermal stability and energy transfer process. **Journal of Rare Earths**, v. 37, n. 4, p. 350-355, 2019.
- Lojpur, Vesna et al. Luminescence thermometry with Eu³⁺ doped GdAlO₃. *Journal of Luminescence*, v. 170, p. 467-471, 2016.
- Lojpur, Vesna et al. Y₂O₃: Yb, Tm and Y₂O₃: Yb, Ho powders for low-temperature thermometry based on up-conversion fluorescence. **Ceramics international**, v. 39, n. 2, p. 1129-1134, 2013.
- Lojpur, Vesna; Čulubrk, Sanja; Dramicanin, Miroslav D. Ratiometric luminescence thermometry with different combinations of emissions from Eu³⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ nanoparticles. *Journal of Luminescence*, v. 169, p. 534-538, 2016.
- Long, D. A. Raman spectroscopy. **New York**, v. 1, 1977.
- Maia, L. J. Q. et al. A sol-gel route for the development of rare-earth aluminum borate nanopowders and transparent thin films. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 2, p. 611-618, 2007.
- Maia, L. J. Q. et al. Structural properties and near infrared photoluminescence of Nd³⁺ doped YBO₃ nanocrystals. **Optical Materials**, v. 95, p. 109227, 2019.

Marciniak, L. et al. Water dispersible LiNdP4O12 nanocrystals: New multifunctional NIR–NIR luminescent materials for bio-applications. *Journal of Luminescence*, v. 176, p. 144-148, 2016.

Michaelson, J. S. et al. Gauging the impact of breast carcinoma screening in terms of tumor size and death rate. **Cancer: Interdisciplinary International Journal of the American Cancer Society**, v. 98, n. 10, p. 2114-2124, 2003.

Moszyński, M. et al. Properties of the YAG: Ce scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 345, n. 3, p. 461-467, 1994.

Moura, A. L., et al. Two-color random laser based on a Nd³⁺ doped crystalline powder. **Journal of Luminescence**, v. 181, p. 44-48, 2017.

Mukherjee, S.; Kim, K.; Nair, S. Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 21, p. 6820-6826, 2007.

Ofelt, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The journal of chemical physics**, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.

Okabe, K. et al. Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy. **Nature communications**, v. 3, n. 1, p. 1-9, 2012.

Oliveira, A. M. et al. Síntese e caracterização de compostos do sistema x/2 Al₂O₃-x/2 Y₂O₃ (100-x) SiO₂ (x=10, 20, 30, 40 e 50) dopados com Er³⁺ para aplicação em fotônica. 2010.

Paschotta, R. et al. Ytterbium-doped fiber amplifiers. **IEEE Journal of quantum electronics**, v. 33, n. 7, p. 1049-1056, 1997.

Pérez-Rodríguez, C. et al. Relevance of radiative transfer processes on Nd³⁺ doped phosphate glasses for temperature sensing by means of the fluorescence intensity ratio technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 195, p. 324-331, 2014

Petrov, S. A.; Bailiff, I. K. Thermal quenching and the Initial Rise technique of trap depth evaluation. **Journal of luminescence**, v. 65, n. 6, p. 289-291, 1995.

Qian, F.; Zhang, J. Various strategies for optical thermometry with high sensitivities based on rare earth ions doped BaY₂Si₃O₁₀ phosphors. **Materials Research Bulletin**, v. 122, p. 110660, 2020.

Rai, Vineat Kumar; RAI, Anita. Temperature sensing behavior of Eu 3+ doped tellurite and calibo glasses. *Applied Physics B*, v. 86, p. 333-335, 2007.

Rakov, Nikifor; Maciel, Glauco S. Exploring the 4I13/2→ 4I15/2 radiative transition from Er³⁺ in Y₂O₃ for temperature sensing. **Journal of Luminescence**, v. 199, p. 293-297, 2018.

Readey, M. J. Formation and sintering characteristics of aluminum borate whiskers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 12, p. 3452-3456, 1992.

Ren, M. et al. Structure and phase transition of GdBO₃. **Chemistry of materials**, v. 11, n. 6, p. 1576-1580, 1999.

- Rocha, Uéslen et al. Subtissue thermal sensing based on neodymium-doped LaF₃ nanoparticles. **ACS Nano**, v. 7, n. 2, p. 1188-1199, 2013.
- Ronda, C. R. *et al.* Rare earth phosphors: fundamentals and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275, p. 669-676, 1998.
- Royer, C. A. Fluorescence spectroscopy. **Protein stability and folding: Theory and practice**, p. 65-89, 1995.
- Sales, M. E. O. YBO₃ dopado com íons lantanídeos. Trabalho de conclusão do curso de Engenharia Física de Marcos Evangelista Oliveira Sales, IF-UFG, Goiânia/GO, Brasil, 2022.
- Schaller, T.; Stebbins, J. F. The structural role of lanthanum and yttrium in aluminosilicate glasses: A 27Al and 17O MAS NMR study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 52, p. 10690-10697, 1998.
- Schneider, H. *et al.* Structure and properties of mullite—a review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 329-344, 2008.
- Scholze, H. Über Aluminiumborate. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 284, n. 4-6, p. 272-277, 1956.
- Seghier, D. *et al.* Optical and electrical properties of rare earth (Yb, Er) doped GaAs grown by molecular beam epitaxy. **Journal of applied physics**, v. 75, n. 8, p. 4171-4175, 1994.
- Shi, R. *et al.* Li₄SrCa (SiO₄)₂: Eu²⁺: A Potential Temperature Sensor with Unique Optical Thermometric Properties. **ACS applied materials & interfaces**, 2019.
- Sinha, Shyama P. **Complexes of the rare earths**. Elsevier, 2013.
- Solé, Jose; Bausa, Luisa; Jaque, Daniel. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. John Wiley & Sons, 2005.
- Somero, George. N. Proteins and temperature. **Annual review of physiology**, v. 57, n. 1, p. 43-68, 1995.
- Song, W. S. *et al.* Raman scattering and photoluminescence investigation of YBO₃: Eu³⁺ under high temperature and high pressure. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 10, p. 2405-2412, 2015.
- Speghini, A. *et al.* Synthesis, characterization and luminescence spectroscopy of oxide nanopowders activated with trivalent lanthanide ions: the garnet family. **Optical Materials**, v. 33, n. 3, p. 247-257, 2011.
- Steganska, Joanna; CHRUNIK, Maciej; MARCINIAK, Lukasz. Sensitivity enhancement of the Tb³⁺-based single band ratiometric luminescent thermometry by the metal-to-metal charge transfer process. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 9, p. 5226-5232, 2021.
- Suarez Lopez, Inma *et al.* Europium complex-based thermochromic sensor for integration in plastic optical fibres. 2012.

- Suta, Markus et al. Making Nd³⁺ a sensitive luminescent thermometer for physiological temperatures—an account of pitfalls in Boltzmann thermometry. **Nanomaterials**, v. 10, n. 3, p. 543, 2020.
- Suzuki, Y. *et al.* Manufacturing Nano-Diphasic Materials from Natural Dolomite: In Situ Observation of Nanophase Formation Behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 11, p. 2949-2955, 1997.
- Tardieu, F. *et al.* Spatial distributions of expansion rate, cell division rate and cell size in maize leaves: a synthesis of the effects of soil water status, evaporative demand and temperature. **Journal of experimental botany**, v. 51, n. 350, p. 1505-1514, 2000.
- Tauc, J.; Grigorovici, Radu; Vancu, Anina. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.
- Tian, Xiuna et al. Temperature sensor based on ladder-level assisted thermal coupling and thermal-enhanced luminescence in NaYF₄: Nd³⁺. *Optics Express*, v. 22, n. 24, p. 30333-30345, 2014.
- Tian, Yue et al. Excellent optical thermometry based on single-color fluorescence in spherical NaEuF₄ phosphor. *Optics Letters*, v. 39, n. 14, p. 4164-4167, 2014.
- Torrent, J. O. S. E.; Barrón, Vidal. Diffuse reflectance spectroscopy. **Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods**, v. 5, p. 367-385, 2008.
- Tsai, T. E. *et al.* Structural origin of the 5.16 eV optical absorption band in silica and Ge-doped silica. **Applied physics letters**, v. 64, n. 12, p. 1481-1483, 1994.
- Tucureanu, V. *et al.* Synthesis and characterization of YAG: Ce phosphors for white LEDs. **Opto-electronics review**, v. 23, n. 4, p. 239-251, 2015.
- Ueda, J.; Tanabe, S. Review of luminescent properties of Ce³⁺-doped garnet phosphors: New insight into the effect of crystal and electronic structure. **Optical Materials: X**, v. 1, p. 100018, 2019.
- Valligatla, S. *et al.* CO₂ laser irradiation of GeO₂ planar waveguide fabricated by rf-sputtering. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2015. p. 012006.
- Vetrone, Fiorenzo et al. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. **ACS nano**, v. 4, n. 6, p. 3254-3258, 2010.
- Vleck, J. V. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. **Journal of physical chemistry**, v. 41, n. 1, p. 67-80, 1937.
- Wade, S. A. et al. Nd³⁺-doped optical fiber temperature sensor using the fluorescence intensity ratio technique. *Review of scientific instruments*, v. 70, n. 11, p. 4279-4282, 1999.
- Wade, Scott A.; Collins, Stephen F.; Baxter, Gregory W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. **Journal of Applied physics**, v. 94, n. 8, p. 4743-4756, 2003.
- Wakefield, G. et al. Structural and optical properties of terbium oxide nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, n. 4, p. 503-508, 1999.

