



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

José Guilherme Breder Vedovelli

**Termometria Óptica: Um estudo do vidro LSCAS:1%Er: x %Yb
no espectro visível e infravermelho**

Maringá, Paraná
6 de março de 2025

José Guilherme Breder Vedovelli

**Termometria Óptica: Um estudo do vidro LSCAS:1%Er: x %Yb
no espectro visível e infravermelho**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto (Orientador)

Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. Marcelo Sandrini

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR/Pato Branco

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Universidade Estadual de Maringá - UEM

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

V452u

Vedovelli, José Guilherme Breder

Termometria óptica : Um estudo do vidro LSCAS:1%Er:x%Yb no espectro visível e infravermelho / José Guilherme Breder Vedovelli. -- Maringá, PR, 2024.
128 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

1. Termometria luminescente. 2. Aluminossilicato de cálcio. 3. Terra rara. 4. Sensibilidade relativa. 5. *Luminescent Intensity Ratio*. I. Zanuto, Vitor Santaella, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 536.5

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer imensamente ao Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto, sua orientação nesse trabalho, e auxílio no laboratório foram essenciais para que eu pudesse alcançar novos níveis em meu conhecimento. A sua dedicação e paixão pela área de pesquisa são inspiradoras.

Aos professores da banca examinadora, Prof. Dr. Antonio Medina Neto e Prof. Dr. Marcelo Sandrini, agradeço pela disponibilidade de atender minha defesa como avaliadores, e as conversas esclarecedoras que tivemos durante o percurso de meu mestrado.

Quero também agradecer minha família que, durante este período, me deu o apoio emocional que eu tanto necessitava. Aos meus amigos, quero agradecer tanto àqueles que estão próximos fisicamente, quanto àqueles que me acompanham virtualmente.

Para que não haja injustiças, meu sincero agradecimento a todos que, de alguma forma, fizeram parte dessa caminhada. Todos que compartilharam comigo momentos de estudo, troca de ideias ou mesmo por uma simples demonstração de apoio, me impulsionaram para que eu pudesse finalizar este trabalho.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física (PFI) pela oportunidade, aos secretários Mônica e Adelino pelo auxílio nas mais diversas situações. Às agências de fomento, CAPES e CNPq pela disponibilização da bolsa de estudos.

RESUMO

No campo de termometria óptica há diversos métodos para determinação da temperatura, porém dentro de suas subdivisões, existe um que cresceu exponencialmente nos últimos dez anos, a termometria luminescente. Dentre as técnicas possíveis, o *Luminescence Intensity Ratio* (LIR) apresenta os melhores resultados, portanto foi escolhida na análise dos espectros de emissão pela temperatura. As características termométricas do vidro LSCAS:1Er: x Yb, onde $x = 0,5; 1; 2; 3$ e 4 (em porcentagem de massa) foram obtidas em quatro regiões de emissão denominadas de R1 à R4, do visível ao infravermelho próximo, respectivamente. Foram encontradas dependências com a temperatura em todas as regiões, com resultados promissores nas regiões R1 e R3. Foram feitas comparações de sensibilidade relativa entre as concentrações, determinando a amostra de $0,5\% \text{ Yb}^{3+}$ como melhor resultado quantitativo, $1,27 \% \text{ K}^{-1}$ (em 303 K) em R1, no entanto, como melhor concentração para obtenção dos espectros de emissão, a amostra de 4% de Yb^{3+} foi escolhida como resultado mais promissor, com o valor de $1,1 \% \text{ K}^{-1}$ (em 303 K) em R1 e $0,93 \% \text{ K}^{-1}$ (em 303 K) em R3.

Palavras-chave: Termometria Luminescente, LSCAS, Terra rara, Sensibilidade relativa, Luminescent Intensity Ratio.

ABSTRACT

In optical thermometry there are several methods for determining temperature, however within its subdivisions, there is one that has exponentially grown in the last ten years, Luminescent Thermometry. Among the feasible techniques, the Luminescence Intensity Ratio (LIR) presents the best results, therefore it was chosen in the analysis of emission spectra by temperature. The thermometric characteristics of the glass LSCAS:1Er: x Yb, where $x=0.5; 1; 2; 3$ and 4 (in weight percentage) were obtained in four emission regions denominated R1 to R4, from visible to infrared, respectively. Temperature dependencies were found in all regions, with promising results in R1 and R3 regions. Comparisons were made of relative thermal sensitivity between concentrations, determining the $0.5\% \text{ Yb}^{3+}$ sample as being the best quantitative result, $1.27 \% \text{ K}^{-1}$ (at 303 K) in R1, however, as the best concentration to obtain the emission spectrum, the $4\% \text{ Yb}^{3+}$ sample was chosen as the most promising result, with values of, $1.1 \% \text{ K}^{-1}$ (at 303 K) in R1 and $0.93 \% \text{ K}^{-1}$ (at 303 K) in R3.

Keywords: Luminescent Thermometry, LSCAS, Rare Earth, Relative sensitivity, Luminescent Intensity Ratio.

Conteúdo

	Pág.
Resumo	v
Abstract	vi
Sumário	vii
Lista de Figuras	viii
1 Introdução	1
2 Literatura	6
2.1 Mecanismos de transferência de energia	6
2.2 Termometria Óptica	9
2.2.1 Termometria utilizando luminescência	10
2.2.2 <i>Luminescence Intesity Ratio</i> (LIR)	12
2.2.3 Parâmetros de comparação de performance	14
2.3 Matriz vítrea LSCAS (<i>Low Silica Calcium AluminoSilicate</i>)	16
2.4 Metais terras raras	16
2.5 Termometria Óptica com Metais Terras-Raras	24
3 Materiais e Métodos	27
3.1 Amostras utilizadas	27
3.2 Espectroscopia	27
4 Resultados e Discussão	30
4.1 Espectro de absorção e emissão	30
4.2 Região 1 (R1) - Visível	33
4.3 Região 2 (R2) - Visível	51
4.4 Região 3 (R3) - Infravermelho	69
4.5 Região 4 (R4) - Infravermelho	89
5 Conclusões	107
Referências	108

Lista de Figuras

1.0.1	Comparação entre os diferentes tipos de termômetros e faixas de temperaturas onde são utilizados (as linhas tracejadas referem-se ao limite teórico do tipo de termômetro). Modificado de [1].	3
2.1.1	Diagrama de níveis de energia hipotéticos, com exemplificações de alguns processos de transferência de energia <i>up-conversion</i> . Reproduzido de [14].	7
2.1.2	Diagrama de níveis de energia hipotéticos, com exemplificações de alguns processos de conversão de fótons <i>down-shifting</i> . Reproduzido de [14].	9
2.2.1	Representação esquemática de efeitos possíveis na emissão variando a temperatura. Nas circunferências: vermelha - deslocamento espectral; rosa - polarização; azul à esquerda - intensidade em banda única; azul à direita - comparação da intensidade entre duas bandas; verde - formato de banda única; amarelo - tempo de vida (tempo de decaimento). Modificado de [4].	11
2.4.1	Nível de energia relativa de diferentes configurações eletrônicas do estado neutro de lantanídeos. Modificado de [38].	18
2.4.2	Níveis de energia de lantanídeos trivalentes, com exceção do Cério e Promécio. Reproduzido de [38].	19
2.4.3	Distribuição radial das camadas eletrônicas para o Cério. Reproduzido de [38]. . .	20
2.4.4	Níveis de energia do Érbio trivalente, representação de algumas transferências de energia que resultam em emissões do visível ao infravermelho. Adaptado de [44].	21
2.4.5	Níveis de energia do Itérbio trivalente, representação de algumas transições de energia que resultam em emissões no infravermelho.	22
2.4.6	Níveis de energia do Érbio e Itérbio trivalentes, representação de algumas transferências de energia, em seta tracejada, possibilitadas pela excitação em 915 nm, que resultam em emissões no visível e infravermelho. Em seta sólida representa algumas transições possíveis dos íons. Em seta ondulada são os decaimentos multi-fônons presentes entre os níveis de energia. A escala de energia é relativa aos níveis fundamentais dos íons.	24
2.5.1	Análise bibliométrica de (nano)termometria luminescente feita em Janeiro de 2023 usando diversas combinações de palavras-chaves para a área de pesquisa. Modificado de [22].	25
3.2.1	(a) Esquematização da montagem espectroscópica luminescente utilizada. (b) Esquematização do módulo utilizado para o controle da temperatura da amostra. .	28

4.1.1	Coeficiente de absorção óptica (β) em função do comprimento de onda/número de onda da amostra LSCAS:1Er:4Yb, apresentando os níveis de energia com suas bandas correspondentes. Números de 1 à 3 indicando subníveis de bandas para o Itérbio (850 - 1050 nm) e Érbio (~ 1500 nm). <i>Inset</i> é uma amplificação da região por volta de 450 nm para melhor visualização.	31
4.1.2	Níveis de energia do Érbio e Itérbio trivalentes.	31
4.1.3	Espectro das bandas de emissão observadas da amostra LSCAS:1Er:4Yb separando as regiões de análise de R1 a R4.	32
4.2.1	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima na região R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb para diferentes temperaturas. . .	34
4.2.2	Deconvolução em gaussianas de R1, nomeadas de G1 a G4, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.	35
4.2.3	Comparação entre as diferentes razões possíveis na região R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.	36
4.2.4	Valor de LIR na região R1 da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb em função da temperatura. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,986 e desvio padrão percentual entre os ciclos de 2,5% encontrada em 10 °C.	37
4.2.5	Espectros de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb para diferentes temperaturas.	38
4.2.6	Deconvolução em gaussianas em R1, nomeadas de G1 a G4, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb.	38
4.2.7	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb.	39
4.2.8	Valor de LIR em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,992 e desvio padrão entre os ciclos de 1,2% encontrada em 100 °C.	40
4.2.9	Espectro de emissão e emissão normalizada em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb para diferentes temperaturas.	41
4.2.10	Deconvolução em gaussianas em R1, nomeadas de G1 a G4, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb.	41
4.2.11	Comparação entre as diferentes razões possíveis na região R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb.	42

4.2.12	Valor de LIR em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,989 e desvio padrão entre os ciclos de 4,7% encontrada em 100 °C ou no começo da curva do inverso da temperatura. Ignorando a curva que houve saturação do sensor, o desvio padrão dos ciclos decai para 1,0%.	43
4.2.13	Espectro de emissão e emissão normalizada em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb para diferentes temperaturas.	44
4.2.14	Deconvolução em gaussianas em R1, nomeadas de G1 a G4, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb.	44
4.2.15	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb.	45
4.2.16	Valor de LIR em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,995 e desvio padrão entre os ciclos de 1,0% encontrada em 100 °C.	46
4.2.17	Espectro de emissão e emissão normalizada em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb para diferentes temperaturas.	47
4.2.18	Deconvolução em gaussianas em R1, nomeadas de G1 a G4, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb.	47
4.2.19	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb.	48
4.2.20	Valor de LIR em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,992 e desvio padrão entre os ciclos de 1,3% encontrada em 10 °C.	49
4.2.21	Comparação da razão de intensidade luminosa pela temperatura em R1 variando a concentração de Yb.	50
4.2.22	Comparação da sensibilidade relativa pela temperatura em R1 variando a concentração de Yb.	51
4.3.1	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima na região R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb para diferentes temperaturas. . .	52

4.3.2	Deconvolução em gaussianas de R2, nomeadas de G1 a G3, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.	53
4.3.3	Comparação entre as diferentes razões possíveis entre as gaussianas obtidas da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.	54
4.3.4	Valor de LIR na região R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,768 e desvio padrão entre os ciclos de 3,7% em 10 °C e em 100 °C.	55
4.3.5	Espectros de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb para diferentes temperaturas.	56
4.3.6	Deconvolução em gaussianas da emissão em R2, numeradas de G1 a G3, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:Yb.	56
4.3.7	Comparação entre as diferentes razões possíveis entre as gaussianas obtidas da amostra LSCAS:1Er:1Yb.	57
4.3.8	Valor de LIR em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,954 e desvio padrão entre os ciclos de 0,9% em 10 °C.	58
4.3.9	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb para diferentes temperaturas.	59
4.3.10	Deconvolução em gaussianas em R2, nomeadas de G1 a G3, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb.	59
4.3.11	Comparação entre as diferentes razões possíveis entre as áreas das gaussianas obtidas da amostra LSCAS:1Er:2Yb.	60
4.3.12	Valor de LIR em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,979 e desvio padrão entre os ciclos de 2,0% em 10 °C. Ignorando a curva onde o sensor estava saturado obtemos 0,7%.	61
4.3.13	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb para diferentes temperaturas.	62
4.3.14	Deconvolução em gaussianas em R2, nomeadas de G1 a G3, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb.	62

4.3.15	Comparação entre as diferentes razões possíveis entre as áreas das gaussianas obtidas da amostra LSCAS:1Er:3Yb.	63
4.3.16	Valor de LIR em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,98726 e desvio padrão entre os ciclos de 0,3% em 10 °C.	64
4.3.17	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb para diferentes temperaturas.	65
4.3.18	Deconvolução em gaussianas em R2, nomeadas de G1 a G3, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb.	65
4.3.19	Comparação entre as diferentes razões possíveis entre as gaussianas obtidas da amostra LSCAS:1Er:4Yb.	66
4.3.20	Valor de LIR para R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,991 e desvio padrão entre os ciclos de 0,5% em 10 °C.	67
4.3.21	Comparação da razão de intensidade luminosa pela temperatura variando-se a concentração de Yb em R2 no espectro visível.	68
4.3.22	Comparação da sensibilidade relativa pela temperatura variando-se a concentração de Yb na região R2 no espectro visível.	69
4.4.1	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima na região R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.	70
4.4.2	Deconvolução em gaussianas em R3, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.	71
4.4.3	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.	72
4.4.4	Valor de LIR em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> os ajustes exponenciais dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> os ajustes exponenciais dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,978 e desvio padrão entre os ciclos de 1,2% em 100 °C.	73
4.4.5	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb para diferentes temperaturas.	74

4.4.6	Deconvolução em gaussianas em R3, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb.	74
4.4.7	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb.	75
4.4.8	Valor de LIR em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,965 e desvio padrão entre os ciclos de 0,4% em 100 °C.	76
4.4.9	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb para diferentes temperaturas.	77
4.4.10	Deconvolução em gaussianas em R3, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb.	78
4.4.11	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb.	79
4.4.12	Valor de LIR em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,99358 e desvio padrão entre os ciclos de 1,3% em 10 °C.	80
4.4.13	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb para diferentes temperaturas.	81
4.4.14	Deconvolução em gaussianas em R3, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb.	82
4.4.15	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb.	83
4.4.16	Valor de LIR em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,99425 e desvio padrão entre os ciclos de 0,9% em 10 °C.	84
4.4.17	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb para diferentes temperaturas.	85
4.4.18	Deconvolução em gaussianas em R3, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb.	85

4.4.19	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb.	86
4.4.20	Valor de LIR em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,99927 e desvio padrão entre os ciclos de 1,1% em 100 °C.	87
4.4.21	Comparação da razão de intensidade luminosa pela temperatura variando-se a concentração de Yb em R3 no espectro infravermelho.	88
4.4.22	Comparação da sensibilidade relativa pela temperatura variando-se a concentração de Yb em R3 no espectro infravermelho.	89
4.5.1	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.	90
4.5.2	Deconvolução em gaussianas em R4, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.	90
4.5.3	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.	91
4.5.4	Valor de LIR em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,90211 e desvio padrão percentual entre os ciclos de 4,4% em 100 °C.	92
4.5.5	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb para diferentes temperaturas.	93
4.5.6	Deconvolução em gaussianas em R4, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb.	93
4.5.7	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb.	94
4.5.8	Valor de LIR em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,95910 e desvio padrão percentual entre os ciclos de 1,30% em 100 °C.	95
4.5.9	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb para diferentes temperaturas.	96

4.5.10	Deconvolução em gaussianas em R4, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb.	96
4.5.11	Comparação entre as diferentes razões de áreas possíveis em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb.	97
4.5.12	Valor de LIR em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,95520 e desvio padrão entre os ciclos de 2,8% em 10 °C.	98
4.5.13	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb para diferentes temperaturas.	99
4.5.14	Deconvolução em gaussianas em R4, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb.	99
4.5.15	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb.	100
4.5.16	Valor de LIR em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,99927 e desvio padrão entre os ciclos de 3,1% em 100 °C.	101
4.5.17	Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb para diferentes temperaturas.	102
4.5.18	Deconvolução em gaussianas em R4, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb.	102
4.5.19	Comparação entre as diferentes razões possíveis em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb.	103
4.5.20	Valor de LIR em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em <i>inset</i> o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,97250 e desvio padrão entre os ciclos de 3,9% em 100 °C.	104
4.5.21	Comparação da razão de intensidade luminosa pela temperatura variando-se a concentração de Yb em R4 no espectro infravermelho.	105
4.5.22	Comparação da sensibilidade relativa pela temperatura variando-se a concentração de Yb na região R4 no espectro infravermelho.	105

1 Introdução

Temperatura é uma grandeza física de extrema importância. É algo que seres vivos percebem, vivem ou morrem pela sua variação. Para humanos, faz parte desde a percepção de conforto em um ambiente até o reconhecimento de uma infecção pelo aumento da temperatura corporal além dos 38 °C [1]. Para a sociedade, a variação da temperatura acarreta mudanças na quantidade colhida de plantas, aumento da proliferação de espécies invasivas e doenças de plantas para alimentação.

No entanto, a determinação da temperatura não se limita somente a essa faixa de temperatura por volta dos 30 °C, temos o reconhecimento dela como uma variável básica em todos os setores das ciências. Além de suas aplicações científicas, podemos também ressaltar suas aplicações na indústria, visto que, na indústria petroquímica, por exemplo, é o parâmetro crítico na operação da fornalha [2], onde o conhecimento da temperatura dos tubos permite ao operador gerenciar os ciclos de desligamento, tornando o processo mais seguro e eficiente, diminuindo riscos e prejuízos causados por má operação.

Assim, a necessidade do estudo quantitativo da temperatura é inquestionável, conduzindo toda uma área da Física, a Termodinâmica. Esta avançou ao ponto de que se pode definir estatisticamente os valores de grandezas físicas de maneira analítica. A definição de temperatura é o inverso da variação da entropia pela variação da energia (em um volume e número de partículas constantes) [3]. A entropia de um corpo é definida como a quantidade de desordem atômica, portanto, temperatura seria a intensidade de movimento aleatório submicroscópico das moléculas de tal corpo.

Um dos nomes mais importantes para a construção do modelo estatístico é Ludwig Boltzmann. Em suas contribuições, ele forneceu a interpretação estatística da Segunda Lei da Termodinâmica, estabeleceu equações que determinam a evolução de sistemas térmicos e a constante k_b (constante de Boltzmann) que relaciona a energia das moléculas à temperatura.

Embora o tratamento teórico seja fundamental para a compreensão dos processos térmicos e seus fenômenos, também é imprescindível o desenvolvimento de equipamentos capazes de determinar tais temperaturas nos mais diversos tipos de aplicações. Tais equipamentos são tão importantes ao ponto que 80% do valor de mercado global de sensores é para determinação de temperatura [4], sendo em 2022 um valor de 9,1 bilhões de dólares, com estimativa de dobrar seu valor para 18,15 bilhões de dólares até 2032¹.

Os primeiros sensores de temperatura são conhecidos como “termoscópios”, sensores esses que simplesmente apresentavam variações de temperatura, não possuindo indicadores de uma temperatura específica. Filão de Bezâncio, cidadão grego em 200 a.C., é associado como o primeiro inventor de um dispositivo antecessor com tais características. Durante séculos, houve pouco ou

¹O relatório parcial, produzido com os dados de 2021-2022 por *Precedence Research*, pode ser encontrado no site <<https://www.precedenceresearch.com/temperature-sensors-market>>, acessado em Junho de 2024

nenhum avanço nas tecnologias de aferição de temperatura, onde somente a qualidade de construção e precisão visual não demarcada tiveram avanços [1, 5].

O primeiro equipamento considerado como aparato termométrico foi supostamente desenvolvido por Alamanni e Mariani, com um aparato de 50 demarcações em sua parte mais estreita [6, 7]. Porém, também é atribuído a Galileu como supervisor da construção do primeiro termômetro [1].

As primeiras escalas termométricas foram desenvolvidas por nomes como Rømer e Newton no início do século XVIII, utilizando pontos arbitrários como ponto de solidificação e ebulição da água e a temperatura de um ser humano saudável, com quantidades diferentes de demarcações. Poucos anos depois, G. Amontons, utilizando um equipamento que determinava a pressão ao esquentar um gás, estipulou o ponto de “pressão nula” como o valor de temperatura, nas escalas atuais, de $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo um fato importante que viria a criar duas subdivisões no estudo da termometria [1, 5, 6].

Dessa divisão, pesquisadores como Fahrenheit, Celsius e Réaumur buscaram o desenvolvimento de termômetros com escalas que pudessem ser utilizados de forma prática. Pesquisadores como Gay-Lussac e Regnault, trouxeram pesquisas sobre constantes entre gases e a temperatura, definindo a escala ideal dos gases, que, juntamente com sua versão obtida experimentalmente, concordavam com o ponto extremo de “pressão zero” no valor de $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]. Atualmente, as escalas comumente utilizadas são: graus Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$), graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) e Kelvin (K). A utilização de cada uma depende da região onde cada termômetro será comercializado, como Fahrenheit para a América do Norte e Celsius globalmente, no entanto, a Kelvin é a escala mais utilizada no âmbito científico.

Assim, termômetro é o equipamento utilizado para determinação da temperatura de um corpo em qualquer estado da matéria. Em sua maioria, são construídos utilizando materiais como metais, vidros, semi-condutores, gases e líquidos que tenham uma taxa de alteração em alguma propriedade física ou elétrica em relação à temperatura. A combinação desses materiais implicará no tipo de aplicação que será possivelmente utilizada, como o álcool (misturado a corantes) em vidros demarcados com valores em sua parte estreita e uma esfera na sua parte inferior, diferentes metais em contato gerando uma diferença de tensão entre si, etc. Esses tipos de termômetros eram a única opção até meados do século XX, estes são chamados de termômetros de contato, pela aferição da temperatura do corpo depender da interação do mesmo com o objeto [1].

Os novos tipos de termômetros que foram recentemente criados são chamados de termômetros de não-contato, termômetros de radiação, também termômetros ópticos e pirômetros. Este tipo de aparato pode utilizar de diversos mecanismos para obtenção da temperatura de um corpo, como comparação com a emissão de corpo-negro, resposta de fenômeno fotoelétrico, razão entre emissão em duas cores e espectros de emissão. Por meio desses mecanismos, utilizando lentes e outros métodos para recolher ou comparar a radiação liberada por tais equipamentos, é possível estabelecer uma relação com a temperatura [8]. Um exemplo de termômetro de não-contato é o pirômetro, que utiliza a radiação emitida pelos corpos na região do infravermelho. O pirômetro de filamento

possui um filamento que, quando submetido a uma diferença de potencial, sua temperatura é significativamente elevada, começando a emitir similarmente a um corpo-negro, então, comparando sua “cor” de emissão com a do material de interesse, é possível identificar a temperatura por meio de uma tabela de tensão.

Na Figura 1.0.1 temos as separações dos termômetros e um comparativo da janela de temperaturas para aplicação.

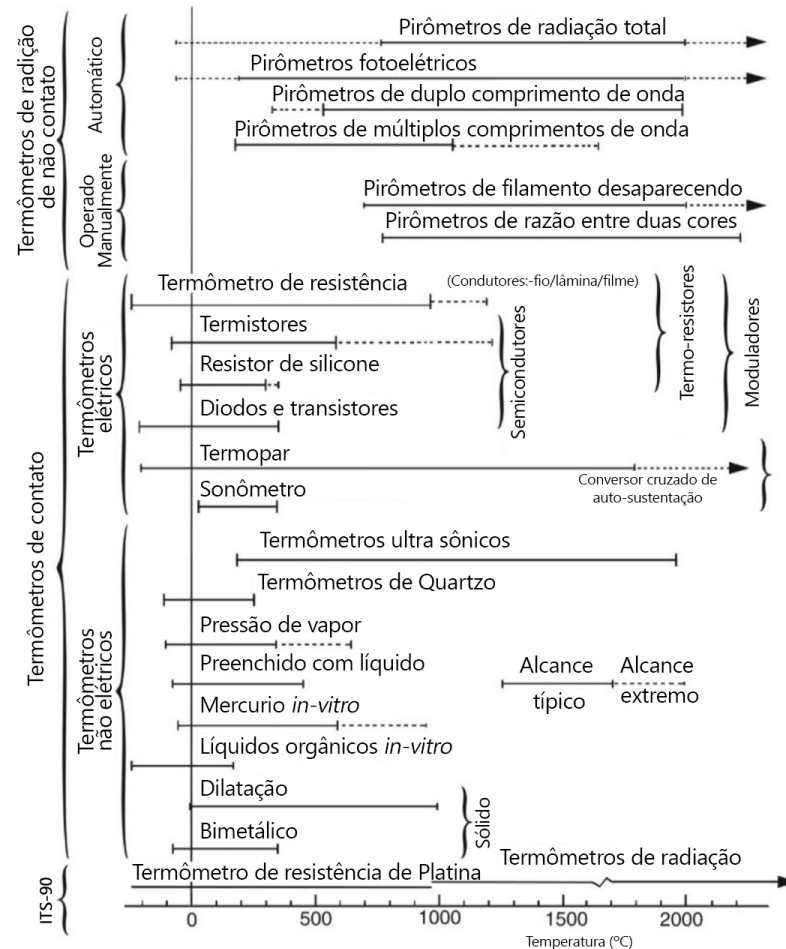


Figura 1.0.1: Comparação entre os diferentes tipos de termômetros e faixas de temperaturas onde são utilizados (as linhas tracejadas referem-se ao limite teórico do tipo de termômetro). Modificado de [1].

Um termômetro que é interessante destacar é o termopar, este que será utilizado neste trabalho para obtenção dos valores de calibração do material. Este funciona pela diferença de potencial gerada ao se construir uma ponta metálica constituída de dois metais ou ligas metálicas diferentes, conectadas ao equipamento por meio de fios. Existem diversos tipos de termopares, como K, J, E e T, diferenciados pelos limites diferentes de temperatura, durabilidade e resistência a corrosão.

Termômetros tradicionais de contato são os mais usados, porém, há limitações que impedem sua utilização em ambientes e situações específicas, como regiões com campos elétricos e magnéticos

intensos, ou para medidas de corpos cuja temperatura possa ser alterada devido ao contato com o próprio termômetro. Tais termômetros também dependem, muitas vezes, de fenômenos lentos quando comparados às aplicações em sistemas altamente dinâmicos. Como mostra a Figura 1.0.1, grande parte dos termômetros de contato tem pequenas faixas de temperatura que podem operar, com exceção de poucos, são construídos com materiais caros e/ou apresentam baixa durabilidade, com curto tempo de uso e baixa resistência a ambientes extremos.

Os termômetros por radiação têm algumas vantagens comparados aos seus antecessores. Pela forma de obtenção de dados ser remota, isto é, a medida da grandeza que depende da temperatura é realizada sem o contato com o objeto/ambiente de interesse, portanto, evita a contaminação e/ou interferência no sistema aferido. Outra vantagem é a possibilidade de aumento de resolução termométrica e a diminuição do tempo de resposta para percepção de variação da temperatura em determinada região. Dependendo do tipo de termômetro escolhido, parte do termômetro será embutida ao sistema, podendo tomar valores micrométricos ou nanométricos, e pelo fato de utilizar uma forma de radiação para obtenção de dados, a velocidade com que são notadas as diferenças dependerá da velocidade da radiação no meio e processamento da parte lógica do termômetro. E por fim, é a possibilidade de serem utilizados em sistemas onde há a presença de campos elétricos ou magnéticos.

Dentro do tipo de termômetros de não-contato, temos subdivisões, dentre elas: termômetros ópticos e os operados manualmente. Operados manualmente pertencem a tecnologias mais antigas e que são de comparação visual. Os termômetros ópticos podem ser, novamente, entre os que utilizam a teoria de corpo-negro emitida pelo corpo naturalmente, exemplos de termômetros de radiação são: câmeras térmicas e os sensores infravermelhos muito utilizados durante a pandemia. A utilização de tais termômetros é limitada pelos materiais que os corpos a serem aferidos a temperatura são feitos. Superfícies altamente reflexivas não podem ser medidas com precisão por tais termômetros, a superfície ideal para utilização é fosca e preta. Isto é derivado do fato de que superfícies que absorvem menos radiação, também emitem menos.

Por fim, temos a termometria luminescente que traz os benefícios antes citados para termômetros de radiação, no entanto, estes não dependem exclusivamente da emissão de radiação advinda da superfície do material, tais aparatos podem ser construídos utilizando fósforos, vidros, cristais ou líquidos luminescentes. Este novo ramo da termometria permite a utilização de uma fonte de excitação em materiais que emitam luz em diferentes regiões do espectro visível e infravermelho, podendo ser otimizado diretamente para cada tipo de situação com alta precisão. Um exemplo é a aplicação em seres vivos [4], em que um termômetro luminescente foi colocado sobre a pele de um paciente e ao ser excitado, foi notada uma diferença de sua emissão para diferentes posições da pele, referentes a diferentes temperaturas, mais especificamente, sobre um tumor que estava na região. Outra aplicação é na tinta em turbinas de avião, onde foram usados novamente fósforos para

identificar a temperatura em partes específicas dessa turbina [4].

Portanto, dado o interesse no desenvolvimento e pesquisa de novos materiais com resposta termométrica, iniciado por Zanuto e colaboradores [9], este trabalho visa continuar o estudo de termômetros ópticos luminescentes utilizando matrizes vítreas produzidas pelo grupo GEFF (Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos), como LSCAS, CAS, SCS, etc. Para isso, foram selecionados os vidros aluminosilicatos de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) co-dopados com Érbio e Itérbio trivalentes. Estes materiais foram analisados quanto às suas características espectroscópicas no espectro visível e infravermelho dependentes da temperatura.

2 Literatura

2.1 Mecanismos de transferência de energia

Conversão ascendente de energia (*Up-conversion*)

Emissões na região espectral do ultravioleta até o visível são buscadas para diversas aplicações, tanto pela possibilidade de observação a olho nu em biomarcadores e lasers, quanto pela possibilidade de construir dispositivos fotônicos [10, 11, 12, 13].

Uma maneira de gerar emissão ultravioleta é a utilização do processo de *up-conversion*, processo este que tem como principal mecanismo a geração de fótons de alta energia utilizando fótons de menor energia como excitação. Fontes de excitação de fótons de menor energia são lasers que operam na região do infravermelho.

Neste processo, a forma mais simples de exemplificar sua ocorrência é utilizando dois tipos de íons, o íon doador (D) e outro aceitador (A), em que o íon doador cederá a energia, que adquiriu via absorção, ao íon aceitador, já em um estado excitado, por meio de algum mecanismo de transferência de energia e este emitirá sua energia em forma de radiação. Esses mecanismos são entendidos utilizando modelos, sendo eles: Förster-Dexter-Ressonante, Dexter-Miyakawa-Não-ressonante, Yokota e Tanimoto e via evolução temporal da luminescência do íon aceitador. Os modelos utilizam tanto o espectro de absorção quanto o de emissão, e no último caso o tempo de vida dos íons envolvidos. A tese de doutorado de Idelma Terra [14], traz uma revisão sobre os modelos e também caracteriza sistemas co-dopados com Tb^{3+} e Yb^{3+} , mais especificamente, em vidros e nano-cristais.

No entanto, ainda há a possibilidade de ocorrer outros processos que também são nominados *up-conversion*, onde não necessariamente haverá um íon definido como doador ou aceitador. Esses processos possuem outras formas de combinar essa energia e assim emitir um fóton de maior energia do que o próprio fóton de excitação.

Na Figura 2.1.1, temos alguns exemplos de diferentes mecanismos que permitem a geração de um fóton de maior energia utilizando a absorção de dois fótons de menor energia.

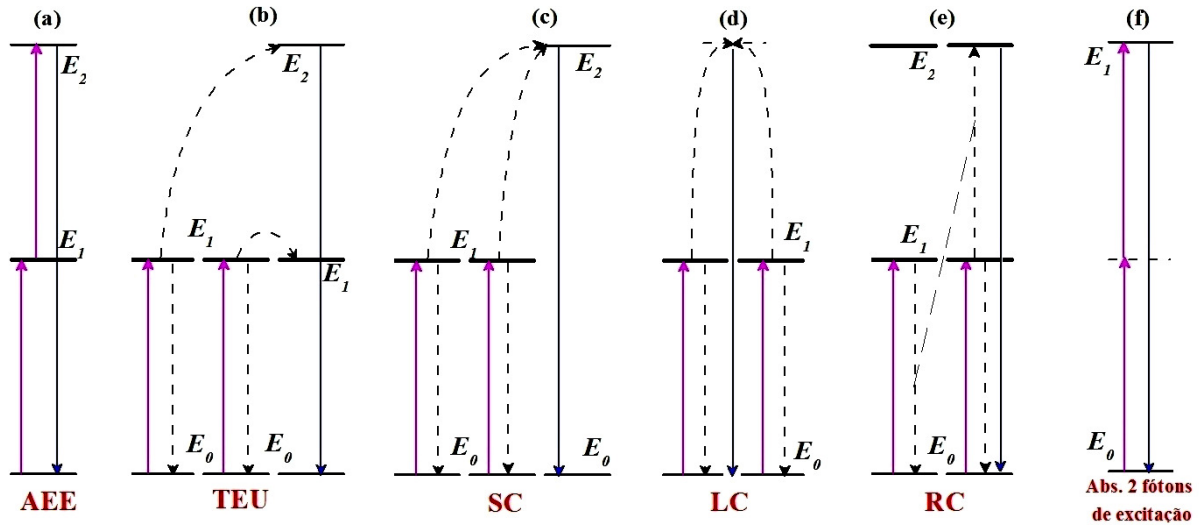


Figura 2.1.1: Diagrama de níveis de energia hipotéticos, com exemplificações de alguns processos de transferência de energia *up-conversion*. Reproduzido de [14].

O primeiro mecanismo representado na Figura 2.1.1(a) é chamado de Absorção de Estado Excitado (AEE). Este mecanismo ocorre com apenas um íon, que absorvendo um fóton com energia suficiente para alcançar o nível de energia intermediário E_1 a partir de seu estado fundamental E_0 , e antes que possa decair, absorve outro fóton de mesma energia que a partir do nível intermediário alcança um nível de energia mais elevado E_2 e então decai radiativamente. Todo o processo leva da ordem de nano segundos (ns). O Érbio trivalente pode apresentar este efeito [15], na Seção 2.4, podemos ver os níveis de energia do Érbio que possibilitariam este processo com fótons com energia de $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$.

O segundo mecanismo representado na Figura 2.1.1(b) é denominado como Transferência de Energia *Up-conversion* (TEU) ou transferência de energia sequencial. Esse processo ocorre utilizando três íons, dois doadores e um aceitador, em que os dois doadores encontram-se no estado excitado intermediário E_1 , e transferem a energia que possuem para o íon aceitador sequencialmente, permitindo que o íon aceitador alcance o nível excitado E_2 . Esse processo foi observado em sistemas co-dopados Er^{3+} e Yb^{3+} [16].

O terceiro mecanismo representado na Figura 2.1.1(c) é conhecido como Sensibilização Cooperativa (SC), também utiliza três íons, dois doadores no estado excitado E_1 , e o aceitador receberá a energia de ambos para alcançar o nível excitado E_2 , porém, diferentemente de TEU, a transferência é simultânea e o íon aceitador não necessita ter um nível de energia excitado de energia semelhante a E_1 . Esse processo foi observado pela primeira vez por Livanova em 1969 [17].

O mecanismo de Luminescência Cooperativa (LC) é exemplificado na Figura 2.1.1(d). Este ocorre com apenas dois íons, em que ambos estão no estado de energia excitado E_1 e decaem simultaneamente para o estado fundamental E_0 , gerando um fóton de aproximadamente o dobro de

energia de $\Delta E = E_1 - E_0$. Primeiramente reportado por Nakazawa em 1970 [18].

Relaxação Cruzada (RC) é o mecanismo na Figura 2.1.1(e). Este mecanismo também utiliza apenas dois íons, no entanto, ambos os íons devem ter o nível de energia intermediário E_1 , onde a energia que seria liberada pelo decaimento do íon doador é capturada pelo íon aceitador e então ascende ao nível de energia superior E_2 e então decai radiativamente ao nível fundamental E_0 . Esse processo pode tanto ocorrer entre íons diferentes ($\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$), quanto entre íons distintos do mesmo elemento ($\text{Tb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$), recebendo um novo nome, conversão ascendente Auger [19].

Como último exemplo de mecanismo de *up-conversion*, temos a Figura 2.1.1(f), onde é denominada Absorção sequencial de dois fótons de excitação (AS2F). Esse processo em um único íon, onde o mesmo não tem um nível excitado intermediário e quando excitado com uma fonte de fótons com metade da energia do nível de energia superior E_1 , pode absorver sequencialmente dois fótons e, assim, ascender até o nível de maior energia. Esse processo é considerado como de segunda ordem, pois sua probabilidade de ocorrência é relativamente baixa, dependendo de uma alta densidade de potência para que ocorra. Esse fenômeno foi descoberto por Kaiser em 1961 [20].

Conversão descendente de energia (*Down-conversion*)

Os mecanismos de conversão descendente de energia ou *down-conversion*, têm a mesma finalidade de que os de conversão ascendente, no entanto, agora estes utilizam processos para que sejam obtidos fótons de menor de energia daqueles que incidiram sobre o material. Materiais dopados com metais terras raras e de transição são conhecidos por apresentarem tais mecanismos [14].

Estes mecanismos podem ser separados em dois subgrupos: o primeiro, *Down-shifting*, são os processos que convertem um fóton de alta energia em um fóton de baixa energia; o segundo, *Quantum cutting*, é a conversão de um fóton de alta energia em dois ou mais fótons de menor energia. Para este trabalho, serão interessantes somente os processos de *Down-shifting*, tanto para o Itérbio e Érbio.

A Figura 2.1.2(a), apresenta um processo de conversão descendente em materiais dopados apenas com um íon, onde elétrons que estão no nível fundamental absorvem a energia de um fóton, promovendo-os a um nível excitado de energia superior, então, podem decair por processos multi-fônons² (DM), para um nível excitado de energia inferior, esse mecanismo gera calor, e deste nível pode decair para o nível fundamental de energia do íon, gerando a emissão de um fóton de menor energia que a absorvida. O íon Yb^{3+} , apresenta esse processo, pois qualquer energia absorvida pelos seus níveis excitados de maior energia geram multi-fônons até um nível excitado de menor energia, assim, decaindo para os diferentes subníveis fundamentais. Um diagrama de transferências

²O decaimento multi-fônons é um mecanismo gerador de vibrações moleculares, possibilitado pela estrutura do material. Essas vibrações se propagam pela estrutura, aumentando sua energia e estimulando o movimento do grupo de moléculas, consequentemente gerando calor.

de energia pode ser visto na Seção 2.4.

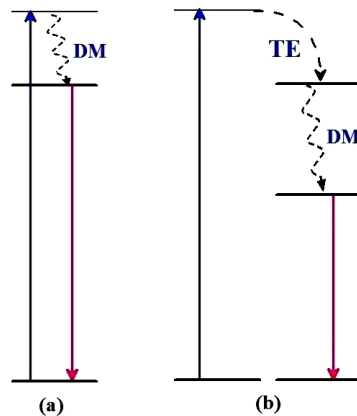


Figura 2.1.2: Diagrama de níveis de energia hipotéticos, com exemplificações de alguns processos de conversão de fótons *down-shifting*. Reproduzido de [14].

A Figura 2.1.2(b), apresenta o processo quando há a presença de dois íons como dopantes em um material. A conversão não é feita pelo íon absorvedor, utilizando uma transferência de energia (TE), para um nível de energia menor, ou semelhante, para o segundo íon ou para a matriz, então, possivelmente decai em multi-fônons, e deste nível de menor energia pode emitir um fóton menos energético que o fóton absorvido pelo primeiro íon.

Estes processos de conversão descendente de energia têm eficiência energética menor que 100%, pois o calor gerado pelo decaimento multi-fônons é considerado como uma perda para o sistema/matriz.

2.2 Termometria Óptica

O termo “*Luminescence Thermometry*”, termometria luminescente³, não deve ser confundido com o termo “*Thermoluminescence*”, termoluminescência, visto que ambos são luminescências, porém suas finalidades são muito diferentes. Onde a primeira é a técnica utilizada para se determinar temperaturas de sistemas em geral, utilizando a dependência térmica do espectro de emissão e/ou tempo de vida do termômetro óptico [4]. A termoluminescência é uma forma de emissão de radiação quando o material é aquecido, envolvendo a criação, por radiação ionizante, de e^- ou h^+ de “*traps*” ou vacâncias, excitando-se sua banda de condução, recombinando e emitindo um fóton [21].

Outra importante característica para se determinar sobre os termômetros luminescentes é sua classificação como termômetro de não contato. Essa definição é usada pela simplificação do método de aferição, que em uma interpretação mais rigorosa, ele deveria ser considerado como um

³Esse termo se refere a uma parte específica da termometria óptica, visto que, este último termo se refere à qualquer tipo de termômetro utilizando elementos ópticos.

termômetro de semi-contato, pois a detecção da luminescência do material para determinação da temperatura é remota, no entanto, o mesmo precisa estar em contato com o ambiente ou corpo a ser aferida a temperatura. Pela Lei Zero da Termodinâmica, salvo a análise de radiação de corpo negro, todos os termômetros necessitam estar em contato com o objeto a ser medido [22].