- Walo-Martín, D. *et al.* Temperature Sensing with Nd³⁺ Doped YAS Laser Microresonators. **Applied Sciences**, v. 11, n. 3, p. 1117, 2021.
- Wang, Q. *et al.* A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 850, p. 156744, 2021.
- Wang, Qiang *et al.* Ratiometric optical thermometer with high sensitivity based on site-selective occupancy of Mn²⁺ ions in Li₅Zn₈Al₅Ge₉O₃₆ under controllable synthesis atmosphere. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 1, p. 886-895, 2019.
- Wang, Shuxian *et al.* A promising temperature sensing strategy based on highly sensitive Pr³⁺-doped SrRE₂O₄ (RE= Sc, Lu and Y) luminescent thermometers. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, p. 124564, 2020.
- Wawrzynczyk, Dominika *et al.* Neodymium (III) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors. **Nanoscale**, v. 4, n. 22, p. 6959-6961, 2012.
- Weber, M. J. *Handbook of lasers*. Vol. 18. CRC press, 2000.
- Wei, Z. G. *et al.* Synthesis and size dependent luminescent properties of hexagonal (Y, Gd) BO₃: Eu nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 3665-3670, 2002.
- Werts, M. H. V. *et al.* The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 1542-1548, 2002.
- Wu, Ming *et al.* Double-site emission of Eu²⁺ ions in Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu²⁺ phosphors for self-calibrated optical thermometry. **Optical Materials**, v. 88, p. 704-710, 2019.
- Wu, Yuntao *et al.* Temperature-dependence of Raman spectroscopy on the phase transition in LuBO₃. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 1, p. 106-110, 2012.
- Xia, Z.; Meijerink, A. Ce³⁺-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 1, p. 275-299, 2017.
- Yerpude, A. N. *et al.* Combustion synthesis of Eu³⁺ doped Al₄B₂O₉ phosphor for light emitting diode. **Materials Today: Proceedings**, v. 29, p. 857-860, 2020.
- Zhang, J. *et al.* Bulk-quantity fast production of Al₄B₂O₉/Al₁₈B₄O₃₃ single-crystal nanorods by a novel technique. **Materials Letters**, v. 60, n. 27, p. 3292-3295, 2006.
- Zhang, Sheng *et al.* Observation of a red Ce³⁺ center in SrLu₂O₄:Ce³⁺ phosphor and its potential application in temperature sensing. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 16, p. 5263-5270, 2019.
- Zhang, Yanfang *et al.* Temperature effects on photoluminescence of YAG: Ce³⁺ phosphor and performance in white light-emitting diodes. **Journal of rare earths**, v. 26, n. 3, p. 446-449, 2008.
- Zheng, Teng *et al.* Boltzmann vs. non-Boltzmann (non-linear) thermometry-Yb³⁺-Er³⁺ activated dual-mode thermometer and phase transition sensor via second harmonic generation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 906, p. 164329, 2022.

Zheng, Y.; Chen, D. Luminescence studies on $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ phosphor crystals. **Luminescence**, v. 26, n. 6, p. 481-485, 2011.

Zhou, Rongfu *et al.* Multi-site occupancies of Eu^{2+} in $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}$ and their potential optical thermometric applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, p. 376-385, 2019.

APÊNDICE

Nesse apêndice estão apresentados os gráficos referentes as variações de intensidades individuais com respeito a temperatura. Foram utilizadas três aproximações: Mott-Seitz, Arrhenius e aproximação linear.

Para as aproximações de Mott-Seitz foi plotado o gráfico de $\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$ por $\frac{1}{T}$. Já para as aproximações de Arrhenius foram plotados gráficos de $\ln(I)$ por $\frac{1}{T}$. E por fim as aproximações lineares foram plotados de I por T .

AM03100

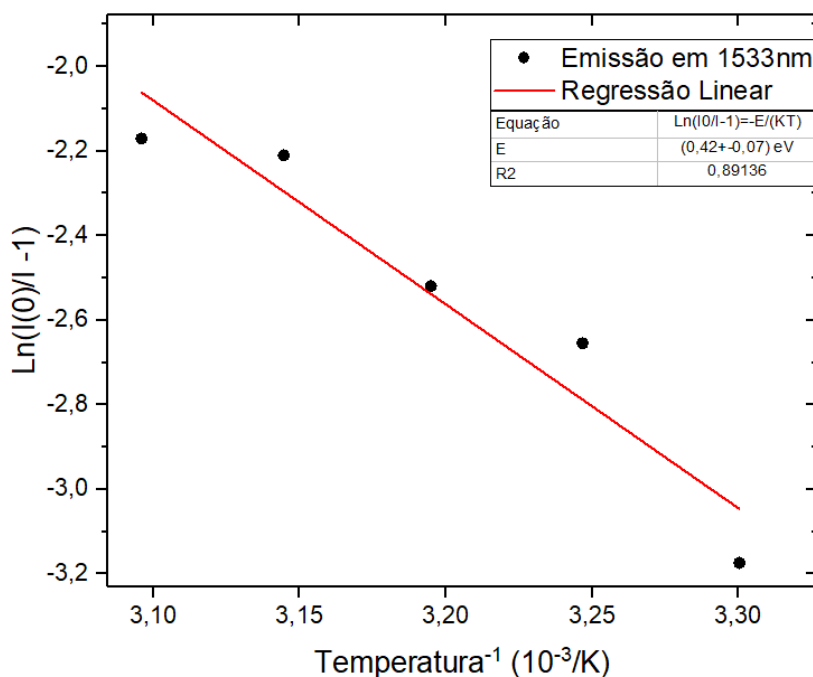


Figura 7. 1 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1533 nm da amostra AM031000 sob excitação em 978 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 50 °C.

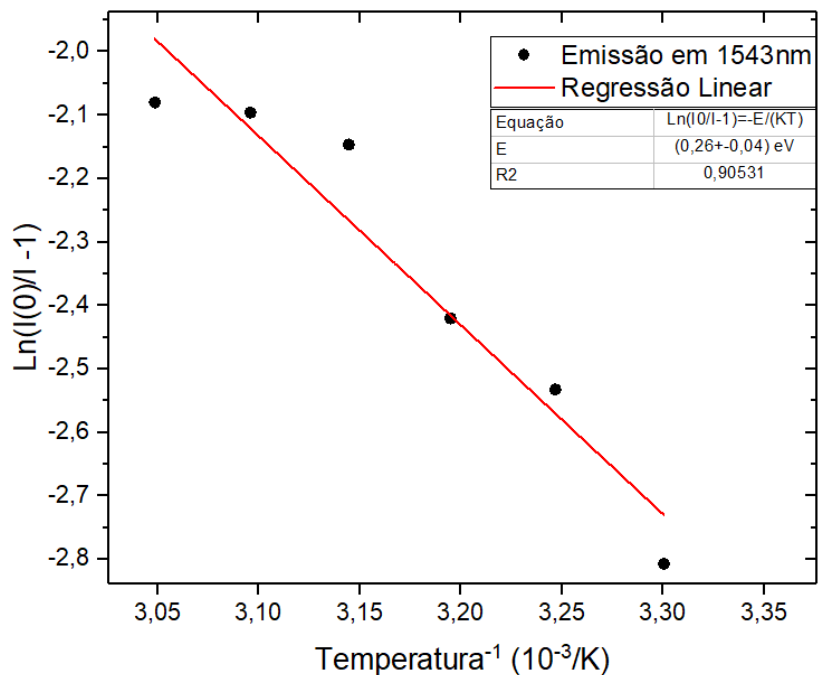


Figura 7. 2 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1543 nm da amostra AM031000 sob excitação em 978 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.

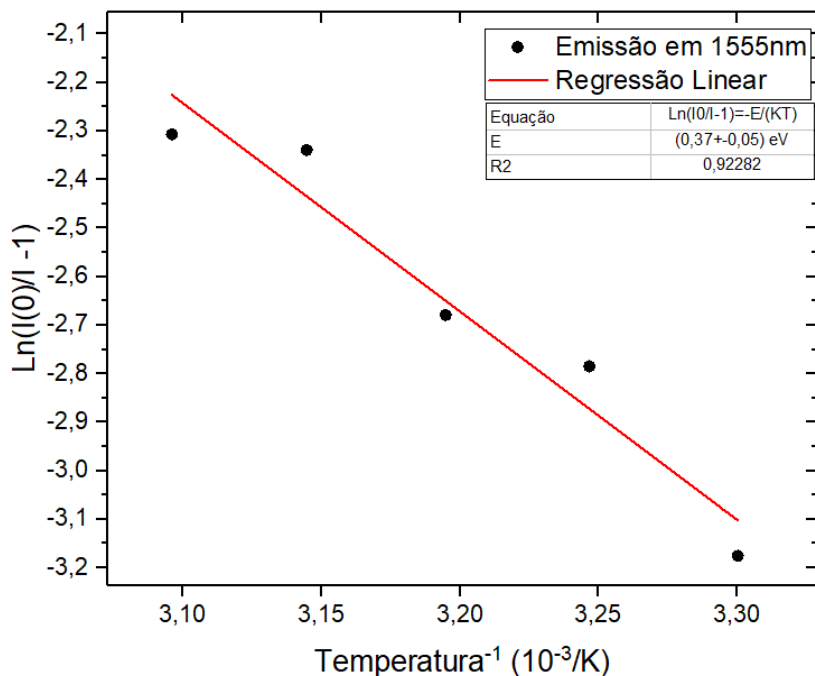


Figura 7. 3 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1555 nm da amostra AM031000 sob excitação em 978 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 50 °C.

SAG03

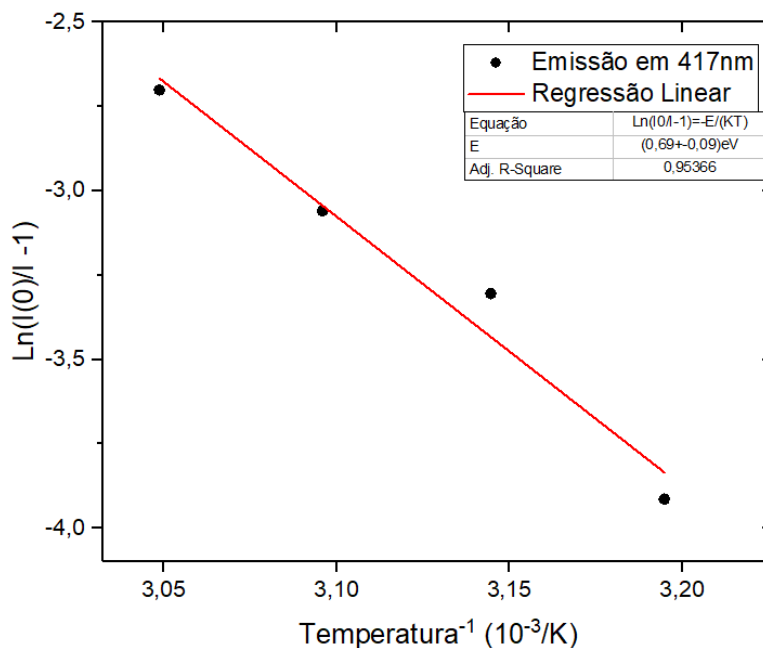


Figura 7. 4 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 417 nm da amostra SAG03 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 40 °C a 55 °C.