E ainda na classificação de termômetros, são divididos em termômetros primários e secundários, nos quais podem ser obtida uma relação direta de algum parâmetro de um material com a temperatura, e é feita uma tabela de comparação entre os parâmetros do material e a temperatura por outro termômetro [4].

2.2.1 Termometria utilizando luminescência

A luminescência de um material é dependente de diversos fatores, sendo um deles a própria temperatura em que o material se encontra. Portanto, em aferições, podemos determinar as mudanças em diversos parâmetros do centro emissor. Seus principais parâmetros seriam a intensidade luminosa de uma ou várias transições radiativas, a existência de um deslocamento espectral, deformação no formato ou alteração na largura de banda de tais transições e os tempos de vida de decaimento nos estados excitados emissores [1, 4]. A Figura 2.2.1 traz uma demonstração de como podem ser identificadas as mudanças ocasionadas pela variação da temperatura de materiais luminescentes.

Assim, além dessas mudanças, podemos destacar também que, no geral, a luminescência de um material é alterada fortemente pela temperatura, visto que geralmente a intensidade luminosa do espectro ao todo tende a ser menor ao ponto de desaparecer para temperaturas suficientemente altas. Alguns materiais que não são luminescentes à temperatura ambiente, ao colocar esses materiais em temperaturas extremas, criogênicas ou acima de 1000 K, podem apresentar luminescência [1].

Pela natureza dos parâmetros de emissão serem determinados pelo centro emissor, não há empecilhos fundamentais que impeçam a exploração para o uso em escala nanométrica [4]. Portanto, aproveitando as mudanças induzidas pela temperatura, podemos separar as características de emissão em Integrada no Tempo e Resolvida no Tempo.

As características que são abrangidas pela Integrada no Tempo são: posição espectral da banda de emissão ou excitação, largura de banda, intensidade de emissão em uma única ou em duas bandas, forma espectral e polarização. Para as Resolvidas no Tempo tem-se: tempo de decaimento ou de ascensão no tempo de vida [1]. Note que para características que dependem de uma única transição, são altamente dependentes de oscilações na iluminação, resolução do sinal-ruído do fotosensor, seções de choque de absorção e espalhamento, e flutuações na composição do material [4].

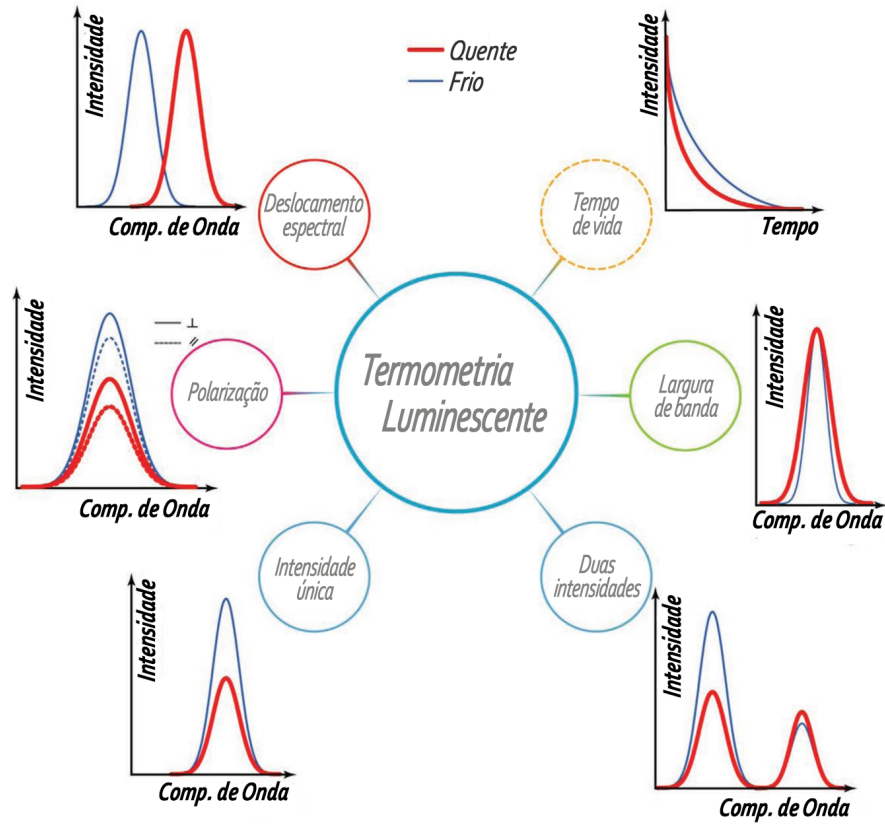


Figura 2.2.1: Representação esquemática de efeitos possíveis na emissão variando a temperatura. Nas circunferências: vermelha - deslocamento espectral; rosa - polarização; azul à esquerda - intensidade em banda única; azul à direita - comparação da intensidade entre duas bandas; verde - formato de banda única; amarelo - tempo de vida (tempo de decaimento). Modificado de [4].

Os estudos feitos em espectros de emissão devem ser feitos na representação de energia, isto é, deve ser feita a mudança da dependência em comprimento de onda para a dependência em energia, isto é feito para evitar certos problemas na análise, como por exemplo decomposição espectral em Gaussianas, levando a conclusões errôneas. Para isso se deve utilizar [23, 24],

$$\phi(E) = \phi(\lambda) \frac{d\lambda}{dE} = \phi(\lambda) \frac{d}{dE} \left(\frac{hc}{E} \right) = -\phi(\lambda) \frac{hc}{E^2}, \quad (2.1)$$

em que $\phi(E)$ e $\phi(\lambda)$ são o fluxo de fótons por intervalo de energia e fluxo de fótons por comprimento de onda, respectivamente, h é a constante de Planck e c a velocidade da luz no vácuo. O sinal é indiferente para o cálculo visto que simplesmente indica se a integração foi feita em comprimento de onda (λ) ou em energia (E). Essa correção é conhecida como transformação Jacobiana, e tem pouco impacto nas transições $4f$, entretanto, é essencial para a diferenciação das bandas que estejam muito próximas [4].

Integrado no tempo

Utilizam as características de uma transferência de energia de um nível emissor do material, isto é, utilizam apenas uma banda do material para obtenção da variação com a temperatura. A utilização de técnicas de uma banda aproveita-se da redistribuição de população de elétrons em níveis eletrônicos (modelado pela estatística de Boltzmann), redução de intensidade ativada pela temperatura (também conhecido como *temperature quenching*), decaimento não-radiativo (geração de calor em vez de luz), e por processo Auger.

A utilização de técnicas de banda única é extremamente dependente do sistema e condições de obtenção de dados, como oscilações de iluminação, baixa relação sinal-ruído, variação da seção de choque de absorção e espalhamento, e flutuação de composição local. Essas imprevisibilidades impedem o uso dessa técnica para produtos com objetivo de uso geral [22].

Largura de banda

Este método utiliza profundamente a transformada Jacobiana, porém é utilizado mais comumente em fósforos pelo alargamento das bandas de emissões nesses materiais. Este efeito é atribuído às vibrações geradas pela estrutura do material, ou de centros ópticos diferentes e defeitos. Sendo a largura de banda em função da temperatura definida por,

$$W(T) = W_0 \sqrt{\coth\left(\frac{h\Omega}{2k_b T}\right)},$$

W_0 é a largura na metade do valor máximo da Gaussiana (FWHM) em 0 K, $h\Omega$ é a energia de fônon [1, 4].

Resolvida no tempo

Pelo fato de utilizar um parâmetro que é intrínseco da transição de energia do nível emissor, essa técnica tem uma vantagem por não depender da geometria, composição ou tamanho do material luminescente, também mostra-se independente do espalhamento luminoso, reflexão e flutuação de intensidade da fonte de excitação. Porém, é necessária uma fonte luminosa pulsada ou modulada com um longo tempo de aquisição. Estudos recentes [25] mostram que a sensibilidade relativa obtida por esta técnica pode ser no máximo a mesma obtida pela razão de intensidade de duas bandas.

2.2.2 Luminescence Intesity Ratio (LIR)

Esta técnica também é conhecida como *Fluorescence Intensity Ratio* (FIR), utiliza do formato de banda (intensidade) de transições radiativas de níveis emissores energeticamente próximos, de

aproximadamente 200 à 2000 cm^{-1} .⁴ Podendo o espectro luminescente ser gerado por um ou dois centros luminescentes distintos.

Para centros luminescentes únicos, considera-se a razão entre as intensidades de emissão entre as transições $|2\rangle \rightarrow |0\rangle$ (I_2), $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ (I_1), em que o nível de energia $|2\rangle$ é mais energético que $|1\rangle$, e $|0\rangle$ é o nível de energia fundamental do íon. Assim, a razão entre os níveis pode ser definida por,

$$LIR = \frac{I_2}{I_1} = \frac{A_{02}h\nu_{02}N_2}{A_{01}h\nu_{01}N_1}, \quad (2.2)$$

em que N_i são as populações dos níveis $|i\rangle$, ν_{0i} é a frequência do fóton emitido na transição, A_{0i} a taxa de emissão espontânea da transição $|i\rangle \rightarrow |0\rangle$.⁵ A Equação (2.2) assume que as intensidades utilizadas são corrigidas pela resposta dos instrumentos, e a transformação Jacobiana 2.1.

Se ambos os níveis energéticos estão em equilíbrio, pela distribuição de Boltzmann podemos relacionar a população entre os níveis como,

$$N_2 = \frac{g_2}{g_1} N_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right), \quad (2.3)$$

em que g_i é a degenerescência de cada nível participante, ΔE é a diferença de energia ponderada dos centros das transições $|2\rangle \rightarrow |0\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ nas bandas de emissão. Portanto, pode-se reescrever a Equação (2.2) como,

$$LIR = \frac{A_{02}h\nu_{02}g_2}{A_{01}h\nu_{01}g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right) = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right), \quad (2.4)$$

sendo

$$B = \frac{A_{02}h\nu_{02}g_2}{A_{01}h\nu_{01}g_1}.$$

É interessante notar que, na maioria dos valores relatados na literatura, os valores ΔE e B são advindos do ajuste dos valores obtidos experimentalmente. Assim, para ter uma melhor precisão desses valores é necessário um método de análise com calibração termométrica externa, por exemplo, utilizando termopares, pirômetros ou câmeras térmicas. E para nova aplicação do material luminescente em diferentes ambientes, é necessária a obtenção da calibração novamente. Essa limitação reduz a classe do termômetro óptico para um termômetro luminescente secundário.

Porém, recentemente, foi notado por Balabhadara e colaboradores [26], que a curva de calibração do termômetro luminescente pode ser prevista teoricamente, independente do meio, tornando

⁴Os níveis de energia não podem ser muito distantes, ou sua termalização não é notada. Os níveis são chamados de “termicamente ligados”, ou na Termodinâmica, em um “estado de *quasi equilibrium*”, se a diferença entre os níveis estiver nessa faixa de energia.

⁵Note que, se a depopulação dos níveis envolver outros níveis, além do fundamental $|0\rangle$, é necessário a correção pela razão de ramificação do nível.

qualquer termômetro luminescente com níveis termicamente acoplados intrinsecamente termômetros luminescentes primários. Os parâmetros ΔE e B podem ser obtidos pela definição formal de centro ponderado das transições de energia, ou ajuste do espectro de emissão, e pelo ajuste do LIR pela densidade de potência, respectivamente.

Assim, sendo LIR_0 a razão das emissões de dois níveis termicamente acoplados quando em temperatura ambiente ($T = T_0$), pode-se obter o valor da temperatura em questão assumindo o valor,

$$\begin{aligned}\frac{LIR}{LIR_0} &= \frac{B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right)}{B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T_0}\right)}, \\ \ln\left(\frac{LIR}{LIR_0}\right) &= \ln\left(\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T} + \frac{\Delta E}{k_b T_0}\right)\right) = \ln\left(\exp\frac{\Delta E}{k_b} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0}\right)\right), \\ \ln\left(\frac{LIR}{LIR_0}\right) &= \frac{\Delta E}{k_b} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0}\right), \\ \frac{1}{T} &= \frac{1}{T_0} - \frac{k_b}{\Delta E} \ln\left(\frac{LIR}{LIR_0}\right).\end{aligned}\tag{2.5}$$

2.2.3 Parâmetros de comparação de performance

Parâmetros quantitativos que possam determinar a qualidade termométrica do sensor são críticos para a avaliação do mesmo em relação à outras técnicas. Assim, podemos avaliar seus valores, de sensibilidade térmica relativa, incerteza de temperatura, repetibilidade, reprodutibilidade e resolução espacial.

O valor de sensibilidade de um termômetro pode ser avaliado quanto à taxa de mudança de algum parâmetro (Δ) em relação à temperatura, assim, o sensibilidade absoluta térmica (S_a) é expressa por,

$$S_a = \frac{\partial \Delta}{\partial T},\tag{2.6}$$

onde quanto maior a mudança com a temperatura do parâmetro escolhido, maior sua sensibilidade absoluta. A partir dessa definição, não podemos comparar diferentes termômetros caracterizados por diferentes técnicas, visto que é improdutivo comparar duas técnicas que operam por princípios físicos diferentes pela sua variação puramente.

Um método para eliminar quaisquer influências da técnica utilizada é dividir a variação do parâmetro pela temperatura pela própria resposta do parâmetro, o que nos resulta na sensibilidade térmica relativa (será referida como sensibilidade relativa) (S_r),

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial T},\tag{2.7}$$

ou ainda em porcentagem,

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial T} \times 100\% .$$

Introduzido por Collins em 1998, este parâmetro é normalmente expresso como ($\% \cdot K^{-1}$), onde ele determina a porcentagem de variação do parâmetro por unidade de Kelvin, isto é, para um termômetro com $1,00\% K^{-1}$, temos que seu valor é alterado em 1% por 1 Kelvin.

O próximo parâmetro é o de resolução térmica (incerteza de temperatura) (δT), onde seu valor é obtido a partir da sensibilidade relativa do termômetro e da incerteza associada ao parâmetro determinado,

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta} , \quad (2.8)$$

em que $\delta \Delta / \Delta$ é a incerteza na determinação do parâmetro termométrico. O valor mínimo pode ser obtido a partir da propagação de erro, porém não é um parâmetro que possa ser comparado como aquele obtido a partir de determinação da incerteza da temperatura do termômetro de calibração, a incerteza efetiva do termômetro [22].

O cálculo do valor efetivo desse parâmetro é feito a partir da incerteza obtida de dados obtidos simultaneamente à aferição do parâmetro Δ com a incerteza do parâmetro $\delta \Delta$. Este último valor pode ser calculado como relação sinal-ruído, correção do espectro pelo ambiente que está presente, etc.

Os valores de resolução espacial (δx) só podem ser obtidos por meio de uma câmera térmica, onde é possível determinar a magnitude do gradiente de temperatura $||\nabla_x T||$ por meio de,

$$||\delta x|| = \frac{\delta T}{||\nabla_x T||} . \quad (2.9)$$

A repetibilidade de um termômetro (R_c) é a capacidade de um termômetro retornar o mesmo valor nas mesmas circunstâncias onde tem-se,

$$R_c = 1 - \frac{\max(\Delta_c - \Delta)}{\Delta_c} , \quad (2.10)$$

em que Δ_c é o valor médio da variação do parâmetro, sendo utilizado o valor mais alto encontrado entre os diferentes ciclos de aquecimento e resfriamento para determinação da resposta termométrica. É importante entender que este valor não representa a capacidade de obter a mesma curva de calibração para o termômetro em condições distintas de montagem, operador, etc (reprodutibilidade).

2.3 Matriz vítrea LSCAS (*Low Silica Calcium AluminoSilicate*)

O vidro LSCAS teve como parte de sua elaboração a partir da obtenção de resíduos vítreos do sistema de $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ [27]. Após anos de estudo, foram feitas descobertas quanto a estabilidade química e intervalo térmico de vitrificação, além de aumentar a quantidade de material produzido adicionando uma baixa concentração de sílica. No entanto, a adição de óxido de silício (SiO_2) também introduz o deslocamento da região de absorção óptica de aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}$ para um intervalo entre 2.7 e $3.8\text{ }\mu\text{m}$, devido à presença de hidroxila (OH^-) [28, 29].

Os próximos avanços ocorrem com o Davy [30] em 1978, quando reportou a produção de vidros com composições de aluminato de cálcio no vácuo, eliminando os gases e umidade ambiente, limitando a inserção de hidroxilas ao vidro. Além de apresentar o processo detalhadamente de preparo das amostras, também demonstrou que a janela de absorção introduzida pela sílica e hidroxila é removida, permitindo que a transmitância do vidro alcance aproximadamente $6\text{ }\mu\text{m}$, semelhante à safira [29].

Os trabalhos produzidos por Juraci Sampaio [31] e Jurandir H. Rohling [32] são trabalhos mais recentes que apresentam detalhes dos processos de produção, pós-produção, e também mais caracterizações utilizando outros dopantes.

As principais características dessa matriz para este trabalho são sua alta condutividade térmica, alta temperatura de transição vítrea (próxima de $840\text{ }^\circ\text{C}$) [33], sua energia de fônon $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ [34] e alto espalhamento óptico [35]. Será melhor discutida nos próximos capítulos a importância do alto espalhamento óptico quando tratamos com dopantes reabsorvedores.

Estudos mais aprofundados e detalhados da matriz LSCAS são encontrados nas teses de doutorado de Alysson Steimacher [29], Juraci Sampaio [31], Jurandir H. Rohling [32], visto que são trabalhos focados na matriz, sua produção e caracterização.

2.4 Metais terras raras

Pela definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [36] os metais considerados como terras raras (TR) são os elementos dispostos entre o Lantânio (Ln) e o Lutécio (Lu) com acréscimo do Escândio (Sc) e Ítrio (Y), portanto seu número atômico (Z) está entre 57 à 71, 21 e 39 respectivamente⁶. Os lantanídeos têm a configuração eletrônica básica baseada no Xenônio, por ser o gás nobre do período anterior, portanto sua configuração eletrônica será dada por $[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ e sua camada de valência, apresentadas na Tabela 2.1. Como pode ser visto na tabela, há um preenchimento gradual da camada $4f$ para os íons trivalentes dos elementos, e quase gradual em seu estado neutro.

⁶Na espectroscopia, não são considerados como parte da série: Escândio, Ítrio e Lantânio, isto é, somente os elementos com $Z > 57$ são considerados como terras raras.

A configuração eletrônica de cada elemento é determinada pelo nível de energia relativo da configuração eletrônica. Para os lantanídeos, há a possibilidade da configuração $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ ou $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$. Já o Lantânio, Cério e Gadolínio, apresentam uma energia relativa menor que o estado $4f^n 6s^2$, enquanto o Lutécio, por ter 14 elétrons na camada $4f$, é a única configuração eletrônica disponível. Enquanto para o restante, a primeira configuração representa a menor energia relativa, com exceção do Térbio, que pode assumir qualquer uma das duas, já que ambas apresentam energias relativas próximas, como pode ser visto na Figura 2.4.1.

Tabela 2.1: Elementos referentes aos Lantanídeos e suas configurações eletrônicas neutras e no estado trivalente, adaptado de [37].

Número Atômico	Elemento	Símbolo	Configuração Eletrônica Estado Neutro	Configuração Eletrônica Íon Trivalente
57	Lantânio	La	$[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0$
58	Cério	Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$
59	Praseodímio	Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$
60	Neodímio	Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$
61	Promécio	Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$
62	Samário	Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$
63	Európio	Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$
64	Gadolínio	Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$
65	Térbio	Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$
66	Disprósio	Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$
67	Hólmio	Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
68	Érbio	Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
69	Túlio	Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
70	Itérbio	Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
71	Lutécio	Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$

O Escândio e o Ítrio não têm a mesma configuração eletrônica que os lantanídeos, visto que, precisariam de no mínimo 54 elétrons, no entanto, sua configuração eletrônica da camada mais externa é do tipo $(n-1) d^1 n s^2$, portanto suas propriedades químicas são parecidas com os lantanídeos de configuração $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ [38].

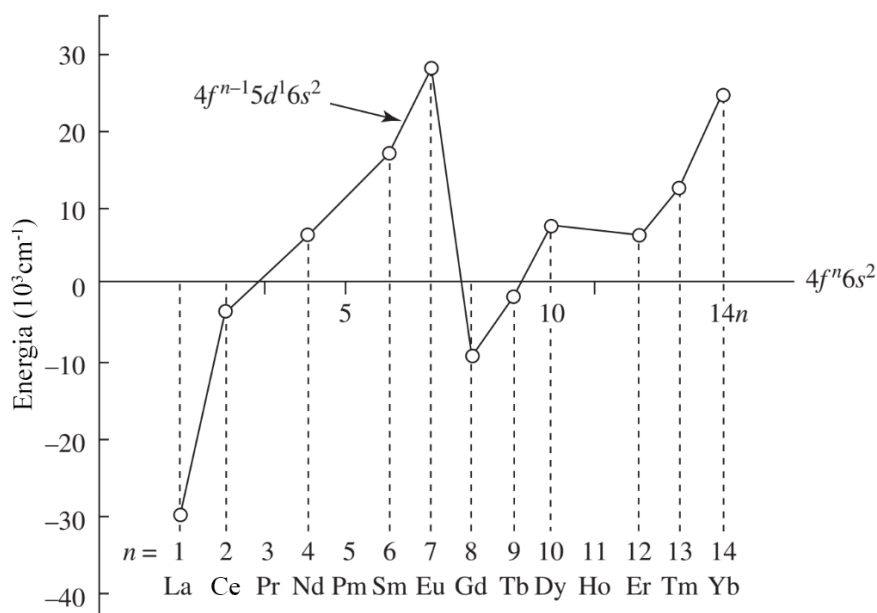


Figura 2.4.1: Nível de energia relativa de diferentes configurações eletrônicas do estado neutro de lantanídeos. Modificado de [38].