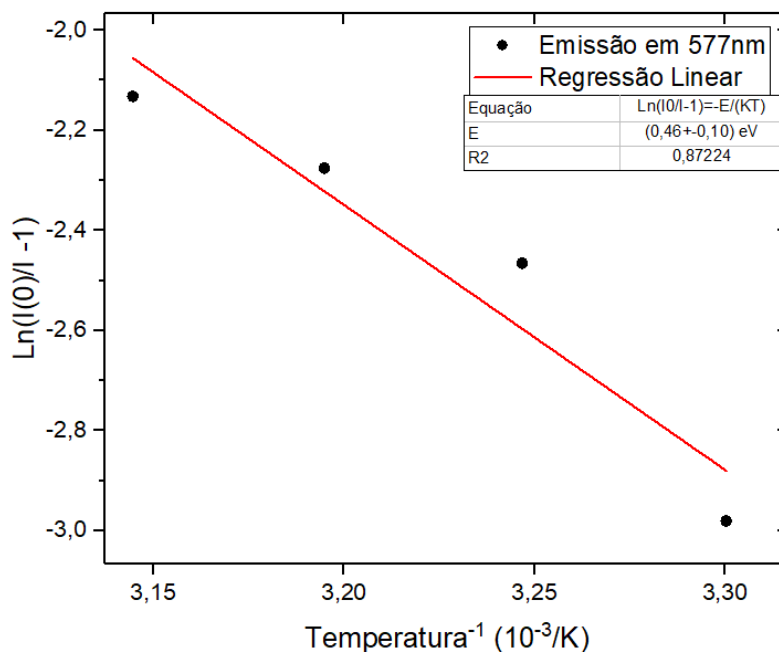


Figura 7. 5 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 577 nm da amostra SAG03 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 50 °C.

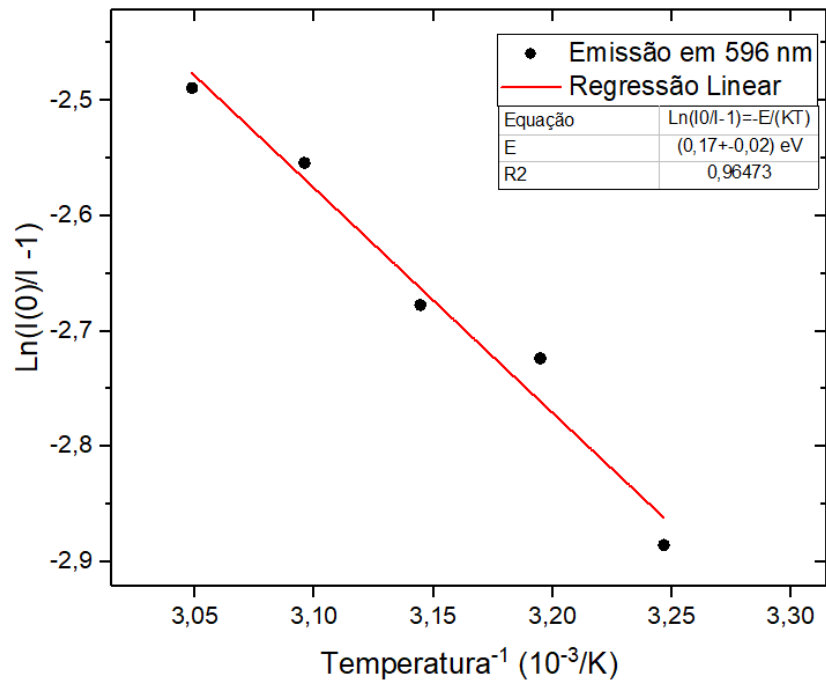


Figura 7. 6 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 596 nm da amostra SAG03 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C.

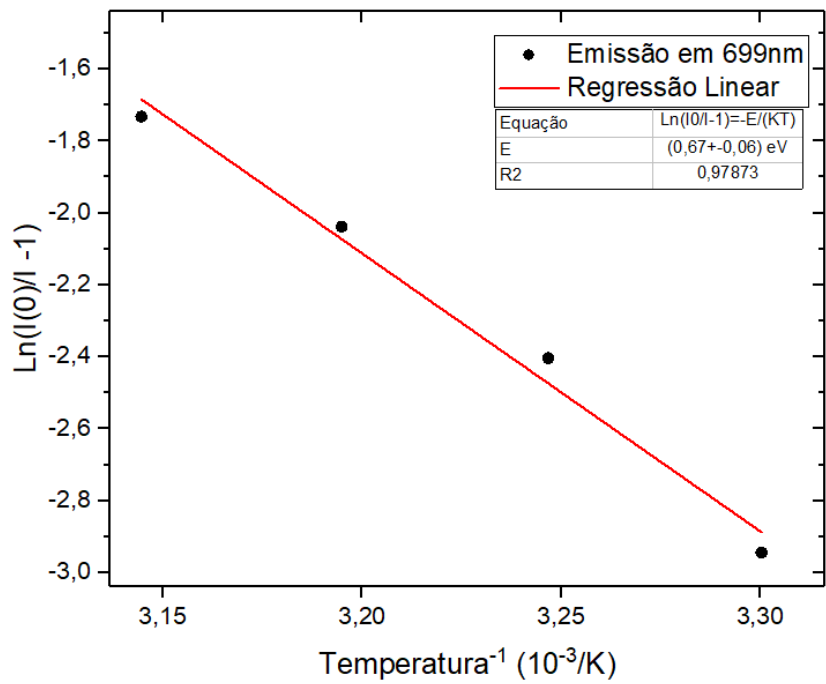


Figura 7. 7 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 699 nm da amostra SAG03 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 45 °C.

SAG06

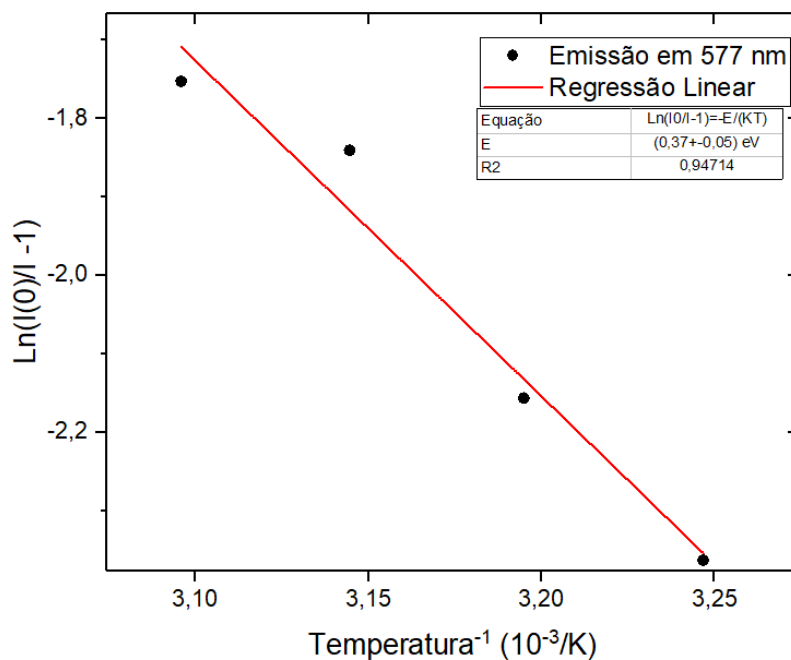


Figura 7. 8 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 577 nm da amostra SAG06 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 50 °C.

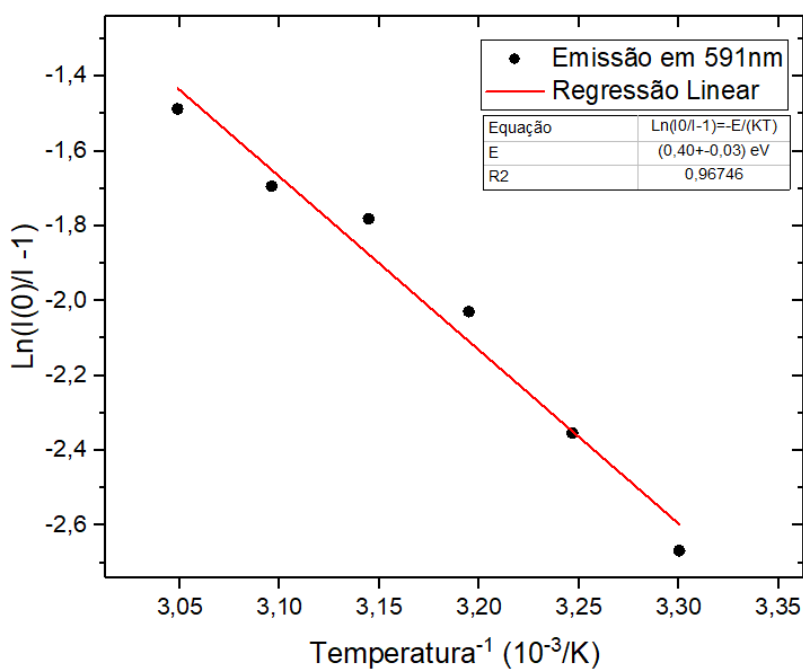


Figura 7. 9 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 591 nm da amostra SAG06 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.