Os lantanídeos podem ser encontrados em forma de íons Ln^{n+} , sendo $n = 2, 3$ ou 4 , dependendo do material em que estão inseridos, ou como dopantes em pequenas quantidades, em matrizes vítreas, cristais, cerâmicas ou polímeros [39]. Porém, a forma mais encontrada e estável é quando está no estado de oxidação trivalente ($n = 3$), perdendo elétrons em suas camadas $5d$ e $6s$ primariamente, sendo as camadas mais externas, e, portanto, as que interagem diretamente com o meio em que está inserido. Os níveis de energia dos lantanídeos trivalentes (com exceção do Cério e Promécio) podem ser encontrados na Figura 2.4.2, feito por Reisfeld [40], sendo uma adaptação e extensão dos diagramas de Dieke.

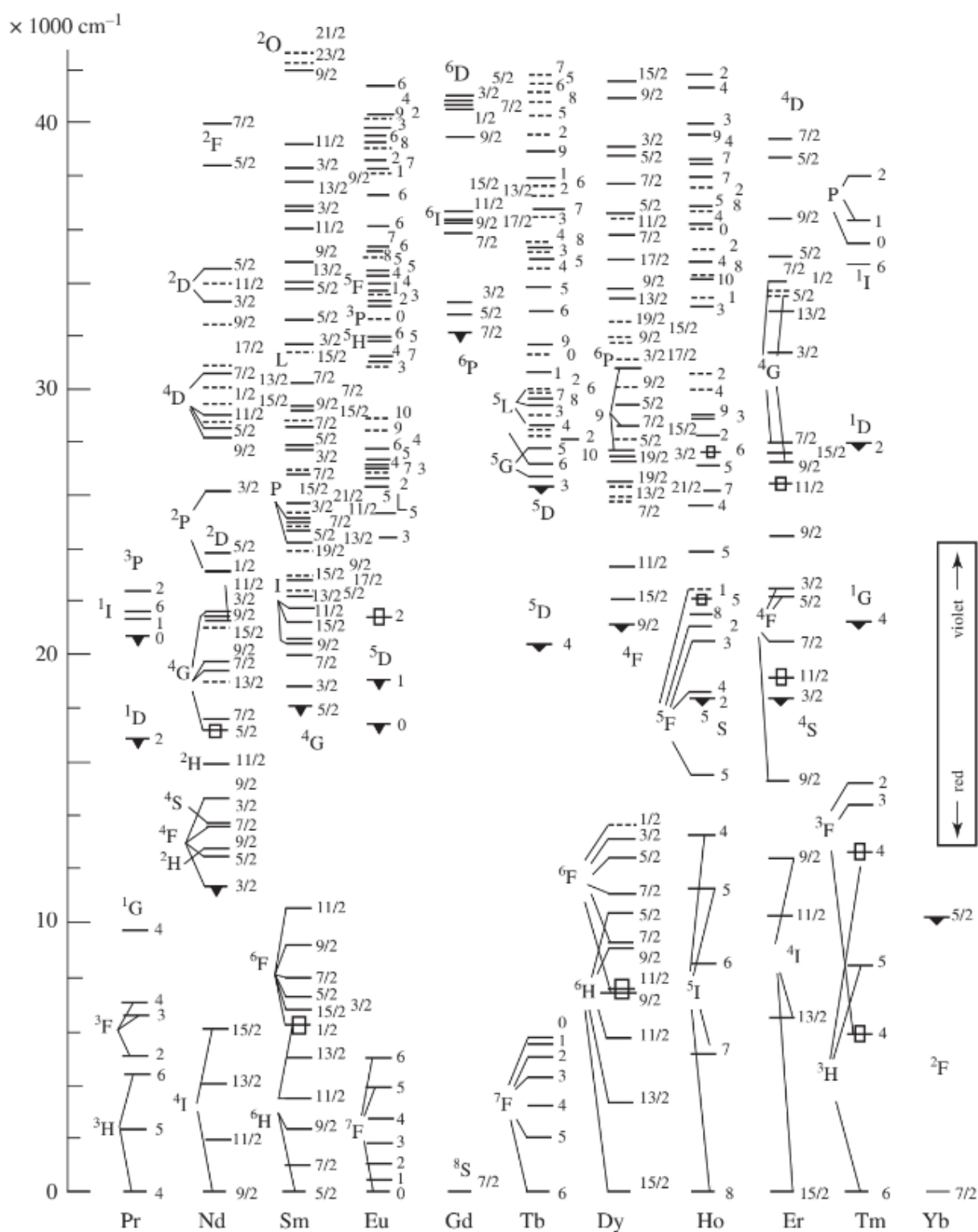


Figura 2.4.2: Níveis de energia de lantanídeos trivalentes, com exceção do Cério e Promécio. Reproduzido de [38].

Esses metais têm dois importantes efeitos, a “contração lantanídea” e o efeito de blindagem.

Ambos os efeitos têm suas origens na distribuição radial da função de onda dos níveis eletrônicos. Outros materiais tendem a adicionar um elétron à camada eletrônica mais externa, porém nos lantanídeos esse elétron é adicionado à camada $4f$, como pode ser visto na Tabela 2.1. A camada $4f$ em átomos neutros é difusa, porém em seu estado trivalente é mais difusa, e parte de sua distribuição não é compartilhada com as camadas $5s$ $5p$, o que permite que somente parte do aumento da carga nuclear seja compensado, ou seja, a constante de blindagem é menor que 1. Portanto, quanto maior sua carga nuclear, maior será a atração com os elétrons das camadas eletrônicas mais externas, diminuindo seu raio quanto maior seu número atômico Z [38], a Figura 2.4.3 demonstra a distribuição radial das camadas em relação ao raio de Bohr (a_0).

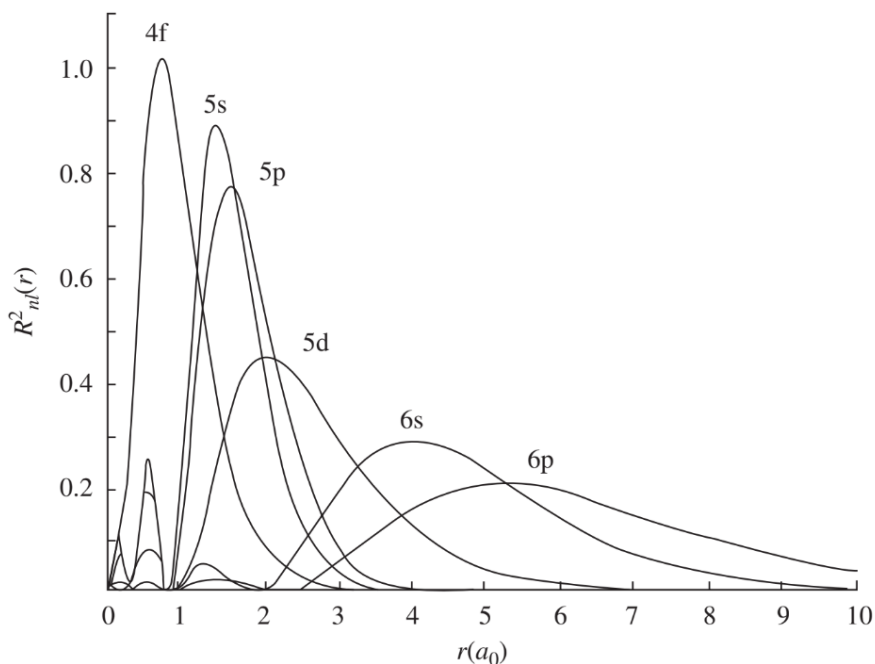


Figura 2.4.3: Distribuição radial das camadas eletrônicas para o Cério. Reproduzido de [38].

O segundo efeito, conhecido como efeito de blindagem, ocorre entre as camadas $4f$ e $5d$ $6s$, pois, como o orbital da camada $4f$ é menor, este é submetido a uma blindagem eletrostática das camadas mais externas, permitindo que, quando aplicados às matrizes, os campos cristalinos não tenham tanta influência nas energias dos níveis da camada $4f$. Por este fato, todas as transições $4f-4f$ são blindadas [41], mesmo sendo transições proibidas pelas regras de seleção. No entanto, pela mistura de paridade com configurações de paridade oposta pelo campo cristalino presente, a transição é permitida ao custo do aumento do tempo de vida das mesmas (de μs a ms) [42].

Aqui será dada uma ênfase nos íons Érbio e Itérbio por serem os metais terras raras utilizados nas amostras a serem investigadas.

Érbio (Er)

O Érbio trivalente (Er^{3+}) é reconhecido como um bom material de amplificação de sinal óptico na região espectral das telecomunicações e fibras ópticas [43] (relativo à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, cuja emissão é de 1550 nm), lasers para uso médico e odontológico, lasers de conversão ascendente para armazenamento de dados e comunicações submarinas ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$: 550 nm) [44]. Uma das vantagens de se trabalhar com Érbio é sua estabilidade na formação do estado de oxidação trivalente, não gerando outros estados bivalentes e/ou tetravalentes em conjunto. Os principais níveis de energia do íon podem ser vistos na Figura 2.4.4, como também algumas transferências de energia que resultam em emissões desde o visível ao infravermelho.

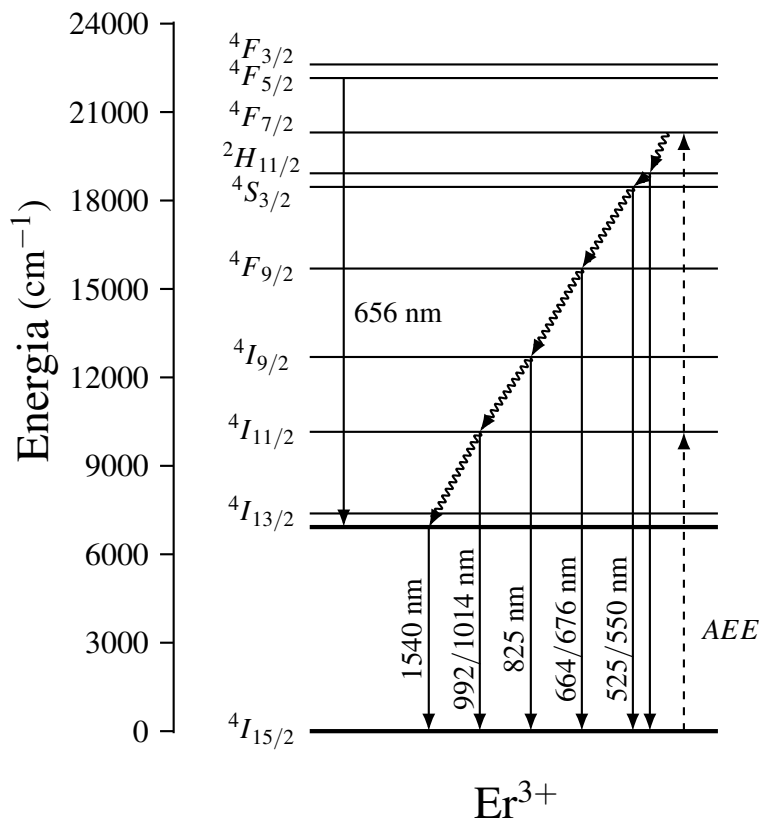


Figura 2.4.4: Níveis de energia do Érbio trivalente, representação de algumas transferências de energia que resultam em emissões do visível ao infravermelho. Adaptado de [44].

A chamada terceira janela óptica, em 1550 nm, foi utilizada pela NTT (*Nippon Telegraph and Telephone*), para construção de fibras ópticas de comunicação à longa distância com mínima perda. O Érbio também é utilizado em pesquisas na área de lasers para remoção de material biológico na região em torno de $3\mu\text{m}$ ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$: 2800 nm), visto que é uma região de alta absorção de moléculas de água, que está presente em tecidos biológicos duros e moles, sem causar danos por calor residual e com precisão cirúrgica [45, 46].

Uma importante característica desse íon é sua reabsorção em 525 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$), nível que tem sua banda de absorção com oscilador de alta força (*strength oscillator*), ou seja, é fortemente reabsorvedor, podendo alterar sua emissão característica em 525 nm. Tal efeito é amplificado pela espessura do material onde o Érbio está inserido [47].

Itérbio (Yb)

O Itérbio tem a possibilidade de se estabilizar nas valências Yb^{2+} e Yb^{3+} , mas as características que são diretamente relacionadas a este trabalho são provenientes do estado trivalente. Em seu estado trivalente, seus níveis de energia são compostos por quatro subníveis "fundamentais" e três excitados, não havendo níveis em energias superiores, de forma geral, seus níveis de energia são distribuídos como na Figura 2.4.5. Geralmente, os três níveis de energia excitados são absorvedores, porém o único que gera as transições de energia radiativas é o de menor valor, estando por volta dos $\sim 10300 \text{ cm}^{-1}$. As transições de energia ocorrem nos comprimentos de onda 980 nm (ressonante), $\sim 1040 \text{ nm}$ e $\sim 1070 \text{ nm}$, em que a primeira permite a reabsorção dessa energia por outros íons vizinhos ao que está emitindo, este efeito é conhecido como *self-trapping* [48].

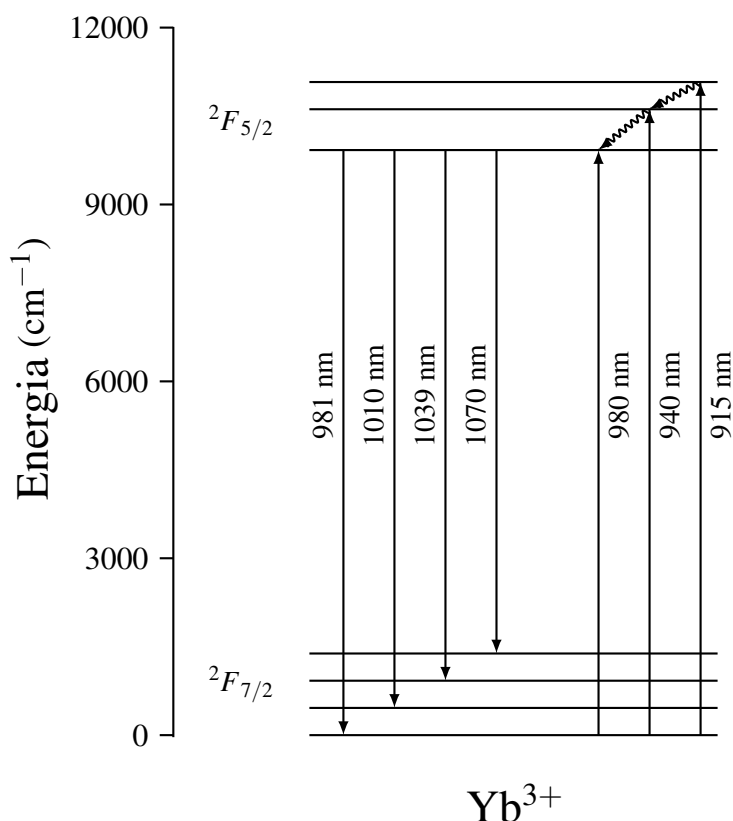


Figura 2.4.5: Níveis de energia do Itérbio trivalente, representação de algumas transições de energia que resultam em emissões no infravermelho.

A simplicidade de seus níveis de energia e seu tempo de vida de ~ 1 ms são vistos como uma vantagem para certas aplicações, como meios ativos para lasers de alta potência [49, 50, 51], logo não permite absorção em estados excitados e aumentando sua eficiência quântica por não ter efeitos de *quenching* usando tais processos [51]. Também é utilizado em resfriamento óptico [52], e tem largura de banda suficiente para gerar pulsos ultra-curtos [53, 54, 55], além de ser um ótimo sensibilizador em processos de conversão ascendente de energia, visto que seus níveis energéticos excitados são compatíveis com outros níveis energéticos de terras raras (por exemplo: Er, Pr, etc.) [51], como pode ser visto na Figura 2.4.2.

Entretanto, é necessário ter atenção à transição ressonante, visto que, devido à sua natureza, existe a possibilidade de reabsorção da emissão luminescente, onde seu tempo de vida e perfil de emissão são alterados de forma substancial [48, 56].

Co-dopagem Er-Yb

A co-dopagem em materiais vítreos é uma forma de ultrapassar algumas limitações, ou melhorar o material quando dopando apenas com o íon de interesse, como: baixa absorção em região específica do espectro, permitir a transferência de energia ascendente, ou mesmo, permitir novas transferências de energia em elementos já conhecidos [57].

Em sua maioria, a co-dopagem com os íons Érbio e Itérbio trivalentes é utilizada o Er^{3+} como o íon aceitador e Yb^{3+} como íon sensibilizador (doador), pois como pode ser visto na Figura 2.4.6, os níveis $^2\text{F}_{5/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$ se sobrepõem, permitindo transferências de energia entre os íons. Essa co-dopagem também é feita pelo fato de que os níveis de energia do Érbio, que são excitados acima de 500 nm, têm baixa absorção, e para se aproveitar das emissões em 525 e 550 nm necessita-se dos mecanismos de *up-conversion*.

Uma das vantagens de se utilizar o Yb^{3+} como íon sensibilizador na maioria dos casos de co-dopagens é sua janela de absorção ser somente no infravermelho e ter alta seção de choque, que, conseqüentemente, aumenta a eficiência quântica do processo de *up-conversion* para emissões no UV-Vis [14].

Em relação aos processos de *up-conversion* presentes nessa co-dopagem, podemos citar alguns, como a AEE (Absorção de Estado Excitado) [15] e a TEU (Transferência de Energia *Up-conversion*) [16], e como possibilidade, a SC (Sensibilização Cooperativa). Os níveis participantes em cada uma das transferências podem ser vistos na Figura 2.4.6. Entretanto, dentro dessas transferências, a TEU para o Érbio seria, teoricamente, a mais eficiente pelo fato de que sua absorção em 980 nm é cerca de cem vezes menor que a do Itérbio.

Neste trabalho será interessante notar a presença de uma transferência radiativa em 650 nm, entre os níveis excitados $^4\text{F}_{5/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ [58].

Entre vários níveis de energia pode ocorrer transferências não-radiativas (decaimento por multi-

fônons), principalmente entre os subníveis do estado excitado do Itérbio $^2F_{7/2}$, e entre os níveis $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ do Érbio.

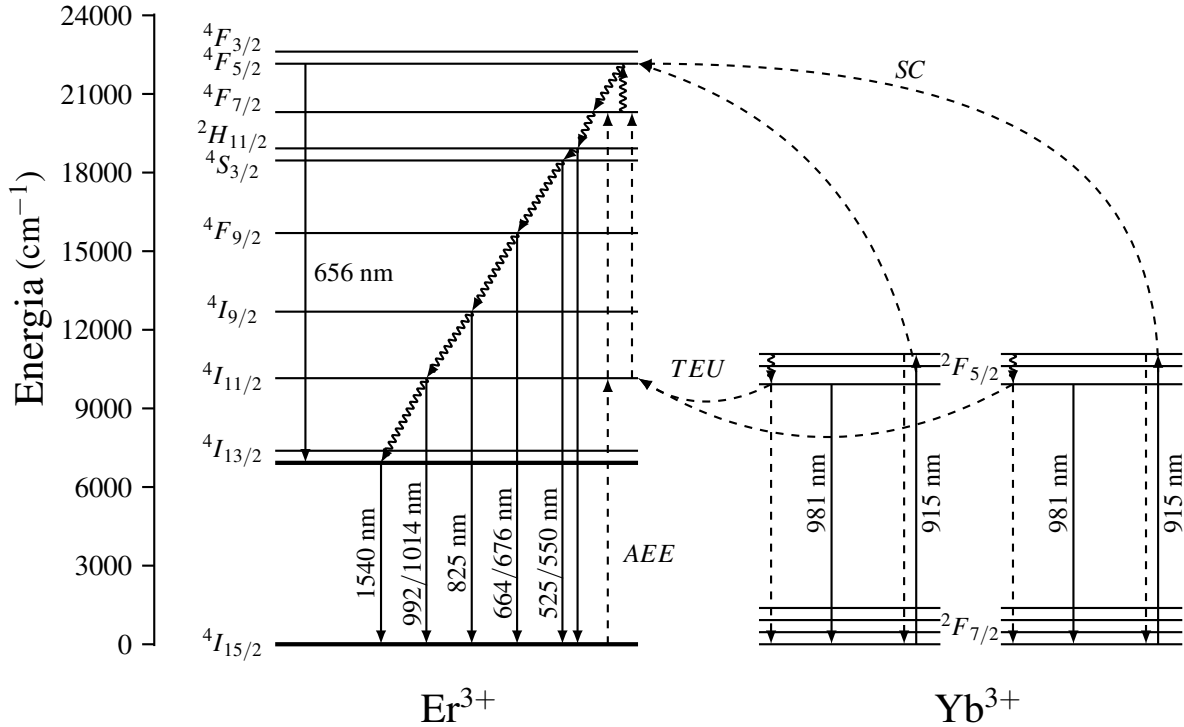


Figura 2.4.6: Níveis de energia do Érbio e Itérbio trivalentes, representação de algumas transferências de energia, em seta tracejada, possibilitadas pela excitação em 915 nm, que resultam em emissões no visível e infravermelho. Em seta sólida representa algumas transições possíveis dos íons. Em seta ondulada são os decaimentos multi-fônons presentes entre os níveis de energia. A escala de energia é relativa aos níveis fundamentais dos íons.

2.5 Termometria Óptica com Metais Terras-Raras

Uma das primeiras utilizações da termometria óptica foi utilizando a técnica de fósforo termografia, técnica espectroscópica não invasiva, baseada na emissão de fósforos, se baseando na intensidade, posição espectral, largura e tempos de decaimento e ascensão, podendo ser utilizada em fluidos biológicos, objetos em alta velocidade e ambientes nos quais há a presença de fortes campos elétricos e magnéticos.

Sua descoberta veio por meio de Neubert em 1937, durante o desenvolvimento da lâmpada fluorescente, quando foi notada a perda da intensidade de luminescência com o incremento da temperatura. Na técnica de fósforo termografia, os corpos eram opticamente projetados em uma tela, e sua temperatura era analisada pela redução da luminescência via radiação infravermelha emitida pelo corpo.

Posteriormente, em 1950 e 1960, houve poucas publicações que avançassem os estudos em

termometria, assim permaneceu até 1990, quando houve algumas publicações que já começaram a apresentar materiais dopados com lantanídeos, todavia, ainda não havia alcançado um patamar que fizesse uma mudança brusca como o de Wang e colaboradores [59], utilizando nanopartículas para termometria luminescente, com metal de transição e um lantanídeo pela técnica de LIR [4].

Depois da utilização com sucesso de nanopartículas para luminescência termométrica por Wang com lantanídeos, a pesquisa na área de (nano)termometria luminescente cresceu abruptamente nos anos entre 2010-2012, com um aumento substancial, e que foi seguido de um aumento exponencial nas publicações e citações em anos seguintes, como pode ser visto na perspectiva feita por Brites e colaboradores em 2023 [22].

Na Figura 2.5.1(a), é possível ver pouquíssimas publicações até o ano de 2005, já a partir de 2012, houve um significativo aumento no número de publicações.

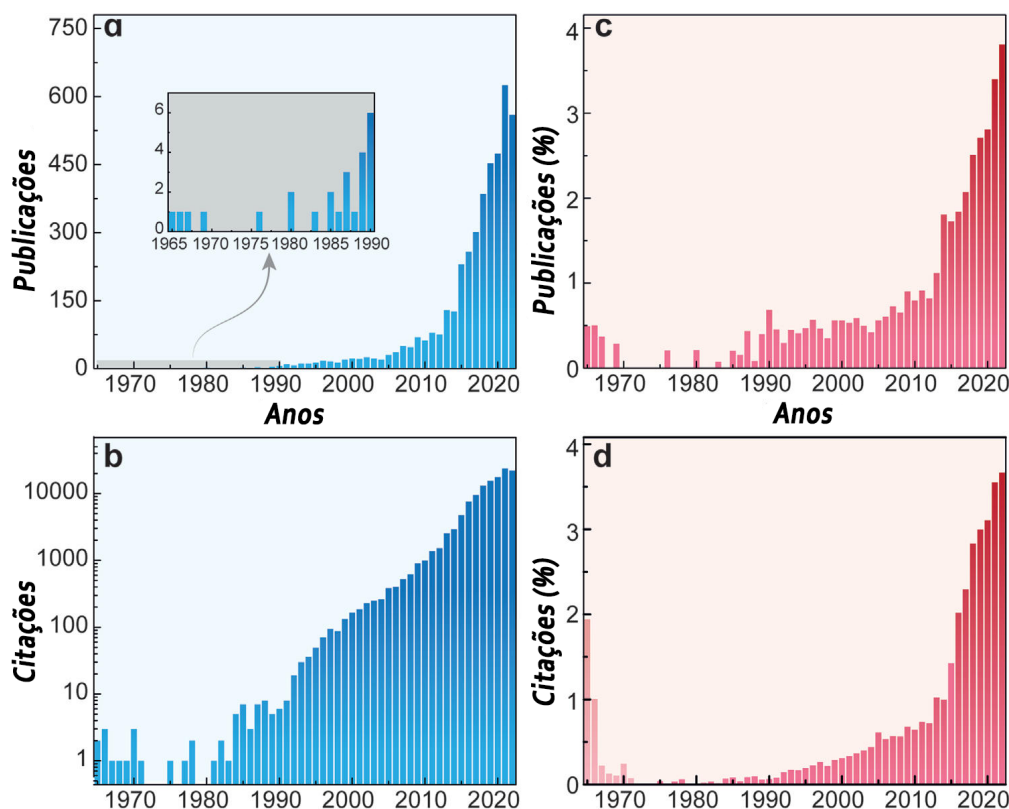


Figura 2.5.1: Análise bibliométrica de (nano)termometria luminescente feita em Janeiro de 2023 usando diversas combinações de palavras-chaves para a área de pesquisa. Modificado de [22].

As pesquisas desde 2012 começaram a mudar sua ênfase, da produção e caracterização geral de novos fósforos, para a consolidação de imageamento térmico, detecção antecipada de tumores e como ferramentas para destrinchar os fenômenos de suas vizinhanças quando inserido em materiais complexos [4]. Outro foco da área, tem sido a consolidação das técnicas, materiais, teorias

fundamentais, procedimentos padrões, aquisição de dados e processamento, e as discussões sobre repetibilidade, reprodutibilidade e confiança dos valores obtidos [22].

No contexto de desenvolvimento de materiais, a caracterização da matriz LSCAS dopada com metais terras raras para utilização como termômetros ópticos ainda está em seu início, visto que não foi encontrado nenhum outro trabalho utilizando a matriz LSCAS, a não ser por Zanuto e colaboradores [9]. Portanto, este trabalho marca um importante passo para continuação da pesquisa das características da matriz vítrea em outras áreas ainda inexploradas, e aperfeiçoamento da técnica nos laboratórios do grupo GEFF.

3 Materiais e Métodos

3.1 Amostras utilizadas

Para este trabalho foram selecionadas amostras sintetizadas em forno a vácuo, com o controle de pressão e temperatura. Foram preparadas amostras de 6 g com material de alta pureza (99,995% de pureza), com a composição em % em massa: $(46,9 - x/2)$ CaO, $(41 - x/2)$ Al₂O₃, 7 SiO₂, 4,1 MgO, 1 Er₂O₃ e x Yb₂O₃, onde $x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e $4,0$. Aqui as amostras serão referenciadas por LSCAS:1Er: x Yb, sendo x os valores de concentração de Yb₂O₃ adicionados ao material, ignorando a primeira casa decimal quando não diretamente necessária a sua apresentação. O procedimento consiste no aquecimento dos óxidos, seguido da elevação da temperatura até aproximadamente 1500 °C, sendo mantida essa temperatura por duas horas. Então, é realizado o choque térmico, realocando o fundido da região em 1500 °C para uma câmara a aproximadamente 500 °C.

As amostras apresentam coloração rosada, com a presença de pequenos cristais (cristalites) em meio ao vidro transparente. Foram cortadas fatias de cada concentração, seguido de polimento óptico para a caracterização.

Para mais detalhes sobre os processos de produção do vidro, novamente é aconselhada a leitura dos trabalhos de Rohling e Sandrini [32, 35].

3.2 Espectroscopia

Transmissão

Para a obtenção dos espectros de coeficiente de absorção, utilizou-se um espectrofotômetro (Shimadzu, UV-3600i Plus), com dois fotossensores, uma fotomultiplicadora de silício para a região espectral de 190 a 800 nm e um sensor de InGaAs para a região entre 800 e 1700 nm, presente no módulo de transmitância do equipamento. As espessuras das amostras estão próximas de 1,5 mm, e foram utilizadas no espectro de transmitância normalizado para a obtenção do espectro de coeficiente de absorção óptico (β) pela Lei de Beer-Lambert, removendo a contribuição de reflectância,

$$I(z) = I_0 e^{-\beta z}, \quad (3.1)$$

em que $I(z)$ é a intensidade luminosa em uma determinada posição z do objeto, I_0 é a intensidade da fonte luminosa antes de interagir com o objeto, β é o coeficiente de absorção óptico (cm⁻¹).

Emissão

Os espectros de luminescência de conversão ascendente e descendente de energia foram obtidos usando arranjo experimental de fotoluminescência montado em nossos laboratórios, sendo apresentado um esquema da montagem na Figura 3.2.1a. Foi utilizado como fonte de excitação um laser de diodo com emissão em 915 nm (Thorlabs, model TCLDM9). O feixe de luz é focado por uma lente de quartzo (L1), e então é refletido por um espelho de alumínio (E1), passando por outra lente de quartzo (L2), a qual focaliza o feixe na pá de um modulador mecânico (*chopper*), assim o feixe modulado segue por uma terceira lente de quartzo (L3) e é incidido sobre a amostra. A luz emitida pela amostra é coletada, colimada e, posteriormente, focalizada por duas lentes de quartzo (L4 e L5), passando por fenda com abertura de 1 mm na entrada do monocromador (Newport, model 77780). Na saída do monocromador são anexados foto-sensores para detecção da emissão em cada comprimento de onda. Aqui foram utilizados uma fotomultiplicadora de silício para a região UV-Vis (Hamamatsu, model R1477) e um sensor de InGaAs para a região NIR (Newport, model 70328NS). O sinal detectado é analisado por um amplificador *lock-in* (Stanford Research System, model SR830), e enviado ao computador que também controla o monocromador.

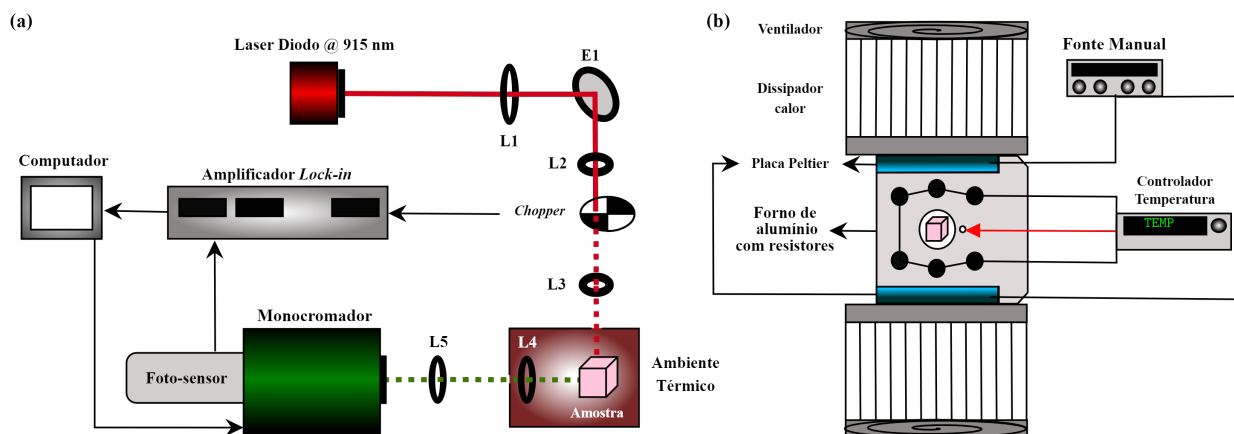


Figura 3.2.1: (a) Esquematização da montagem espectroscópica luminescente utilizada. (b) Esquematização do módulo utilizado para o controle da temperatura da amostra.

Para as medidas de luminescência em função da temperatura, foi usado um porta-amostra com controle de temperatura, consistindo em um bloco de alumínio perfurado com passagens para o laser de excitação e a luz emitida perpendicularmente à incidência dele, uma abertura perto da intersecção para o termômetro (termopar tipo K) e seis resistores inseridos e distribuídos no bloco de alumínio, ambos ligados a um controlador de temperatura (LakeShore, Model 331) com precisão de $\pm 0,01$ °C. Para o resfriamento das amostras foram posicionadas placas *peltier*, uma acima e outra abaixo do bloco de alumínio, como na Figura 3.2.1b, estando ligadas a dissipadores de calor e então a ventoinhas. Todas as superfícies que fazem contato (dissipadores, *peltier*, bloco de alumínio

e termopar) tinham suas áreas de contato devidamente aplicadas com pasta térmica, facilitando a transferência de calor.

Para essas medidas foi construído um ambiente térmico com orifícios para a passagem do laser de excitação e da luz coletada e colimada pela lente (L4) posicionada no interior do ambiente. Para conferência de estabilidade e reprodutibilidade, foram realizadas três ciclos para cada amostra, cada ciclo contendo uma rampa de aquecimento e uma de resfriamento. Para o primeiro ciclo, foram realizadas medidas no intervalo de 10 a 100 °C (283 a 373 K) com passo entre as temperaturas de 5 °C. Para o segundo e terceiro ciclos, foram realizadas medidas no mesmo intervalo de temperatura, mas agora, com o passo de 20 °C, onde a última medida foi realizada na temperatura de 100 °C.

As medidas do espectro luminescente somente eram iniciadas após a temperatura da amostra apresentar uma variação mínima de $\pm 0,2$ °C no controlador de temperatura, com o aguardo de mais um tempo para homogeneização da temperatura no forno de alumínio e, conseqüentemente, na amostra.

A identificação dos ciclos durante o trabalho será feita utilizando o padrão: #U para a rampa de aquecimento ou #D para a rampa de resfriamento, # será o número do ciclo. Ex: 2U - rampa de aquecimento do segundo ciclo; 3D - rampa de resfriamento do terceiro ciclo.

Em alguns gráficos serão utilizados os valores obtidos experimentalmente em determinada temperatura para demonstração de parte da análise, portanto poderão ser encontrados como: 1U - 10C, onde segue a mesma lógica anterior, porém isolando-se somente os valores obtidos enquanto em 10 °C.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo é feita uma apresentação inicial das bandas de absorção observadas para uma amostra LSCAS co-dopadas com Érbio e Itérbio, com a indicação dos referentes níveis de energia relacionados às transições provenientes do nível fundamental, em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Posteriormente, é demonstrado como os espectros de emissão mensurados em diferentes temperaturas (variando de 10 a 100°C) serão divididos em quatro regiões para cada amostra, buscando apontar de maneira mais clara as características de cada região. Além disso, serão apresentados os níveis participantes das transições de interesse para cada região, seus processos relevantes e a facilidade para obtenção dos espectros. Por simplicidade, será feita essa apresentação e descrição das análises e resultados de luminescência variando a temperatura para uma amostra (a amostra LSCAS:1Er:0,5Yb). Para as amostras subsequentes, serão abordados apenas resultados que apresentem uma possível distinção desta primeira amostra, ou algo que mereça algum destaque.

4.1 Espectro de absorção e emissão

O espectro do coeficiente de absorção óptica característico das amostras LSCAS co-dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} é apresentado pela Figura 4.1.1, no caso aqui é apresentado o espectro da amostra LSCAS:1Er:4Yb, onde os níveis de energia são apontados para suas respectivas bandas de absorção [60]. Alguns níveis de energia estão apresentados novamente na Figura 4.1.2, além disso, os valores de energia de cada nível podem ser comparados com o eixo superior da Figura 4.1.1. O método de tratamento e normalização dos dados está descrito na Seção 3.2.

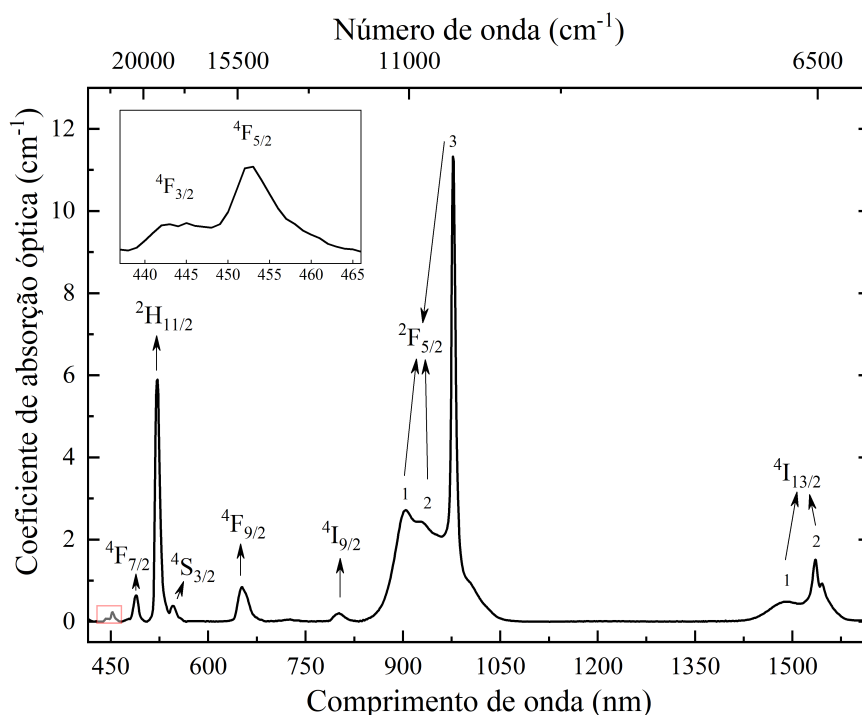


Figura 4.1.1: Coeficiente de absorção óptica (β) em função do comprimento de onda/número de onda da amostra LSCAS:1Er:4Yb, apresentando os níveis de energia com suas bandas correspondentes. Números de 1 à 3 indicando subníveis de bandas para o Itérbio (850 - 1050 nm) e Érbio (~ 1500 nm). *Inset* é uma amplificação da região por volta de 450 nm para melhor visualização.

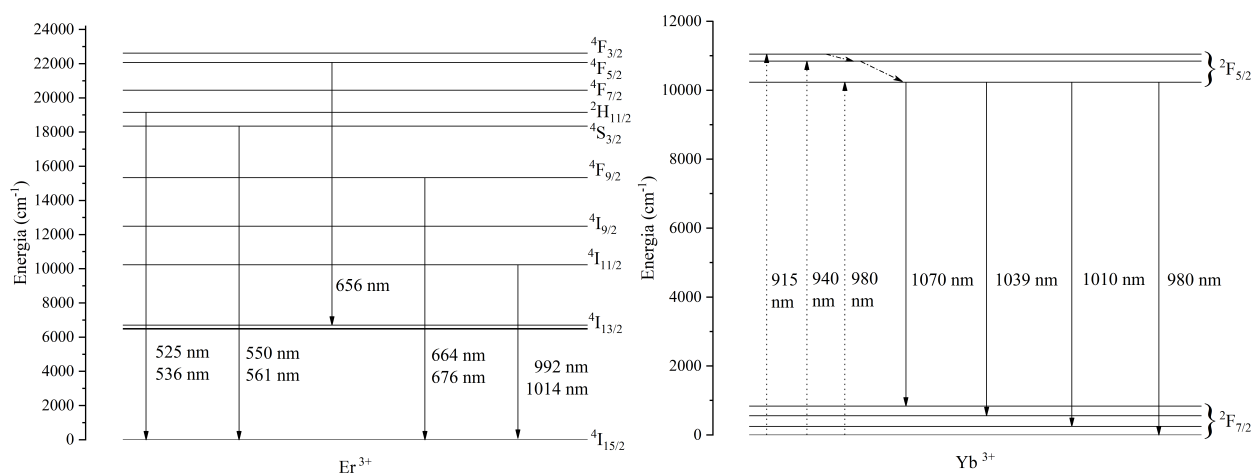


Figura 4.1.2: Níveis de energia do Érbio e Itérbio trivalentes.

A Figura 4.1.3 apresenta o espectro de emissão da amostra de 4% Yb, separado em quatro regiões, as duas primeiras divisões (R1 e R2) foram selecionadas na parte visível do espectro, de 515 a 580 nm e 630 a 715 nm, respectivamente, e as duas últimas regiões (R3 e R4) na parte do infravermelho próximo, de 940 a 1200 nm e 1400 a 1700 nm, respectivamente. As regiões não

apresentadas não apresentaram bandas de emissão. Os espectros das regiões R1 e R2 foram obtidos na mesma medida utilizando a fotomultiplicadora de silício, assim como as regiões R3 e R4 que foram obtidas com o sensor de InGaAs.