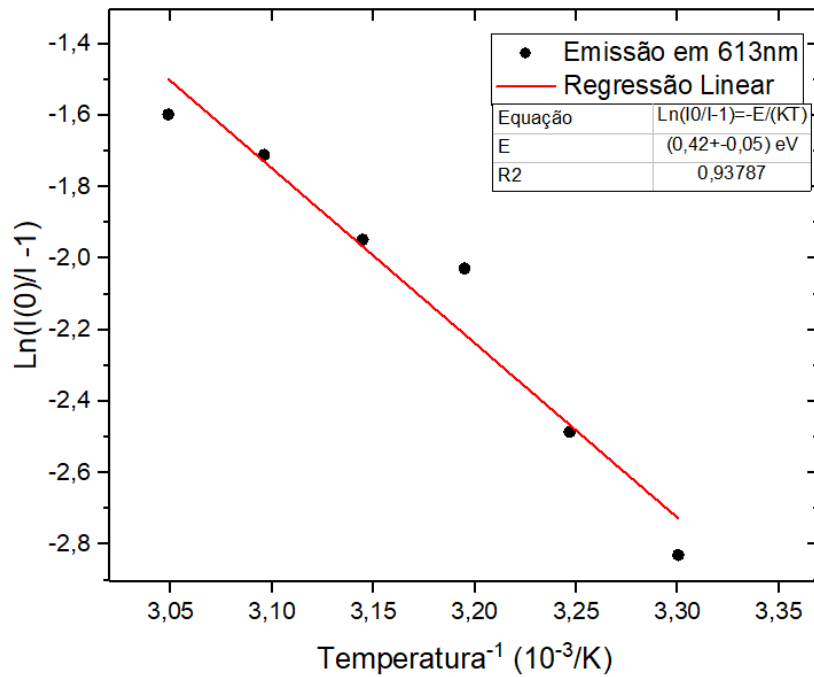


Figura 7. 10 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 613 nm da amostra SAG06 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.

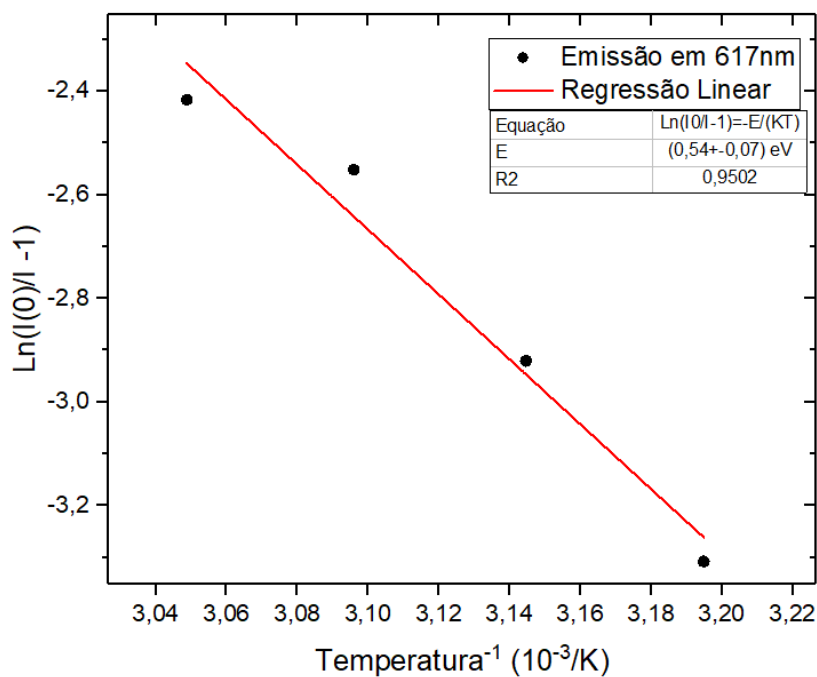


Figura 7. 11 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 617 nm da amostra SAG06 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 40 °C a 55 °C.

SAG07

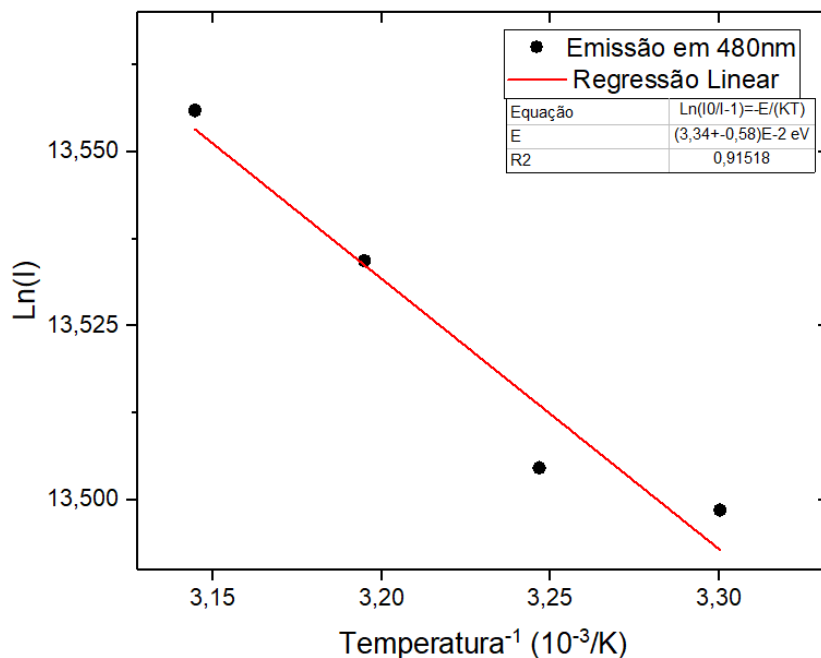


Figura 7. 12 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 480 nm da amostra SAG07 sob excitação em 393 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 45 °C.

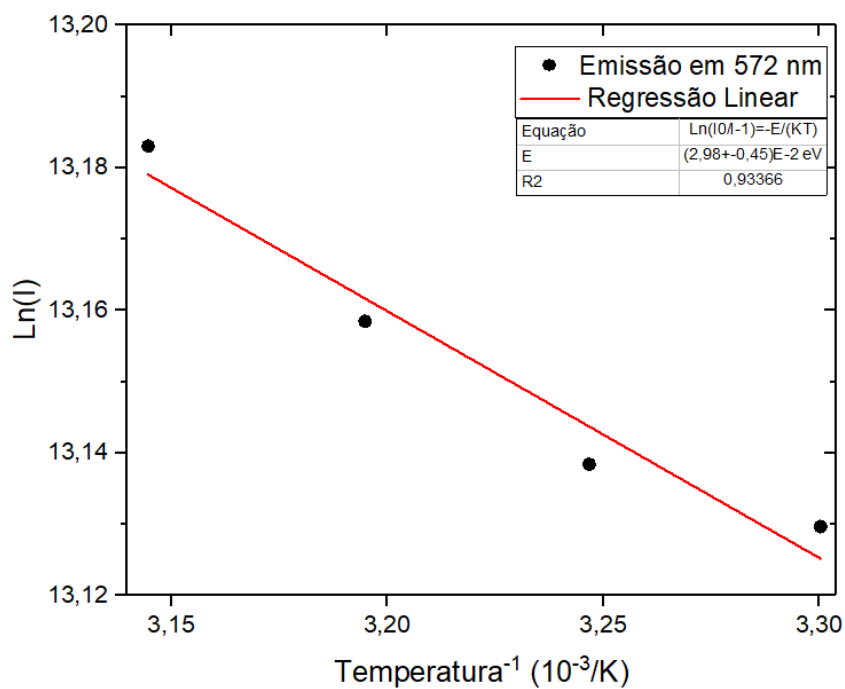


Figura 7. 13 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 572 nm da amostra SAG07 sob excitação em 393 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 45 °C.

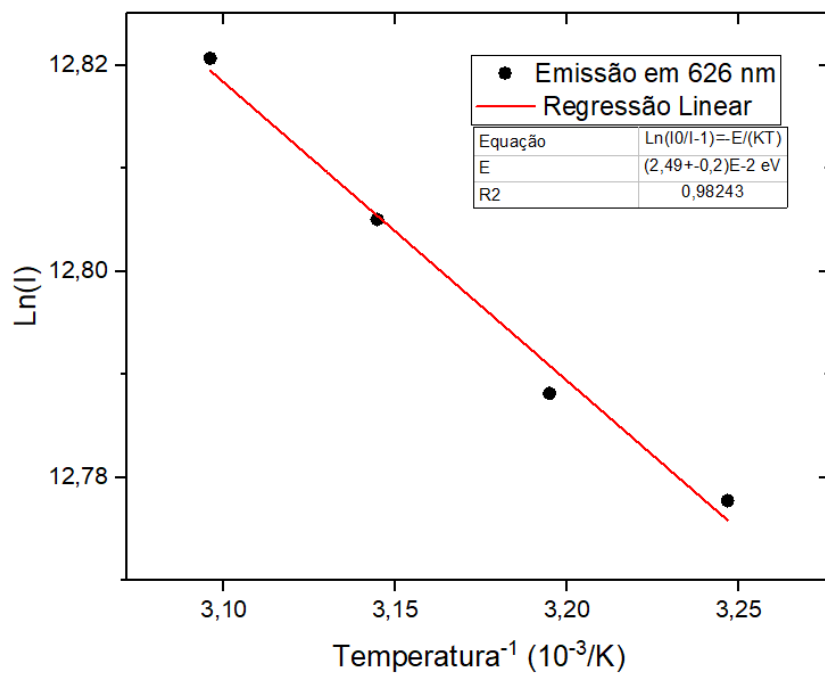


Figura 7. 14 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 626 nm da amostra SAG07 sob excitação em 393 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 50 °C.