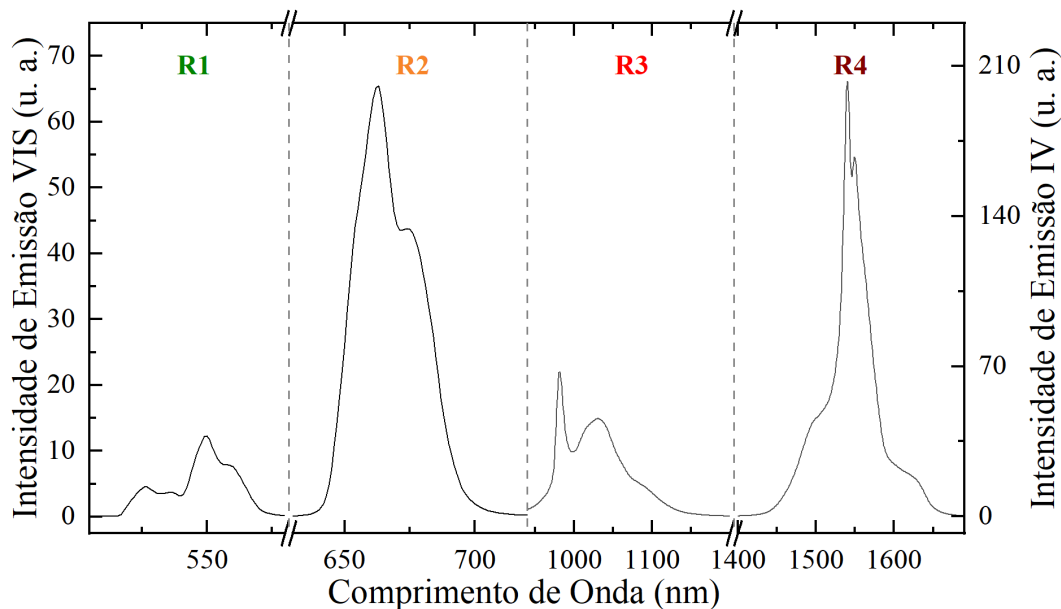


Figura 4.1.3: Espectro das bandas de emissão observadas da amostra LSCAS:1Er:4Yb separando as regiões de análise de R1 a R4.

Uma informação importante quanto aos espectros de emissão dessas amostras é a reabsorção óptica, tanto do Érbio no visível [47], quanto do Itérbio no infravermelho [56]. Para minimizar as contribuições de reabsorção, foram tomadas as seguintes precauções nas medidas: as amostras não foram posicionadas de forma a maximizar a emissão nos seus picos mais proeminentes, mas sim, maximizando a razão entre a intensidade do pico em 980 e 1037 nm no infravermelho e entre as bandas de 525 e 550 nm no visível.

Como demonstrado no trabalho de Stopikowska e colaboradores em 2023 [47], a forte absorção presente no nível $^2H_{11/2}$ (525 + 535 nm) tende a reduzir em até duas vezes sua intensidade de emissão em 525 nm e, consequentemente, em até cinco vezes o valor obtido pelo modelo LIR, impossibilitando o retorno correto da temperatura utilizando essa região, tornando possível somente medidas feitas em amostras finas ou utilizando a técnica de detecção de emissão por reflexão. Dessa maneira, a formação de pequenos cristais espalhadores em meio ao vidro pode se tornar um obstáculo na utilização da matriz como termômetro luminescente. No entanto, como poderá ser notado em todos os espectros de emissão, tanto a emissão na região visível quanto no infravermelho, nenhum aparenta ter diminuições nas bandas de emissão que são reabsorvedoras, demonstrando que a escolha correta da área a ser excitada no vidro possibilitaria a utilização do vidro LSCAS dopado com metais terras raras.

No final da exposição de cada região, será feita uma análise comparativa entre as amostras com diferentes concentrações de Itérbio. Os comparativos em cada região visam trazer argumentos para a escolha de concentração com a melhor resposta termométrica. A comparação não se limita a valores quantitativos, como valor máximo de variação e sensibilidade relativa, mas também à dificuldade de sua obtenção, tratamento e análise dos dados. Os valores obtidos de sensibilidade relativa foram calculados a partir do ajuste exponencial apresentado para cada uma das amostras e regiões, sendo calculados conforme descrito pela Equação (2.7).

Os valores quantitativos de resolução térmica, resolução espacial, reprodutibilidade e repetibilidade não podem ser obtidos devido a limitações da montagem utilizada para determinação dos valores de emissão e temperatura, onde é necessário o constante monitoramento e aquisição da temperatura durante a obtenção do espectro de emissão. No caso da resolução espacial, é necessária a utilização de um microscópio para determinar a área monitorada junto ao espectro obtido ao mesmo tempo. A propagação de erros não representaria o valor efetivo para esses parâmetros de avaliação [22]. Portanto, comentários que se refiram à resolução, tipos de aplicação, etc. serão feitos utilizando as características das diferentes regiões do espectro quanto à facilidade de obtenção de dados.

4.2 Região 1 (R1) - Visível

LSCAS:1%Er:0,5%Yb

Na Figura 4.2.1a, temos o espectro de emissão da primeira região do visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb. Para essas medidas, foram aplicadas uma tensão na fotomultiplicadora de -900 V e uma potência de laser de excitação de 14 mW. Já a Figura 4.2.1b apresenta a emissão normalizada pela intensidade máxima captada em função da temperatura. Este espectro compreende a transição radiativa dos níveis emissores $^2H_{11/2}$ (525 nm) e $^4S_{13/2}$ (550 nm) para o nível fundamental $^4I_{15/2}$.

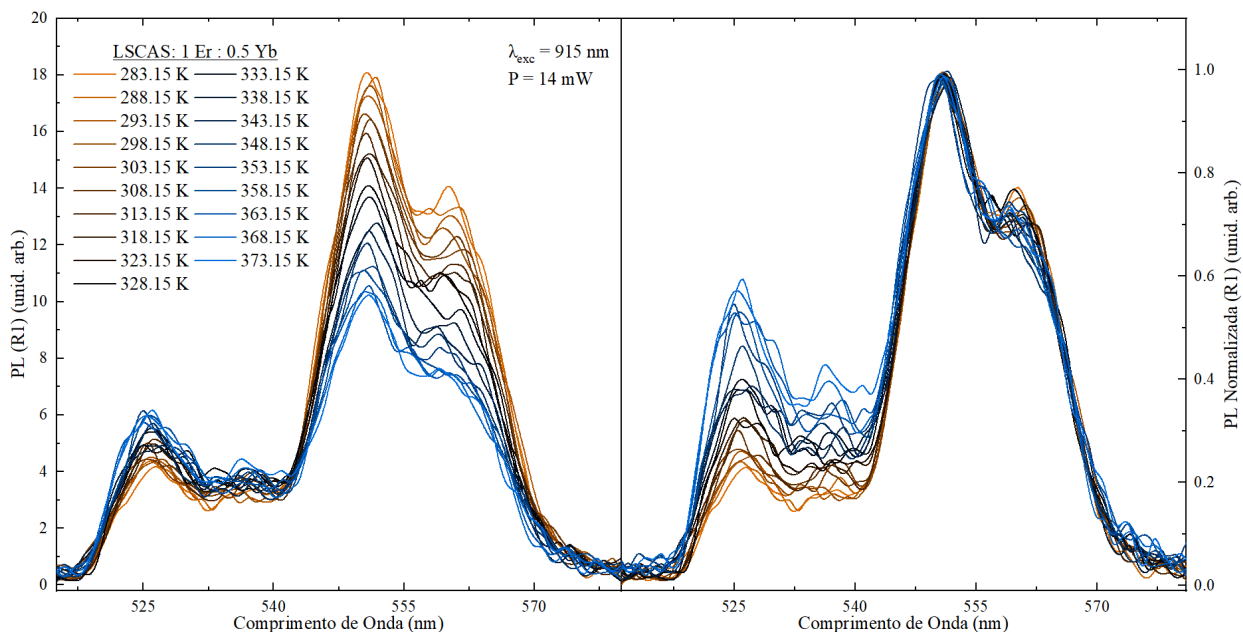


Figura 4.2.1: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima na região R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb para diferentes temperaturas.

É interessante notar que a variação relativa de intensidade de emissão entre os níveis de energia emissores para essa região é bem perceptível mesmo não apresentando uma boa relação sinal-ruído. Como dito anteriormente, as intensidades de emissão obtidas foram utilizando valores de tensão aplicada na fotomultiplicadora próximos de seus limites de trabalho, e também do limite de potência do laser utilizado, em que a introdução de ruído captado era inevitável.

A variação de intensidade luminosa entre essas transições radiativas são contrárias, ou seja, uma emissão aumenta enquanto outra diminui com o aumento/diminuição da temperatura, demonstrando o *temperature quenching* específico ao Érbio nessa região. Isso se dá pelo fato de que o nível fundamental do $\text{Er}^{3+} {}^4\text{I}_{15/2}$ é constituído de subníveis separados por pequenas diferenças de energia, assim, ao fornecermos energia ao sistema (energia térmica), estamos oferecendo energia suficiente para que alguns elétrons que estejam em subníveis de menor energia sejam promovidos aos de maior energia. Esta mudança pode ser o suficiente para que as variações que ocorrem nas transições de energia para os subníveis excitados de maior energia sejam mais favorecidas e de menor energia menos favorecidas. Os subníveis são advindos de diversos mecanismos, como a interação do momento orbital e spins dos elétrons, momento dipolar elétrico com o campo elétrico externo (efeito Stark), entre outros.

Esta interação é especialmente percebida entre os níveis ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{13/2}$, que estão separados por uma diferença de energia menor que 1000 cm^{-1} . Combinado ao valor de fônon da matriz vítrea LSCAS, há a possibilidade de que o íon tome essa energia para si da matriz, e consequentemente aumente a probabilidade de que promova o elétron para o subnível de maior energia.

A Figura 4.2.2 apresenta o espectro de emissão deconvoluído em gaussianas para a região R1, obtendo no total quatro gaussianas denominadas de G1 a G4, com os centros das gaussianas organizados, de menor energia para o de maior energia, respectivamente. A linha tracejada em roxo mostra a reconstrução do espectro pela soma das gaussianas para comparação com o espectro obtido experimentalmente, este apresentado por círculos abertos.

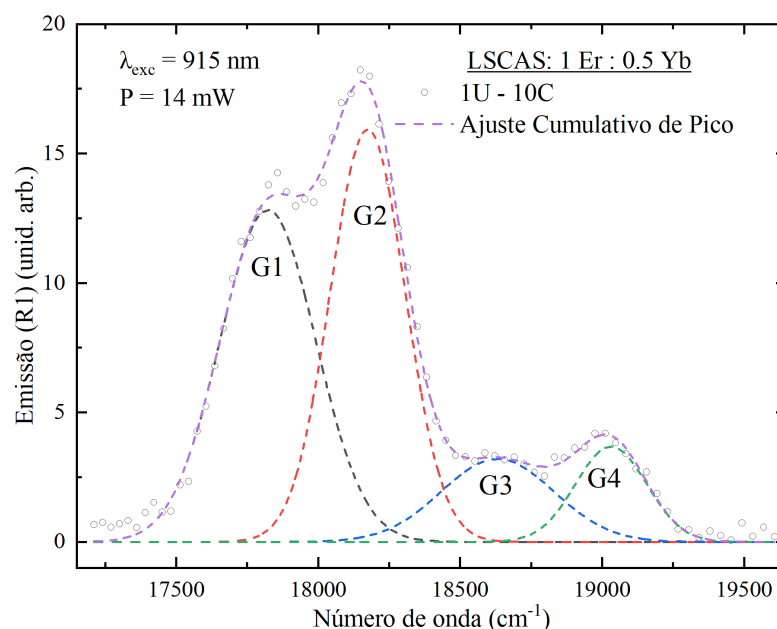


Figura 4.2.2: Deconvolução em gaussianas de R1, nomeadas de G1 a G4, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.

Os valores de centro e largura das gaussianas foram fixados para a análise do valor de área das mesmas, permitindo uma comparação entre os espectros das amostras em diferentes temperaturas e para os ciclos de aquecimento e resfriamento. Nosso interesse aqui é encontrar qual combinação de gaussianas que apresentam a maior variação do valor de LIR e melhor estabilidade, assim, a Figura 4.2.3 apresenta as diferentes curvas LIR obtidas entre as razões das áreas das gaussianas pela temperatura em Kelvin (K). Foram avaliados o valor absoluto de variação da razão (ΔLIR) e sua estabilidade em relação a uma reta.

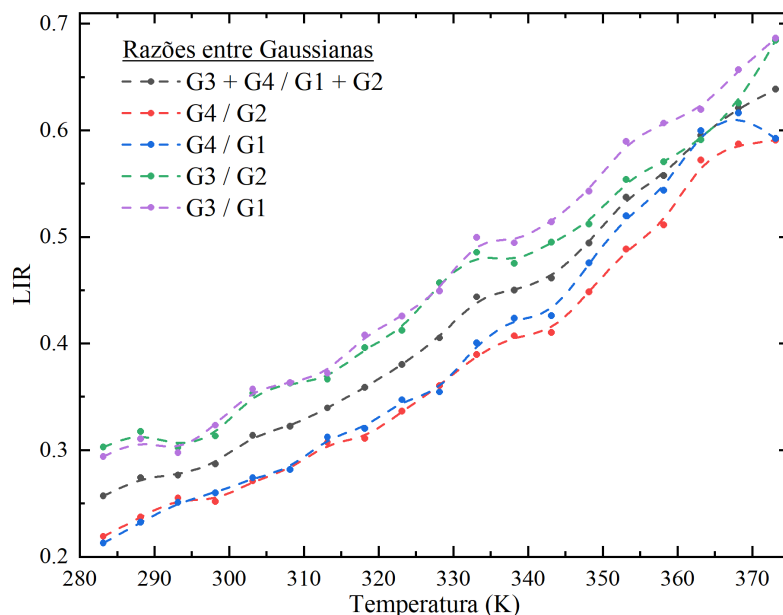


Figura 4.2.3: Comparação entre as diferentes razões possíveis na região R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.

Para a região R1, foram analisadas as razões entre as gaussianas das bandas de maior energia G3 e G4, com as de menor energia G1 e G2. Em vermelho, azul, verde e roxo, temos as razões entre as áreas das gaussianas individualmente. Todas as razões apresentaram quase a mesma variação absoluta, no entanto, a curva em vermelho teve a melhor estabilidade, visto que são gaussianas proeminentes. Como um teste, em um primeiro momento, foi realizada uma razão ponderada com todas as gaussianas ($G3+G4/G1+G2$), seu resultado pode ser visto pela curva em preto. A variação absoluta e sua estabilidade são equiparáveis, se não, melhores que a razão das gaussianas G4 e G2 (curva em vermelho). Portanto, foi escolhida para a análise de todos os espectros obtidos também para as outras amostras.

Os valores de razão ($G3+G4/G1+G2$) para os diferentes ciclos de aquecimento e resfriamento estão apresentados na Figura 4.2.4. Em sua parte principal, observa-se a evolução dos valores discretizados por símbolos, e sua variância percentual sendo a área hachurada em cinza de (aproximadamente 5%). Como descrito na Seção 3.2, os ciclos 2 e 3 (circunferência vermelha e triângulo azul) são medidas realizadas para determinar a repetibilidade dos resultados, enquanto o primeiro ciclo (quadrados pretos) visa capturar a diferença da intensidade de emissão em uma variação de temperatura menor.

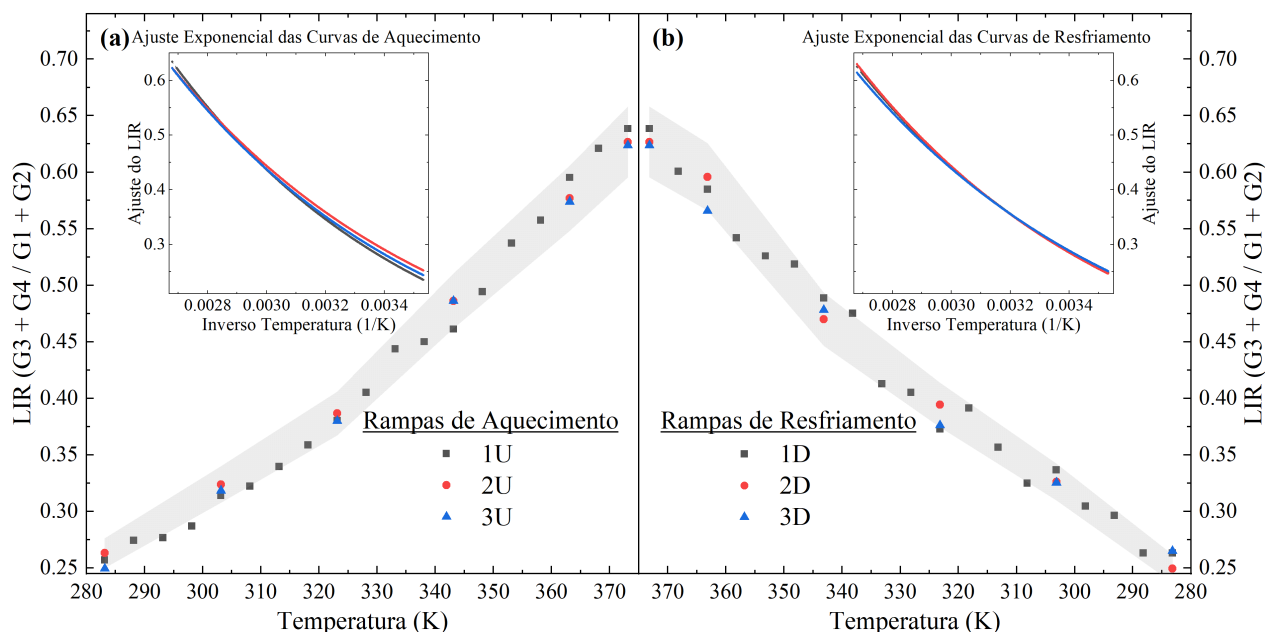


Figura 4.2.4: Valor de LIR na região R1 da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb em função da temperatura. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,986 e desvio padrão percentual entre os ciclos de 2,5% encontrada em 10 °C.

Ainda na Figura 4.2.4, os *insets* apresentam curvas obtidas por ajustes exponenciais de cada ciclo utilizando a eq. (2.4), as curvas representando os ajustes exponenciais para cada ciclo são próximas, indicando boa repetibilidade do processo, porém ainda assim indicam que houve diferenças entre as medidas obtidas. Uma possível causa seria a baixa intensidade luminosa detectada no experimento, como visto na Figura 4.2.1, ocasionando uma menor precisão para os valores ajustados das gaussianas.

LSCAS:1%Er:1%Yb

Na Figura 4.2.5 são apresentados os espectros de emissão e emissão normalizada pela máxima intensidade da amostra LSCAS:1Er:1Yb, com variação da temperatura. Medidas obtidas utilizando um laser de excitação em 915 nm com 12 mW de potência. Para a detecção da emissão em R1 foi utilizada a fotomultiplicadora de silício com tensão aplicada de -800 V. Como relatado na seção anterior, temos ainda nítido ruído no sinal experimental, no entanto, com uma razão sinal-ruído melhor. Porém, com o mesmo problema de baixa intensidade, mesmo utilizando tanto o laser quanto o sensor próximos de suas capacidades máximas.

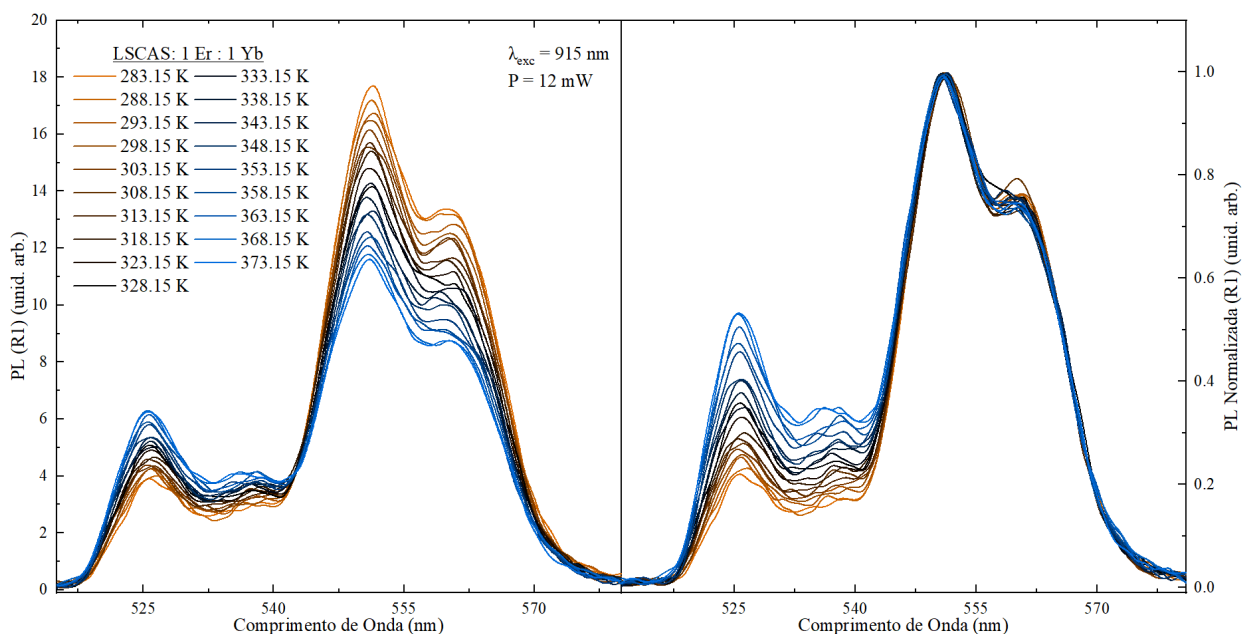


Figura 4.2.5: Espectros de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb para diferentes temperaturas.