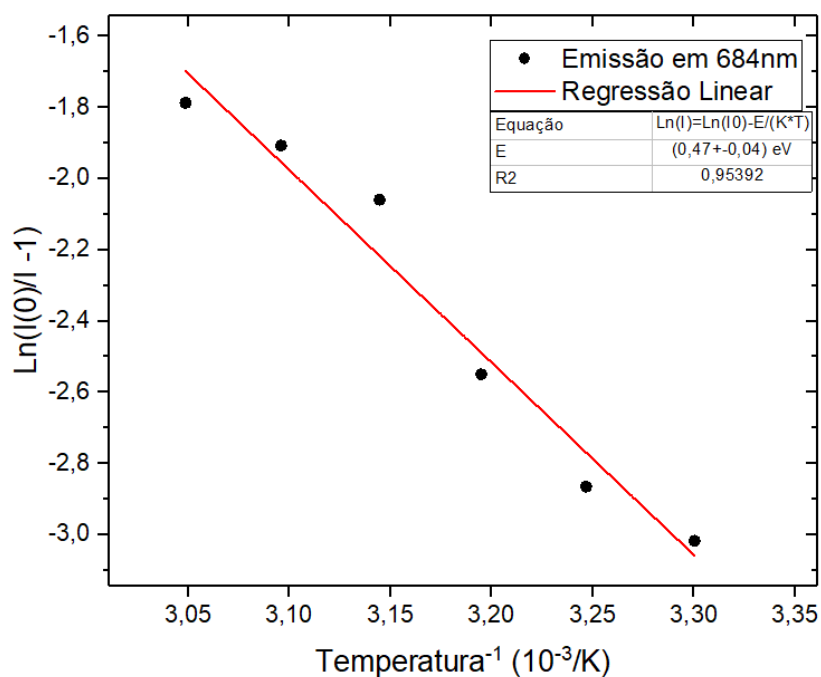


Figura 7. 15 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 684 nm da amostra SAG07 sob excitação em 393 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.

DFT51

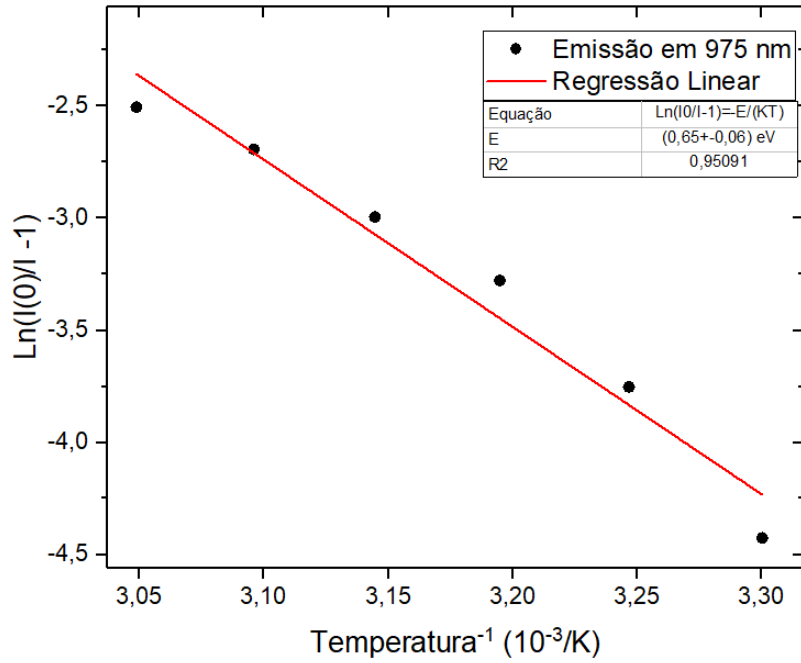


Figura 7. 16 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 975 nm da amostra DFT51 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.

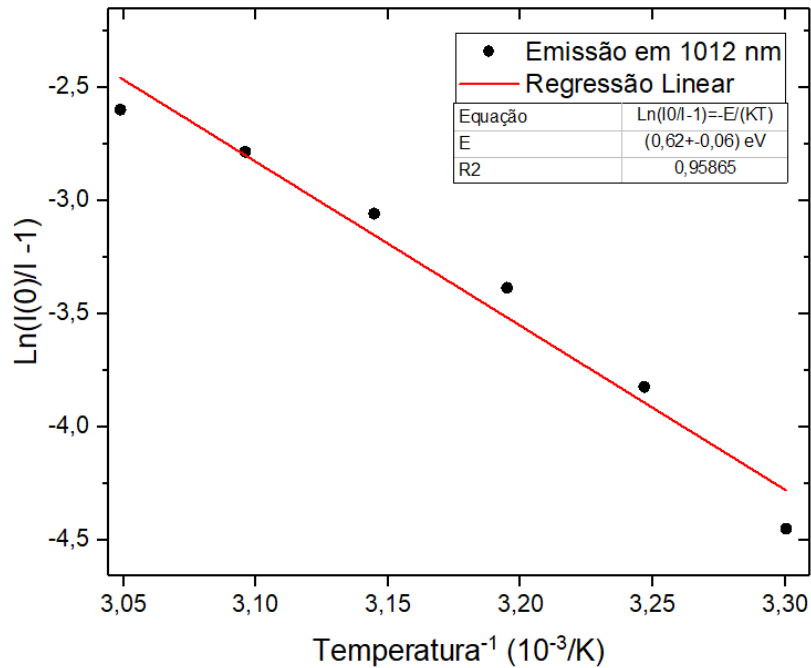


Figura 7. 17 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1012 nm da amostra DFT51 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.

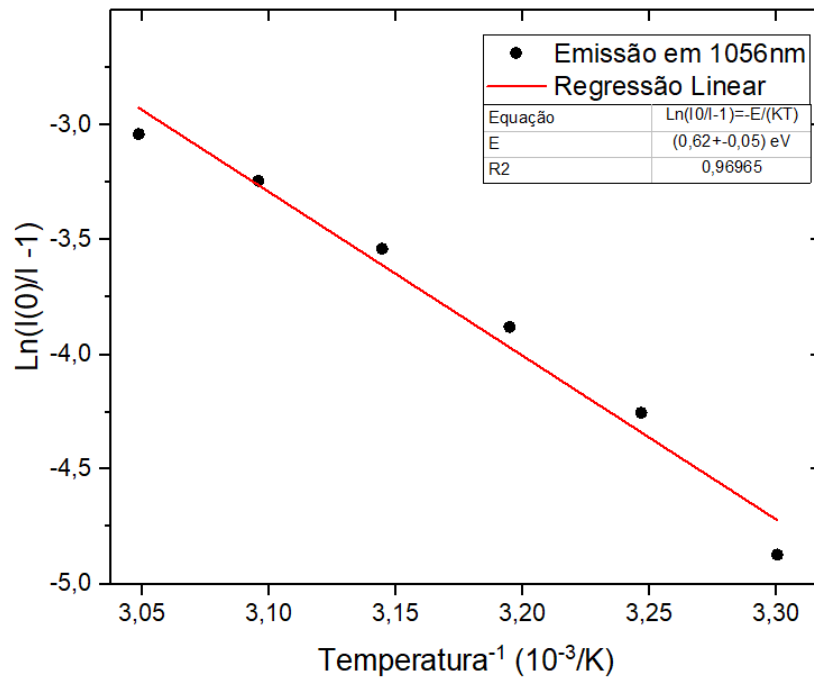


Figura 7. 18 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1056 nm da amostra DFT51 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 55 °C.

MES09

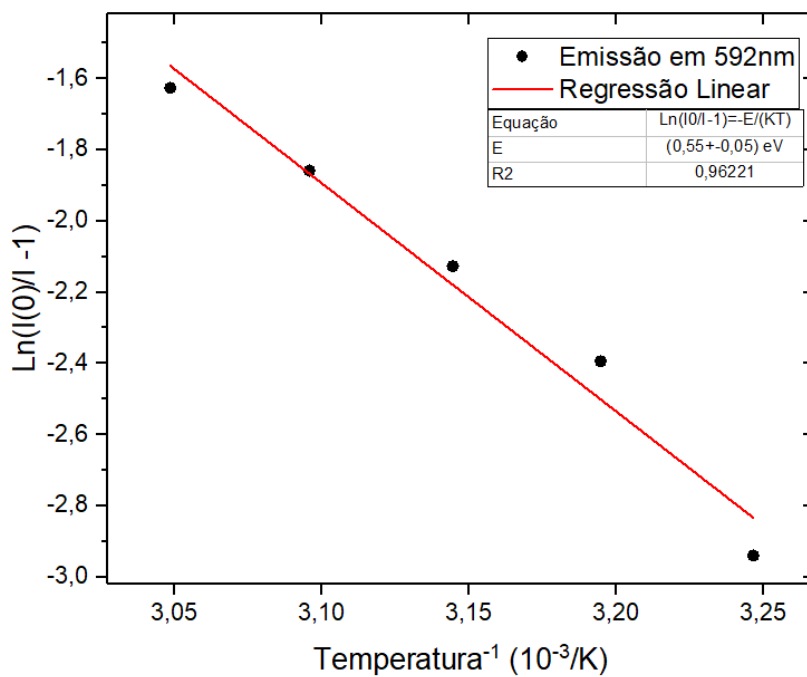


Figura 7. 19 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 592 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C.

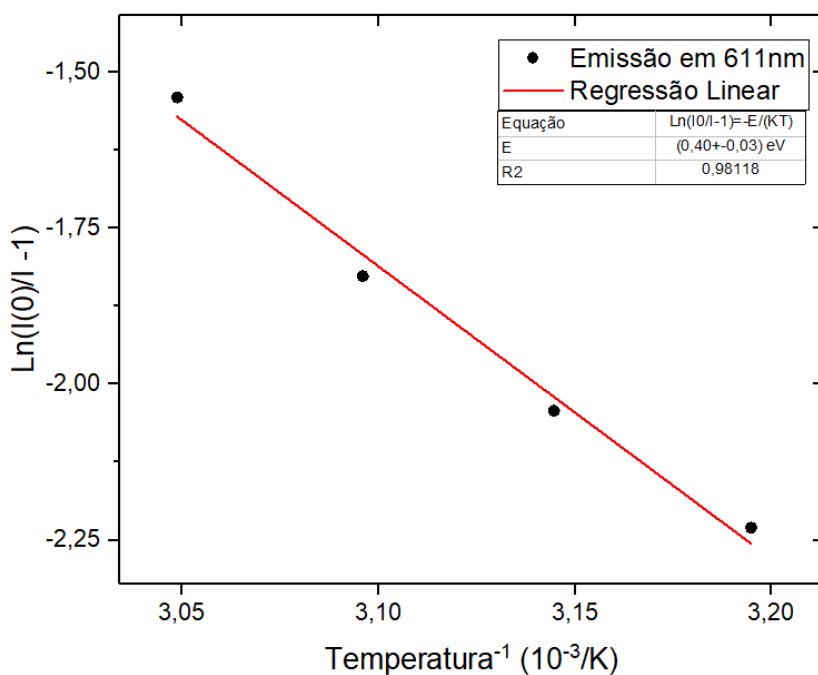


Figura 7. 20 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 611 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 40 °C a 55 °C.