A Figura 4.2.6 apresenta a deconvolução do espectro de emissão em quatro gaussianas. Para essa amostra, por apresentar medidas menos ruidosas, os ajustes foram mais satisfatórios quando comparados com os ajustes das medidas da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.

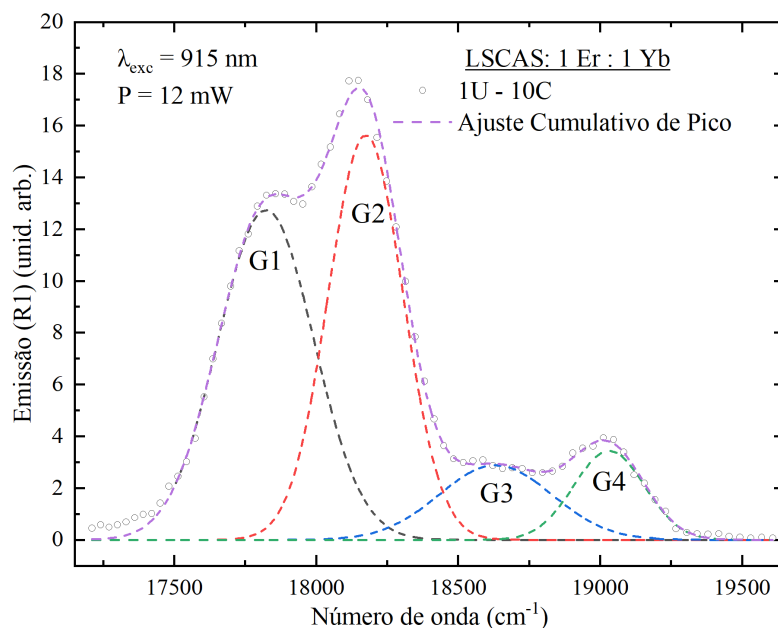


Figura 4.2.6: Deconvolução em gaussianas em R1, nomeadas de G1 a G4, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb.

Também são apresentados os valores de LIR entre as diferentes combinações de gaussianas pela temperatura, na Figura 4.2.7. Além das razões individuais entre as áreas de cada gaussiana, foi feita a razão entre as somas das gaussianas que apresentaram uma diminuição da emissão e as que se mantiveram constantes quando normalizadas, ou seja $(G3+G4)/(G1+G2)$, esta apresentando a menor variância e com a mesma taxa de LIR que as outras combinações.

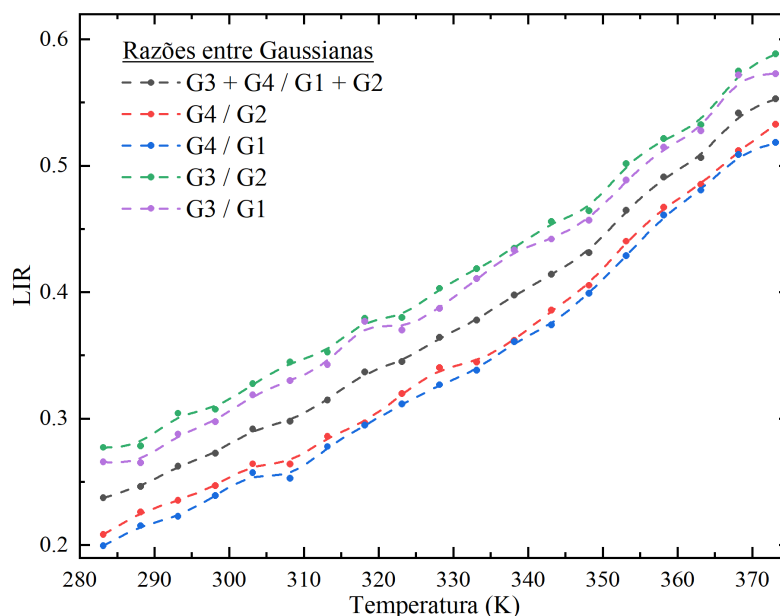


Figura 4.2.7: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R1 do espectro visível da amostra LS-CAS:1Er:1Yb.

Na Figura 4.2.8, diferentemente da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb, é notável a maior consistência dos valores discretos de LIR pela temperatura entre os ciclos, mostrando uma variância percentual de 3%, sendo que os ajustes exponenciais apresentam diferenças mínimas, mostrado no *inset*.

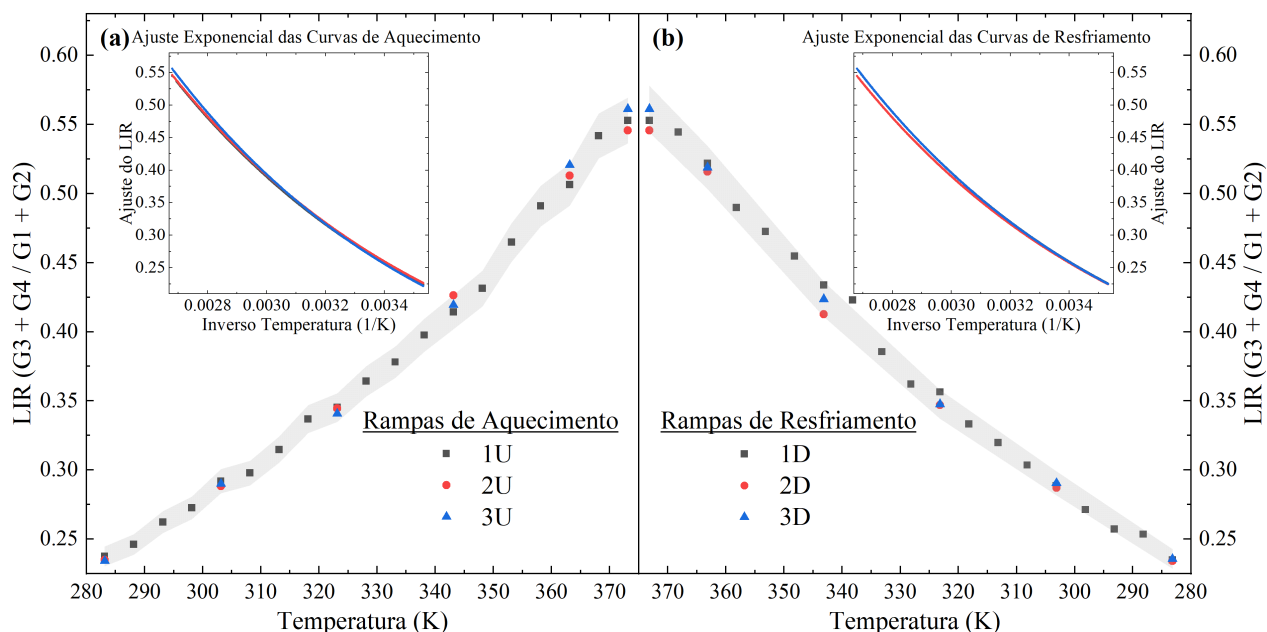


Figura 4.2.8: Valor de LIR em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,992 e desvio padrão entre os ciclos de 1,2% encontrada em 100 °C.

LSCAS:1%Er:2%Yb

O espectro apresentado na Figura 4.2.9 de emissão e emissão normalizada apresenta um sinal-ruído que pode ser comparado com o espectro de emissão da amostra com 1% de Yb, no entanto, utilizando um valor de tensão aplicada à fotomultiplicadora de -700 V e utilizando uma potência de 12 mW no laser de excitação. Mesmo com parâmetros de equipamentos menores, é possível notar a maior intensidade luminescente do espectro no geral. Essa luminescência ascendente agora é perceptível à olho nu, tendo uma cor esverdeada, com tendência ao amarelo.

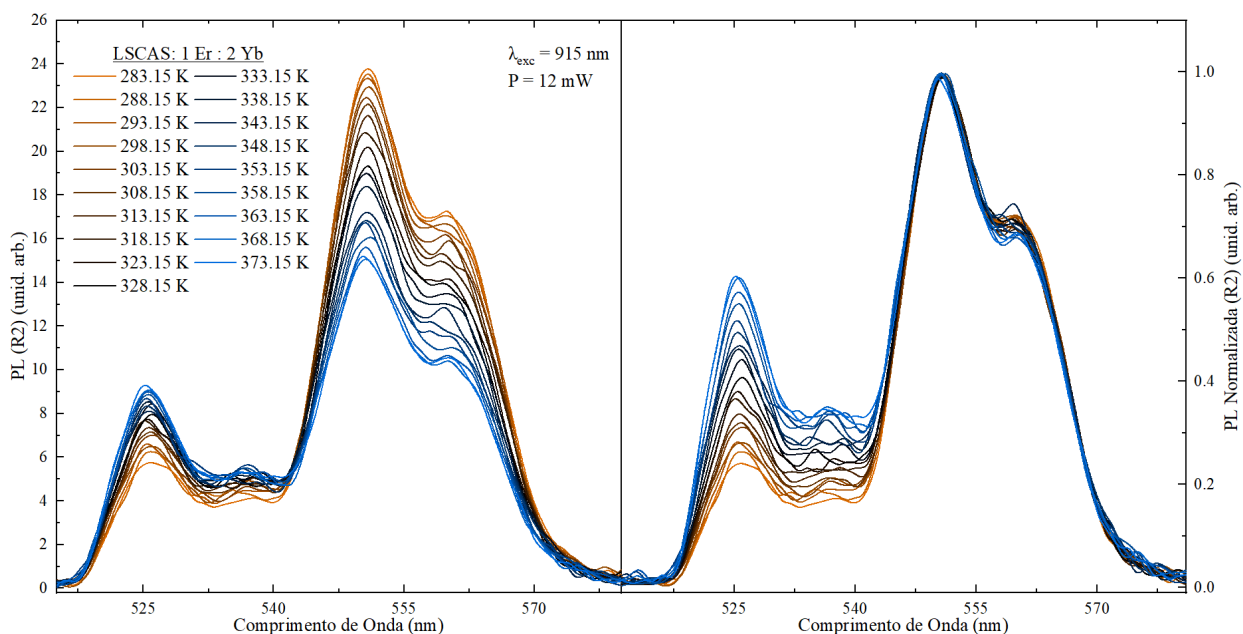


Figura 4.2.9: Espectro de emissão e emissão normalizada em R1 do espectro visível da amostra LS-CAS:1Er:2Yb para diferentes temperaturas.

A respeito do ajuste gaussiano feito no espectro de emissão apresentado na Figura 4.2.10, é importante ressaltar a utilização dos valores obtidos no primeiro aquecimento do material, feito no início das medidas. Novamente, são encontradas quatro gaussianas com seu ajuste cumulativo razoável.

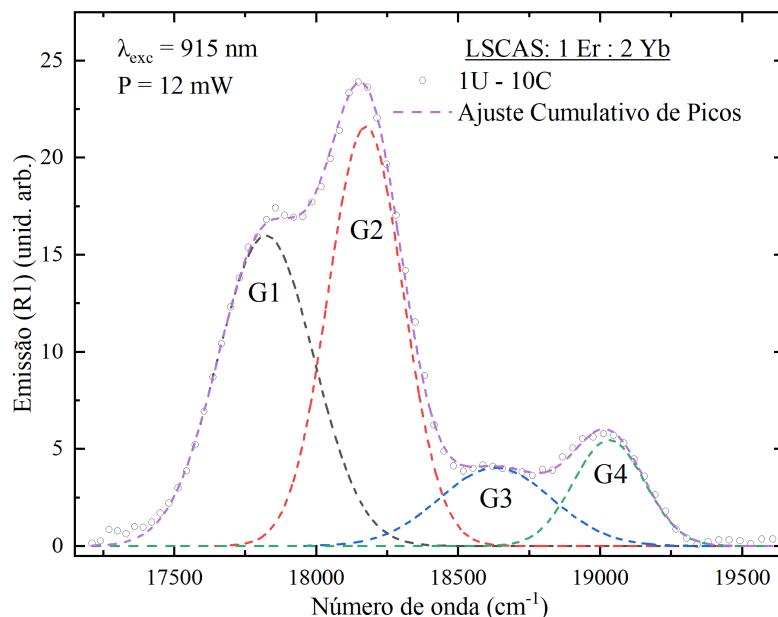


Figura 4.2.10: Deconvolução em gaussianas em R1, nomeadas de G1 a G4, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb.

Diferentemente das comparações feitas entre as razões das áreas das gaussianas dessa região do espectro para as amostras com 0,5% e 1% de Itérbio, na Figura 4.2.11 é possível notar a aproximação dos valores das diferentes razões entre as áreas das gaussianas. Essa aproximação das curvas indica que a taxa de variação dos pares G1 e G2 e também G3 e G4 são muito próximas, somente perceptível em espectros com menor razão de sinal-ruído e maior intensidade de luminescência geral.

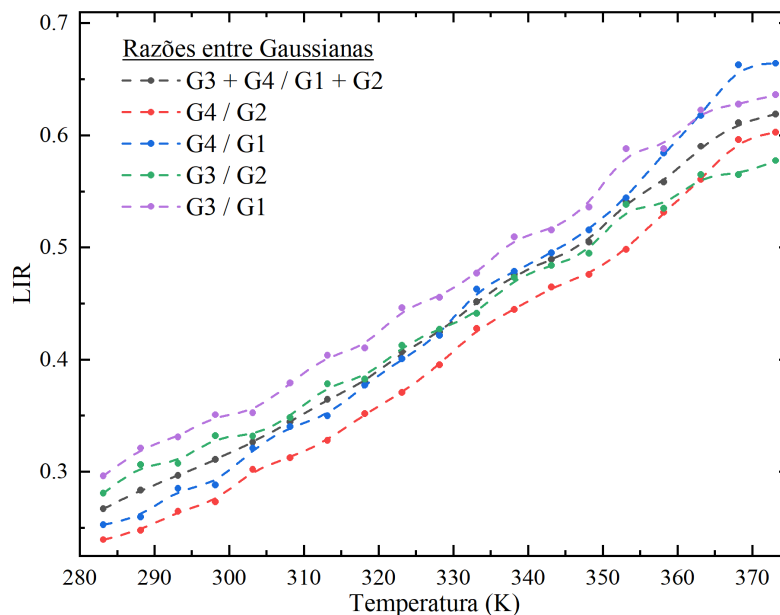


Figura 4.2.11: Comparação entre as diferentes razões possíveis na região R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb.

Na Figura 4.2.12 é notável a diferença dos valores da razão entre as somas de gaussianas da primeira rampa de aquecimento em comparação às outras. Infelizmente, este comportamento só foi notado após o término das medidas, sendo no momento das análises, visto que durante as medidas do espectro não houve nada que chamasse a atenção para essa diferença. Esta variação afetou apenas a primeira rampa de aquecimento, na qual o fotosensor ficou saturado, visto que durante a primeira rampa de resfriamento, devido a um incidente, foi necessário o reinício da rampa de resfriamento, permitindo que a fotomultiplicadora retornasse às suas condições de utilização.

A variação percentual das rampas de aquecimento foi de aproximadamente 7,5%, enquanto as de resfriamento foram de apenas 2%. Os ajustes exponenciais demonstram uma excelente repetibilidade, a menos da primeira rampa de aquecimento.

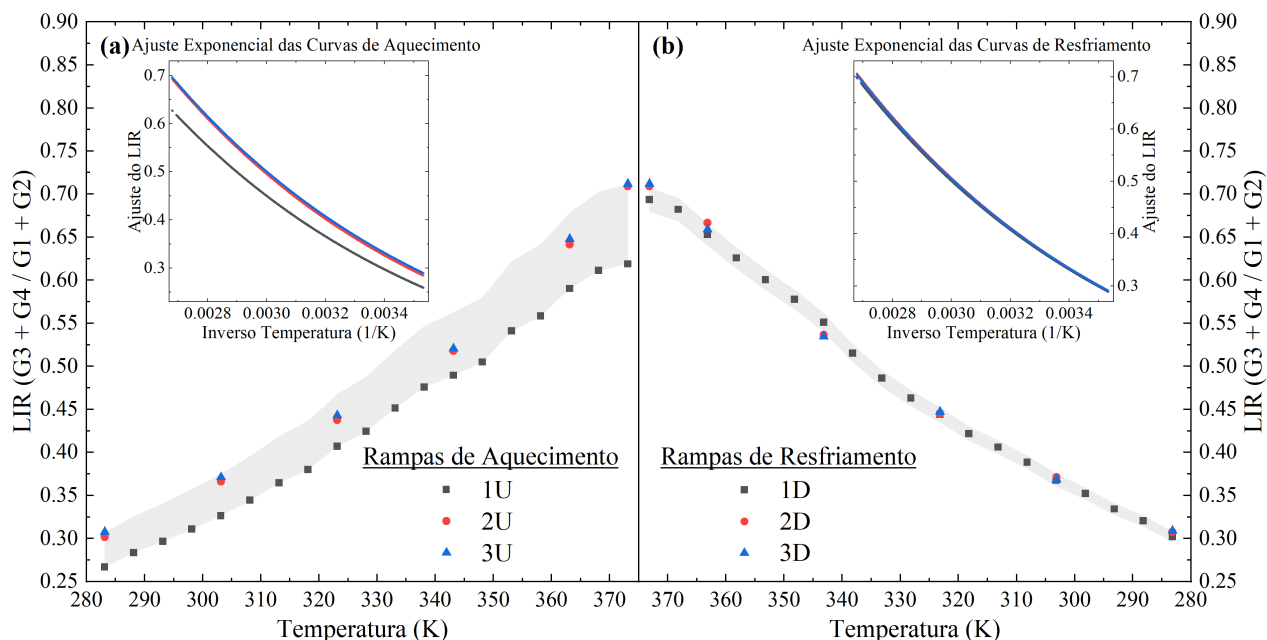


Figura 4.2.12: Valor de LIR em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,989 e desvio padrão entre os ciclos de 4,7% encontrada em 100 °C ou no começo da curva do inverso da temperatura. Ignorando a curva que houve saturação do sensor, o desvio padrão dos ciclos decai para 1,0%.

LSCAS:1%Er:3%Yb

A Figura 4.4.13 apresenta os espectros de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em 551 nm, onde no primeiro espectro é notável o aumento em intensidade do sinal, com o equipamento mantendo os mesmos parâmetros da amostra com concentração de 2% de Yb, tensão aplicada na fotomultiplicadora de -700 V e laser de excitação com potência de 12 mW. Em comparação com a amostra anterior, há um aumento na razão sinal-ruído visualmente, resultando em melhor separação entre as curvas de diferentes temperaturas, além do aumento da emissão vista a olho nu e aproximando-se do amarelo/laranja.

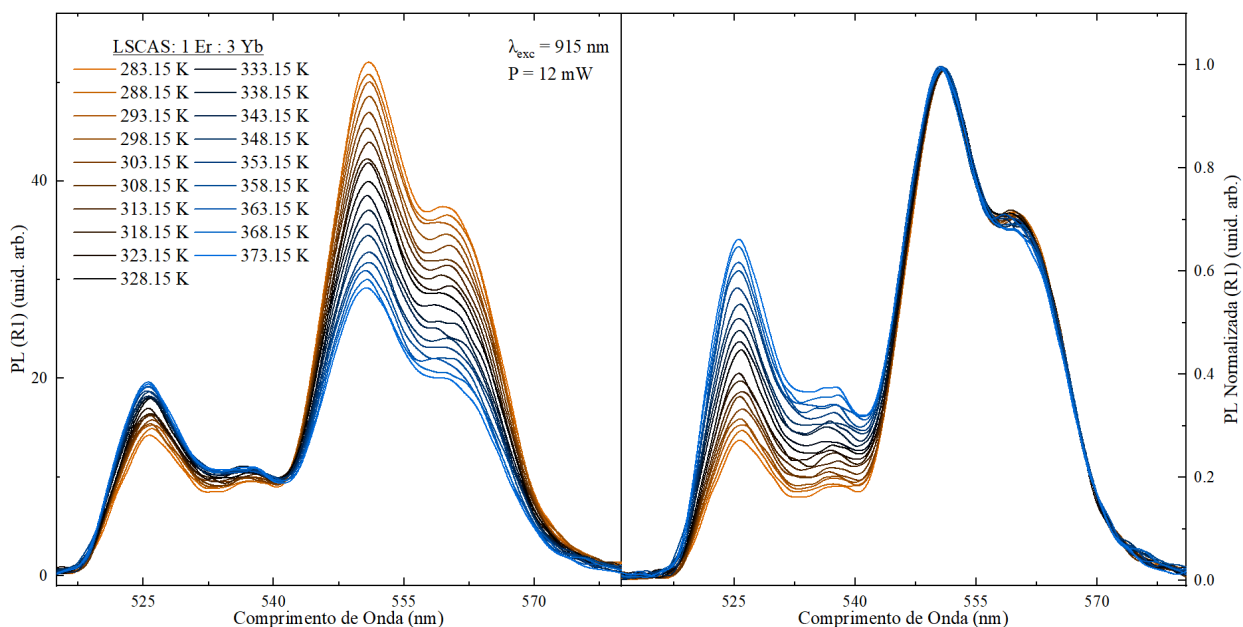


Figura 4.2.13: Espectro de emissão e emissão normalizada em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb para diferentes temperaturas.