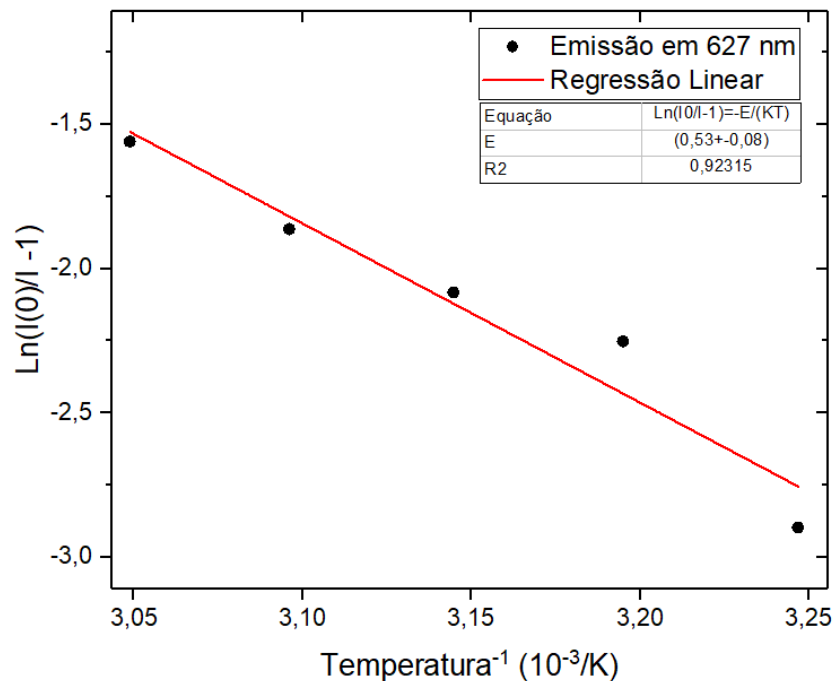


Figura 7. 21 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 627 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C.

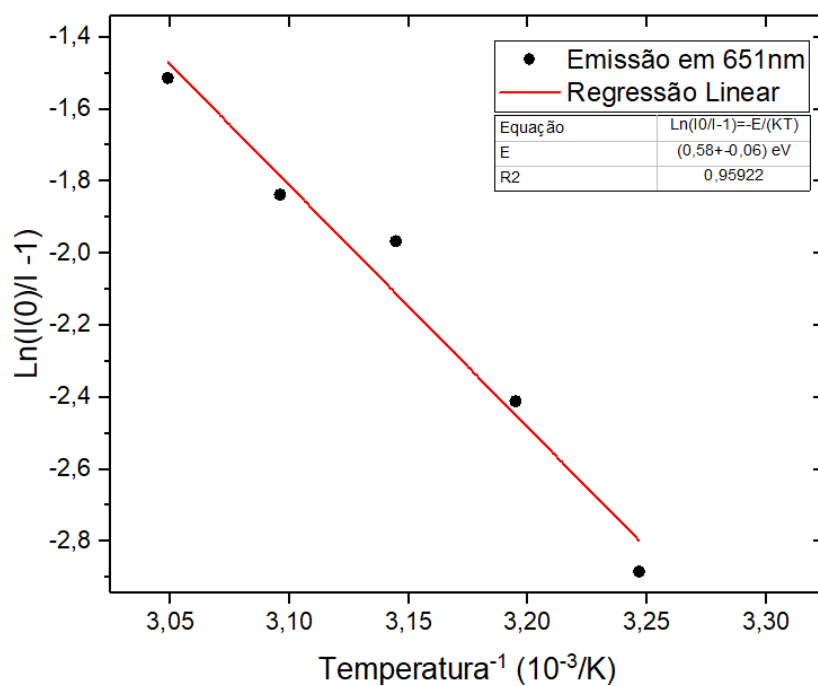


Figura 7. 22 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 651 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C.

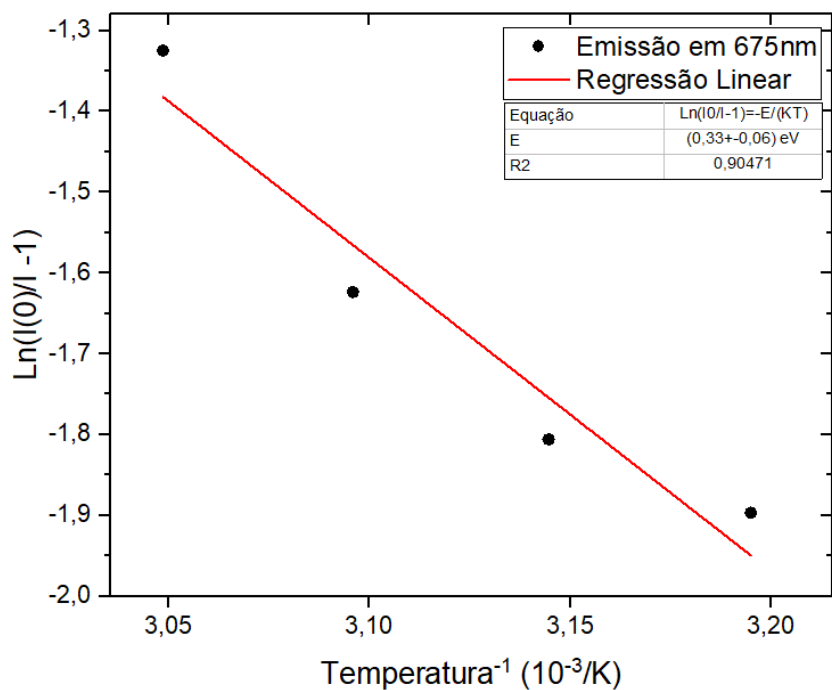


Figura 7. 23 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 675 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C.

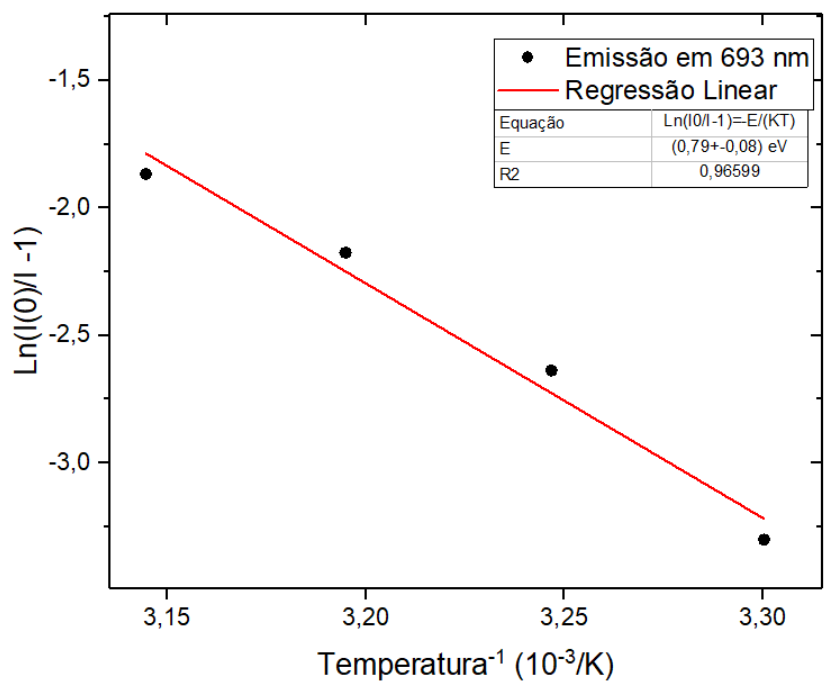


Figura 7. 24 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 693 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 45 °C.

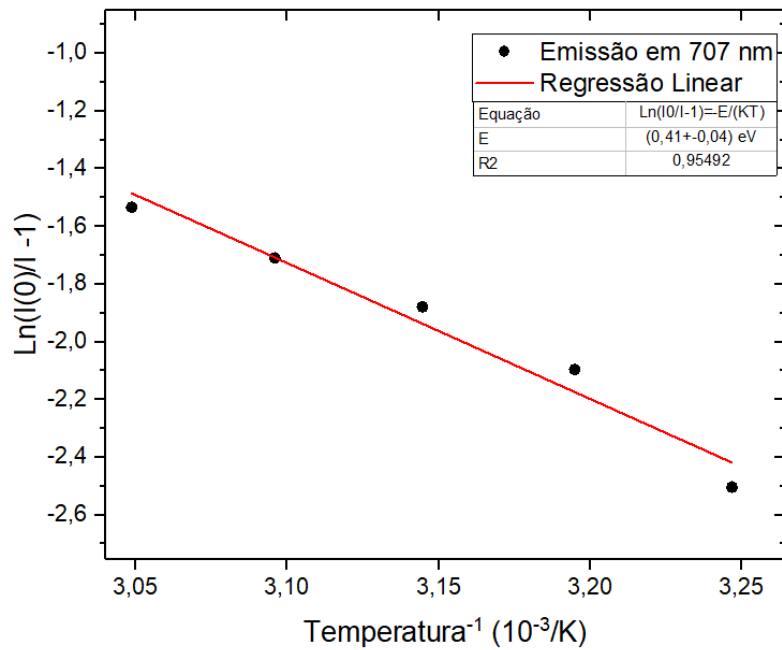


Figura 7. 25 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 707 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C.

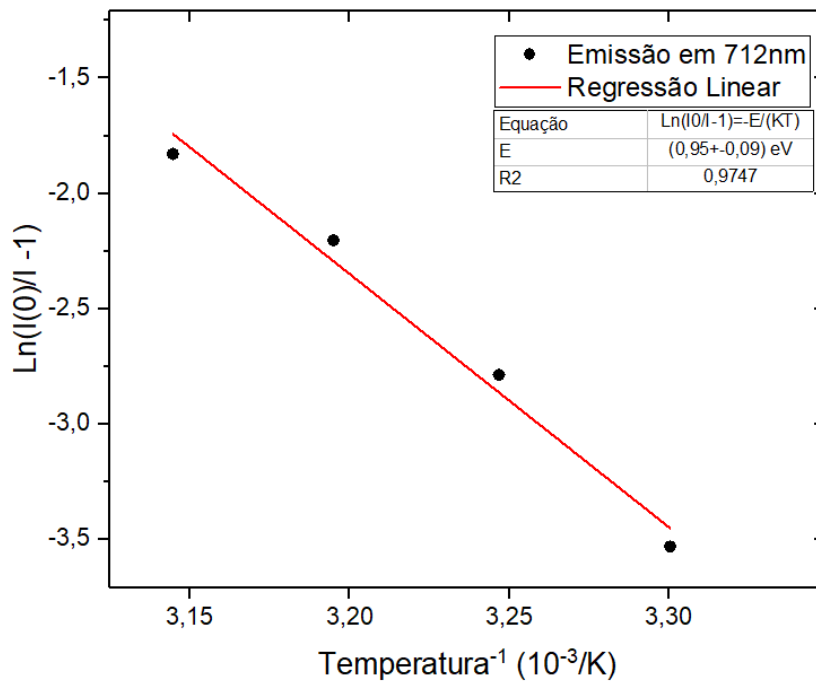


Figura 7. 26 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 712 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 30 °C a 50 °C.

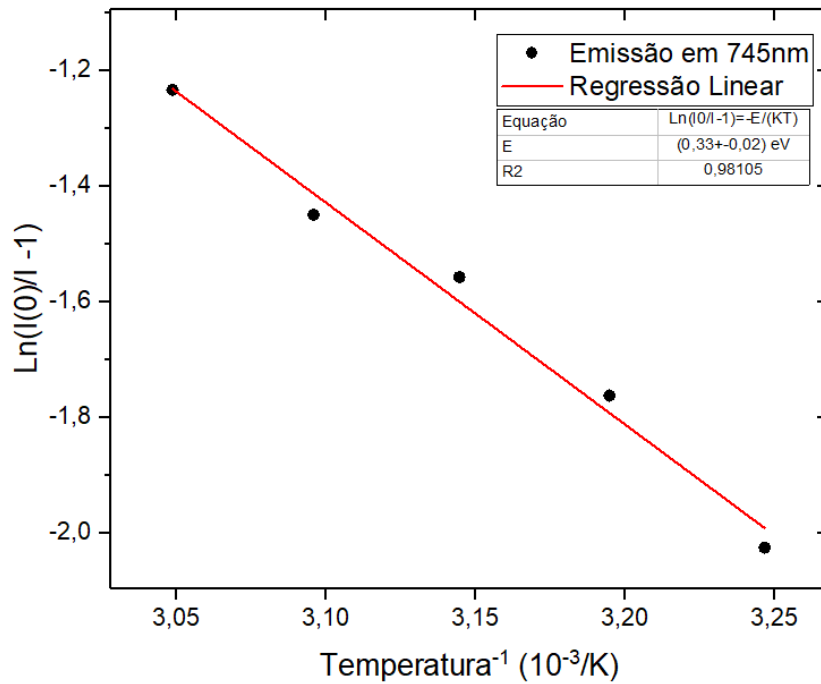


Figura 7. 27 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 745 nm da amostra MES09 sob excitação em 394 nm, com temperaturas variando de 35 °C a 55 °C.

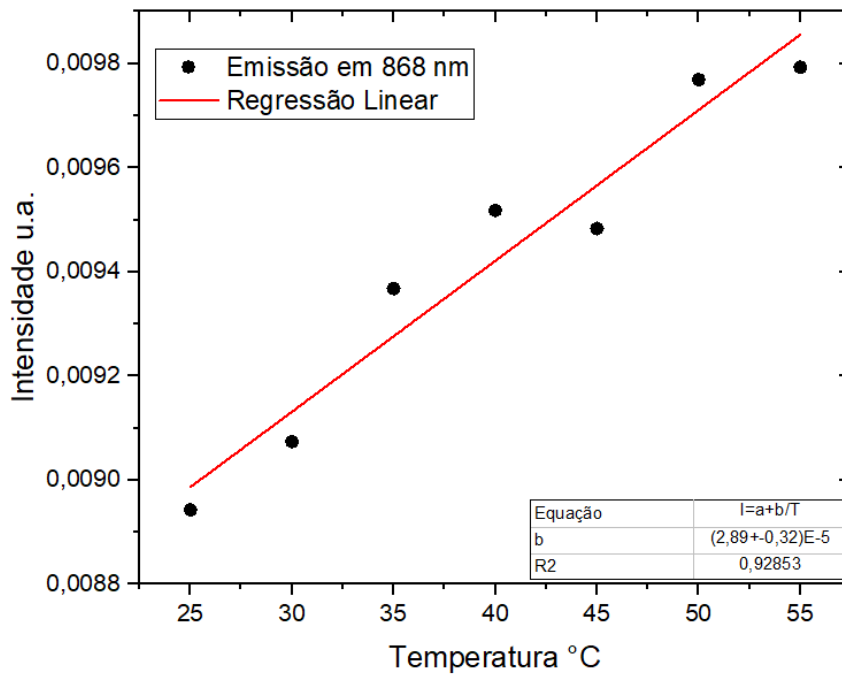


Figura 7. 28 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 868 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.

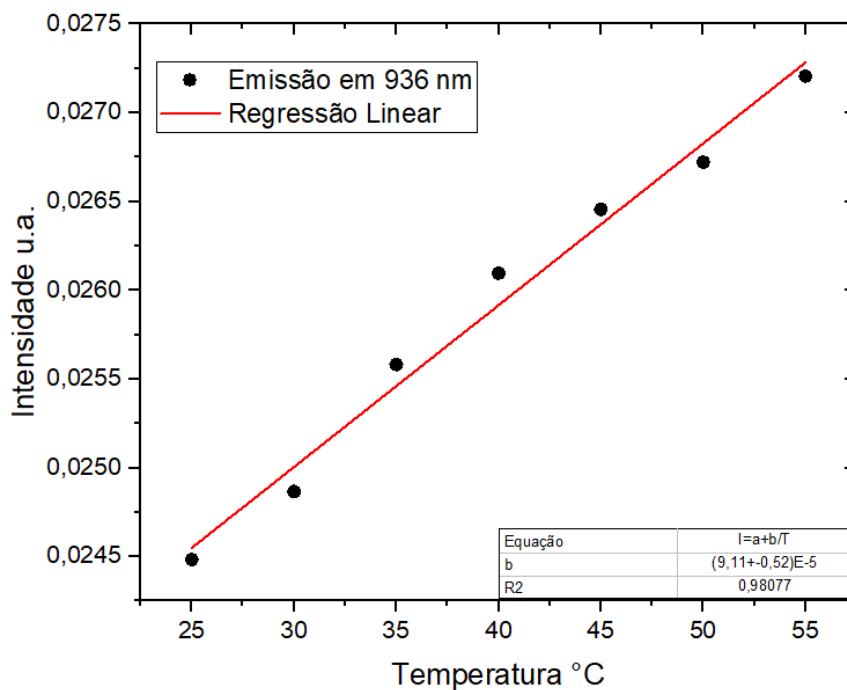


Figura 7. 29 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 936 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 55 °C.

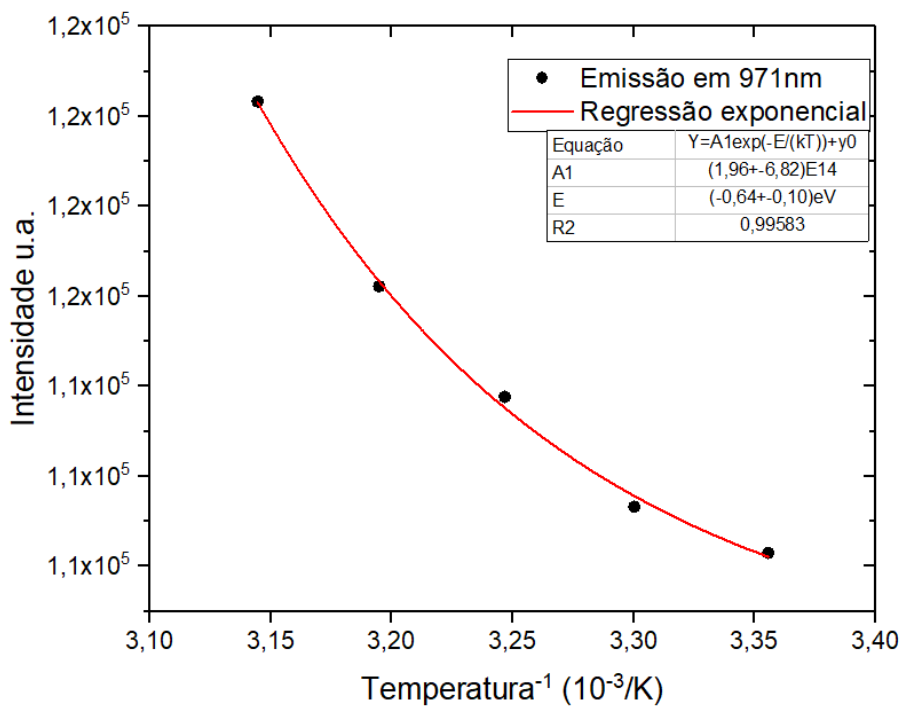


Figura 7. 30 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 971 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 45 °C.

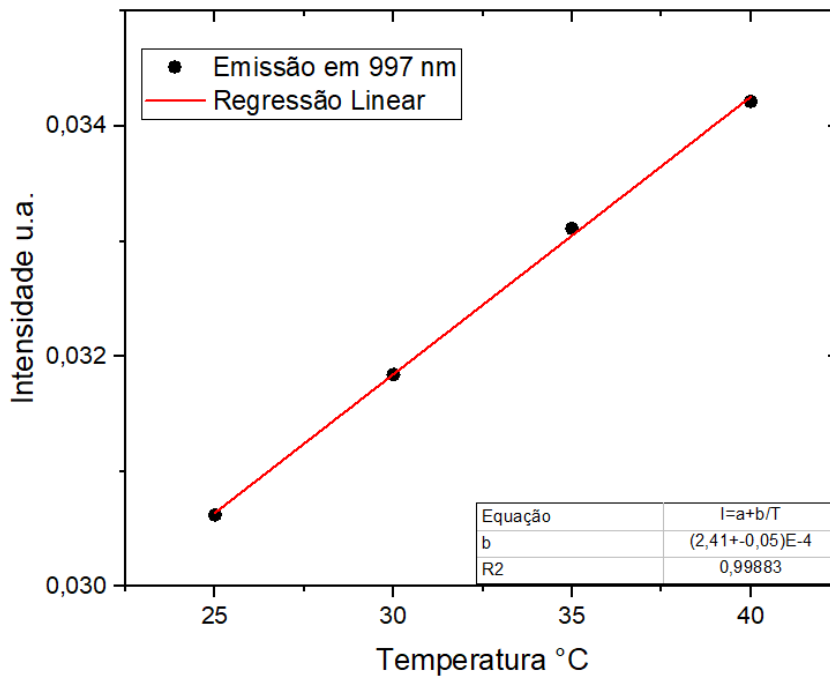


Figura 7. 31 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 977 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 40 °C.

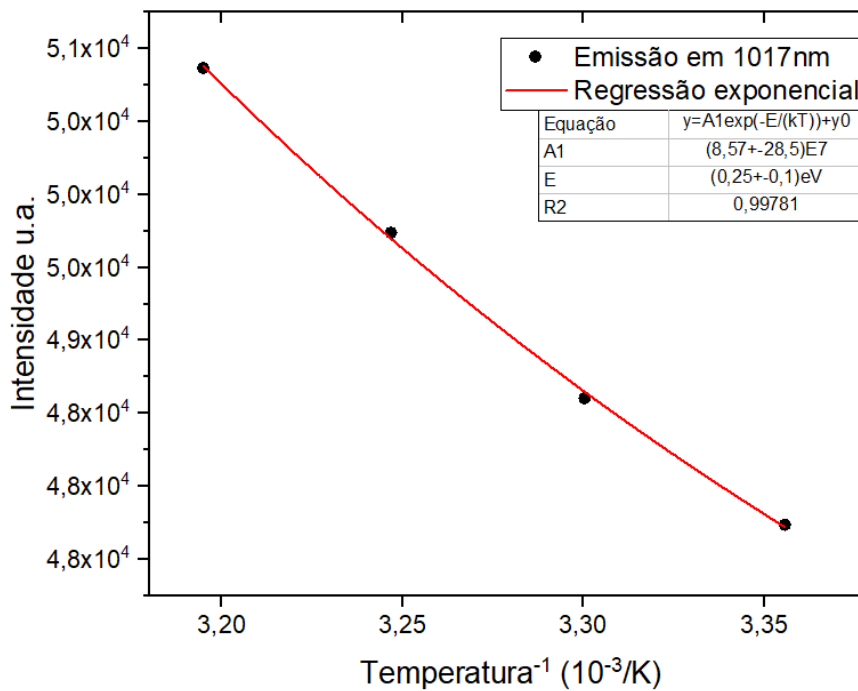


Figura 7. 32 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1017 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 40 °C.

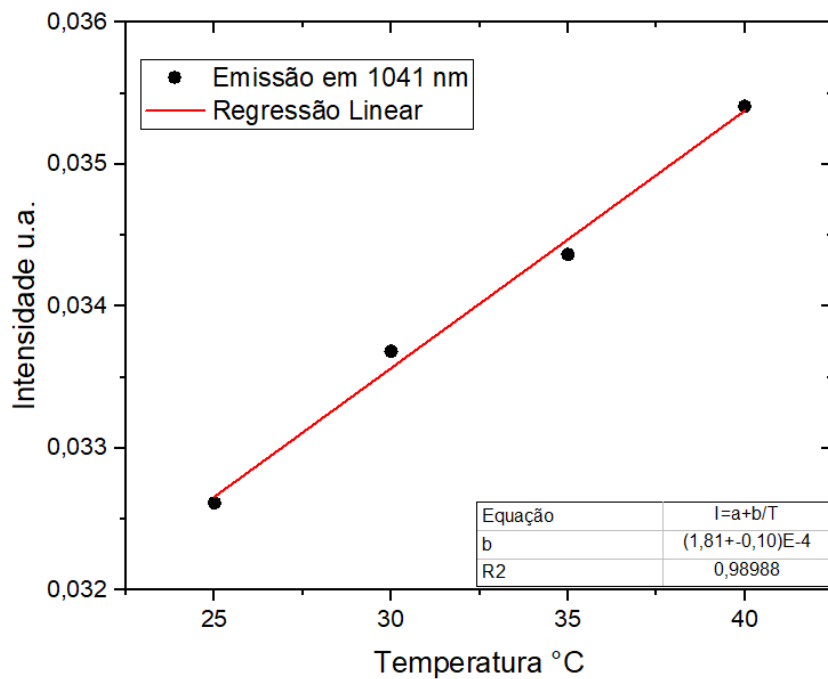


Figura 7. 33 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1041 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 40 °C.

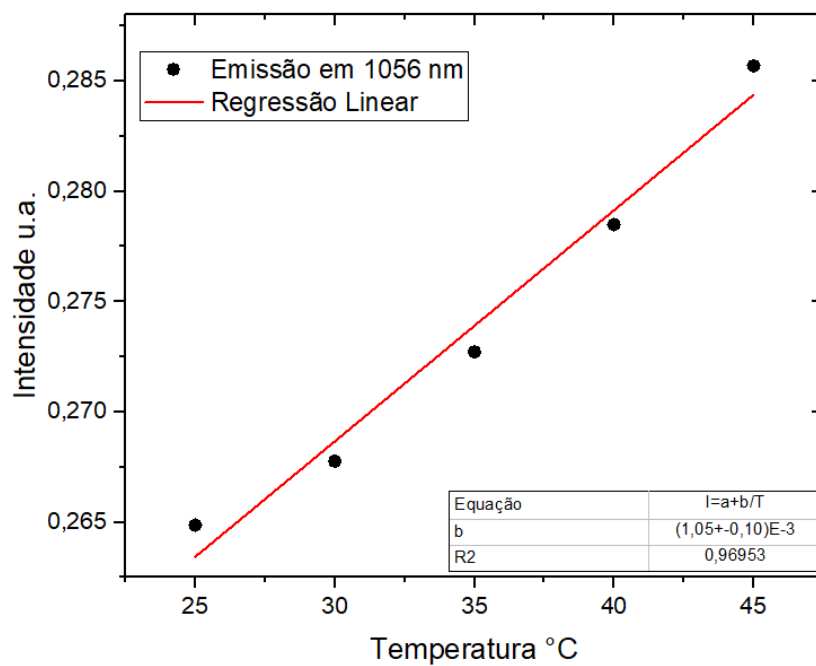


Figura 7. 34 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1056 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 40 °C.

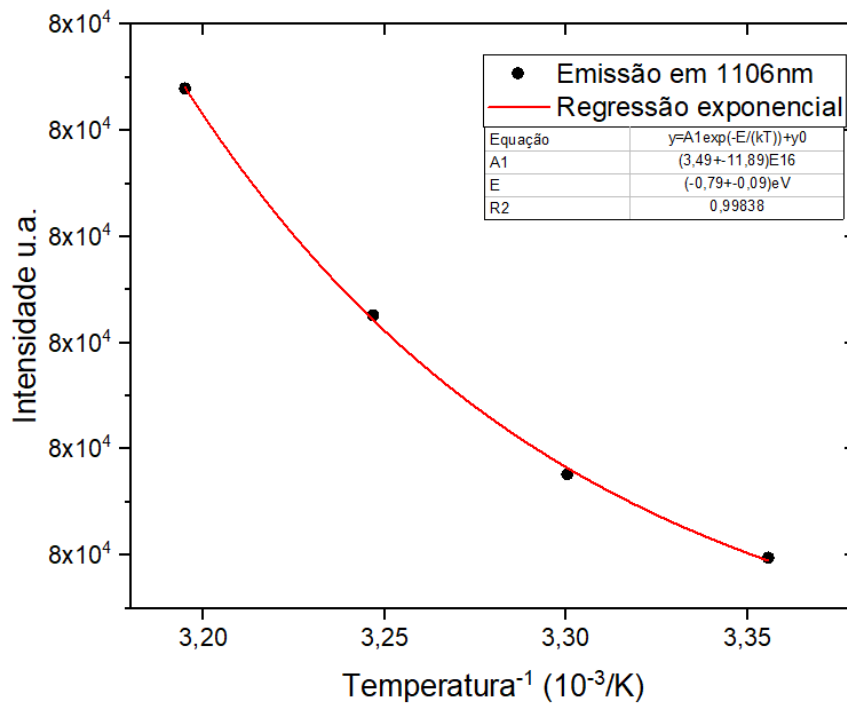


Figura 7. 35 Gráfico representando a variação da intensidade da emissão em 1106 nm da amostra MES09 sob excitação em 804 nm, com temperaturas variando de 25 °C a 40 °C.