O espectro de emissão com o ajuste gaussiano na Figura 4.2.14 apresenta o mesmo número e configuração das gaussianas que as demais amostras, não apresentando melhora visual do ajuste aos dados.

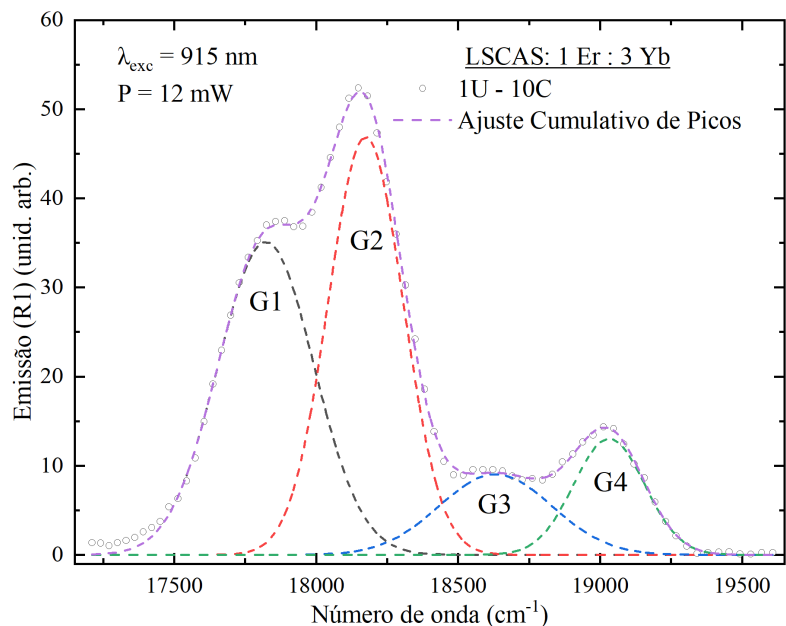


Figura 4.2.14: Deconvolução em gaussianas em R1, nomeadas de G1 a G4, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb.

Novamente é possível notar que na Figura 4.2.15 temos uma aproximação ainda maior entre

as diferentes razões das áreas das gaussianas, podendo ser novamente atribuído ao aumento da intensidade do sinal obtido.

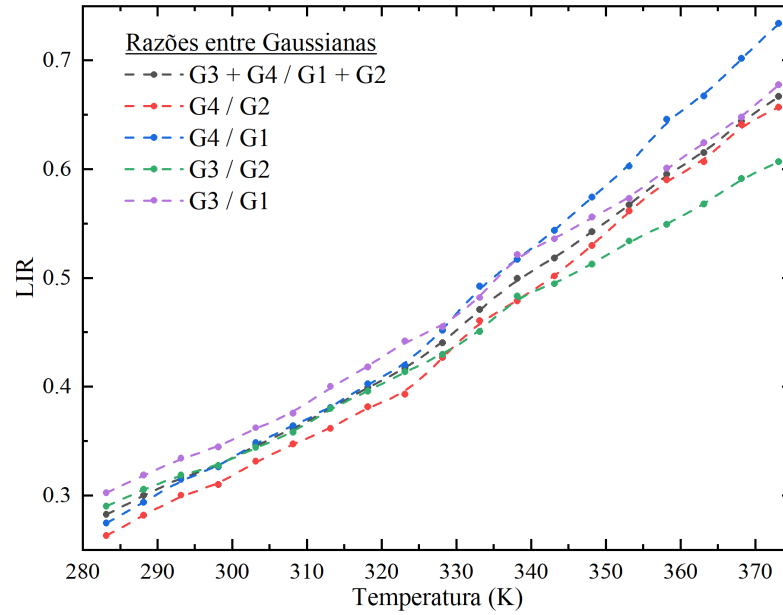


Figura 4.2.15: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb.

Portanto, os valores discretos e ajustados exponencialmente pelo inverso da temperatura, presentes na Figura 4.2.16, apresentam ótimos resultados quanto à repetibilidade visual das medidas, tendo apenas uma variância de 3%.

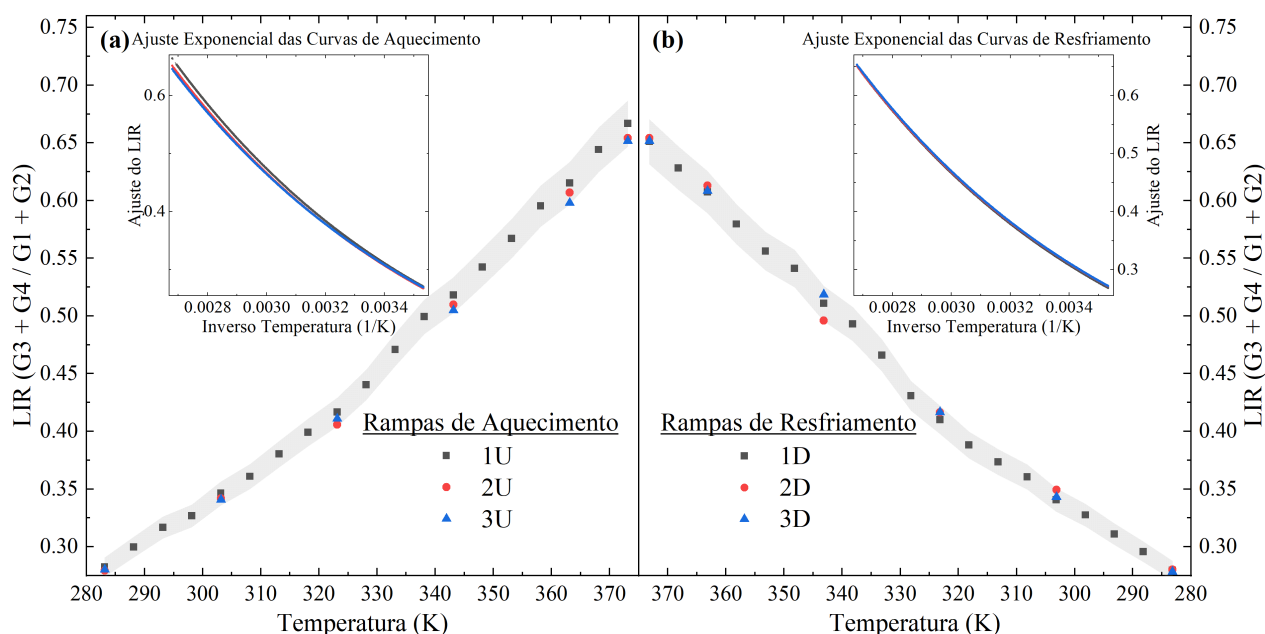


Figura 4.2.16: Valor de LIR em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,995 e desvio padrão entre os ciclos de 1,0% encontrada em 100 °C.

LSCAS:1%Er:4%Yb

Apresentado na Figura 4.2.17, temos os espectros de emissão e emissão normalizada para diferentes temperaturas, com a melhor relação sinal-ruído dentre as amostras. Mesmo com valores relativamente baixos de intensidade, temos que de todas as amostras, foi a que mais visivelmente emitiu, tendo uma coloração tendendo para o laranja. A fotomultiplicadora necessitou de apenas -500 V de tensão aplicada, com o laser de excitação em 12 mW de potência, sendo a amostra com a maior facilidade de se medir de todas.

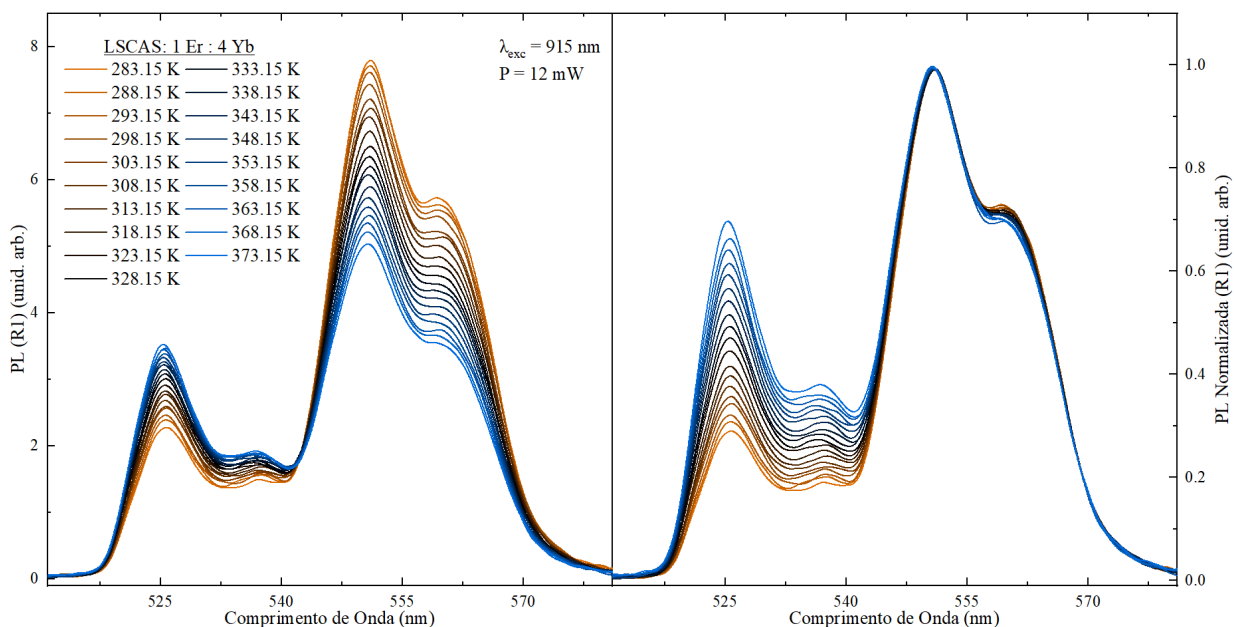


Figura 4.2.17: Espectro de emissão e emissão normalizada em R1 do espectro visível da amostra LS-CAS:1Er:4Yb para diferentes temperaturas.

O espectro de emissão utilizado para o ajuste de gaussianas para a amostra com 4% de Yb na Figura 4.2.18 não apresenta nenhuma diferença notável.

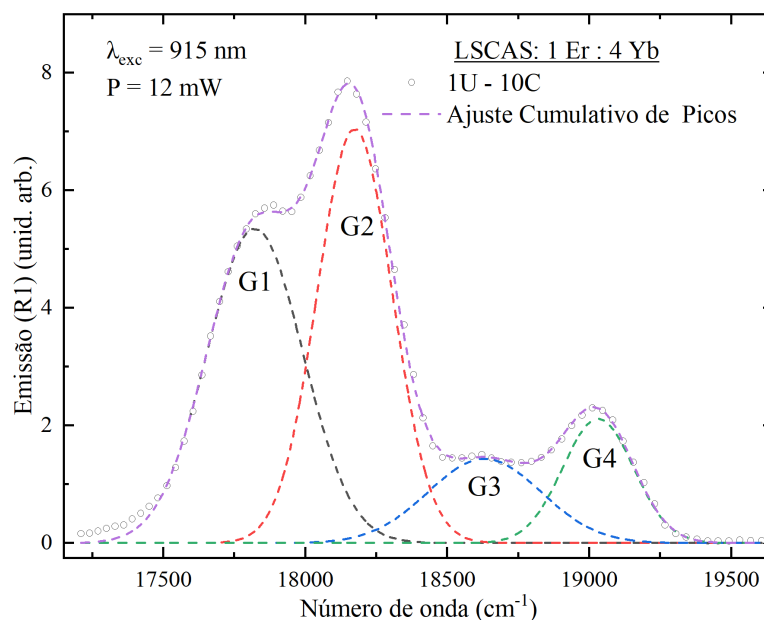


Figura 4.2.18: Deconvolução em gaussianas em R1, nomeadas de G1 a G4, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb.

É notável na Figura 4.2.19 o comportamento das razões das áreas entre os pares de gaussianas

G4 e G2, G3 e G1, e G3 + G4 e G1 + G2. Os valores tendem a seguir próximos em valores baixos de temperatura, enquanto para valores altos, todas se aproximam ainda mais antes de se separarem levemente na temperatura máxima da faixa. E as outras razões apresentam uma divergência do valor de LIR em relação às citadas anteriormente, quanto maior a temperatura.

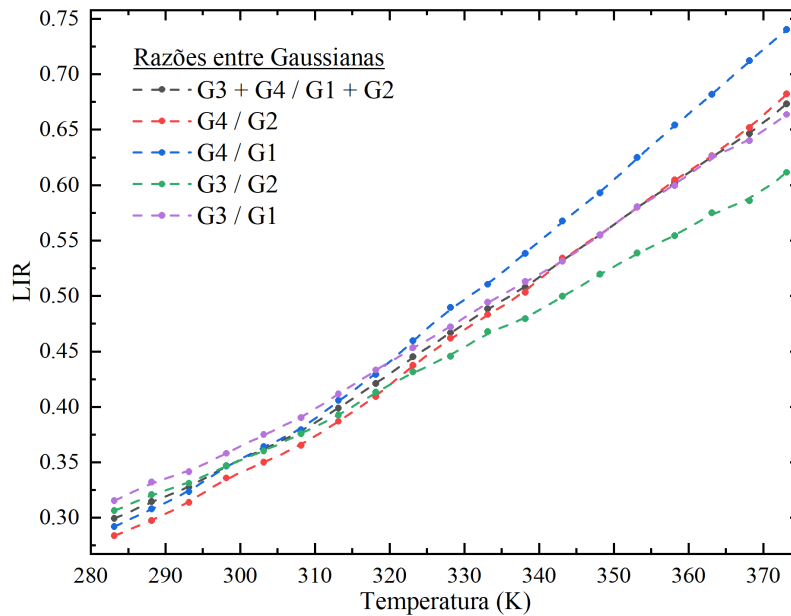


Figura 4.2.19: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb.

A Figura 4.2.17 apresenta os valores discretos de LIR pela temperatura para a razão da soma de gaussianas para a amostra com 4% de Yb com variância percentual de 5%, enquanto os *insets* apresentam os ajustes exponenciais realizados sobre estes dados pelo inverso da temperatura. Ambos apresentam bons resultados, com valores próximos e os ajustes quase não apresentando diferenças.

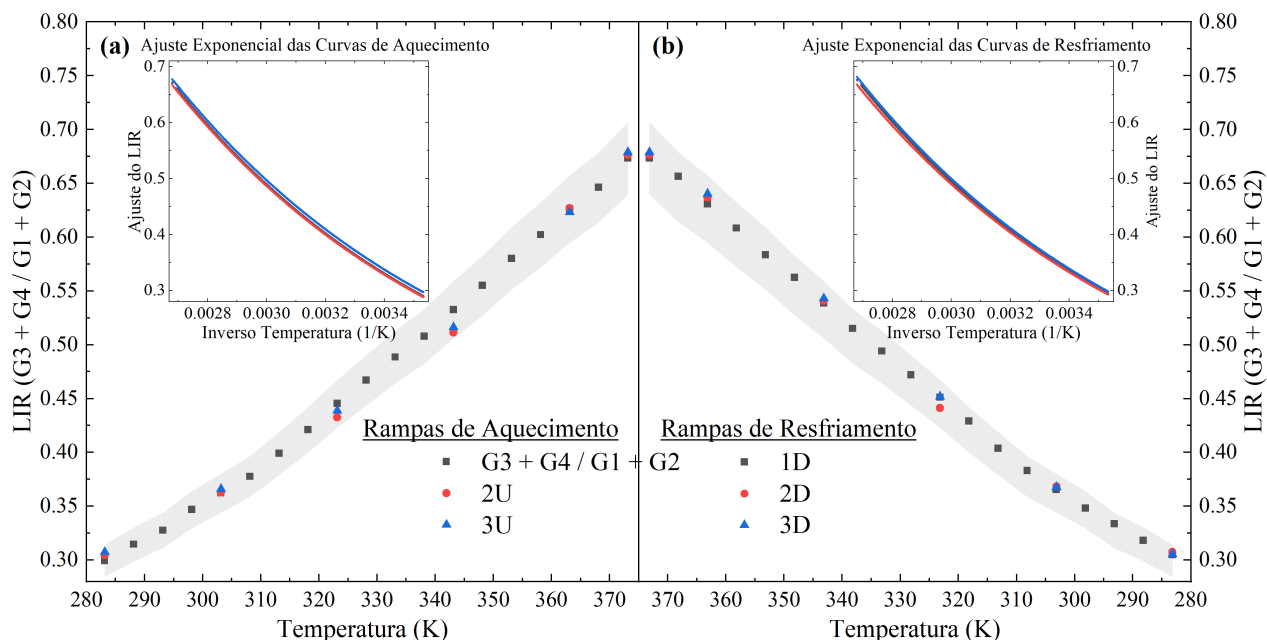


Figura 4.2.20: Valor de LIR em R1 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,992 e desvio padrão entre os ciclos de 1,3% encontrada em 10 °C.

Comparativo R1

A Figura 4.2.21 apresenta os ajustes com maior variação total de todos os ciclos para cada amostra para R1. Vemos que as diferentes concentrações de LSCAS:1Er:xYb, apresentam inclinações de curva diferentes, e consequentemente, variação total de razão de intensidade diferente.

A variação total (ΔLIR), entre 10 °C a 100 °C, somente indica a presença da dependência térmica da razão das bandas analisadas. O LIR tem um limite superior e inferior, já que, se uma das bandas tem sua intensidade reduzida e outra aumentada, os limites serão quando uma das bandas alcançarem o limiar onde não possam mais ser detectadas com precisão.

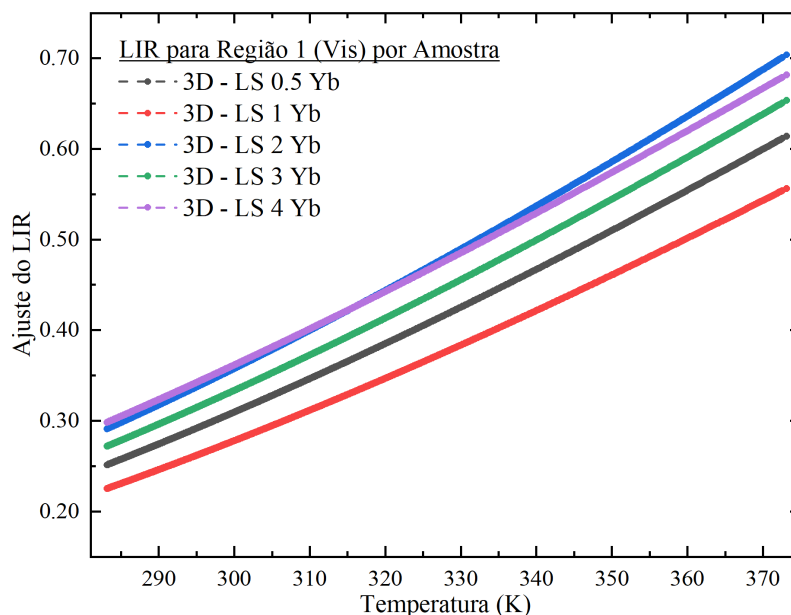


Figura 4.2.21: Comparação da razão de intensidade luminosa pela temperatura em R1 variando a concentração de Yb.

Assim, como parte da análise entre as concentrações, a variação do valor de LIR será colocada como um ponto a ser levado em consideração, porém não é relevante o suficiente para determinar qualidade termométrica.

Como pode ser visto em Figura 4.2.22, temos que a sensibilidade relativa do material LS-CAS:1Er:xYb calculada na região R1, decresce com o aumento da temperatura, seu valor de aproximadamente 1,5% a 1,25% K^{-1} em 10 °C (283,15 K), e seu valor em 100 °C (373,15 K) de 0,85% a 0,7% K^{-1} . Os valores encontrados aqui são, mesmo que ligeiramente, superiores aos já obtidos por outros materiais com os mesmos dopantes e na mesma região espectral, como para o cristal CSS que apresentou valor de 1,34% K^{-1} [61], o cristal $Gd_2(WO_4)_3$ demonstra o valor de 1,18% K^{-1} [62], cristal Sc_2O_3 possui o valor de 1,12% K^{-1} [63], cristal Gd_3BWO_9 traz o valor de 0,94% K^{-1} [64].

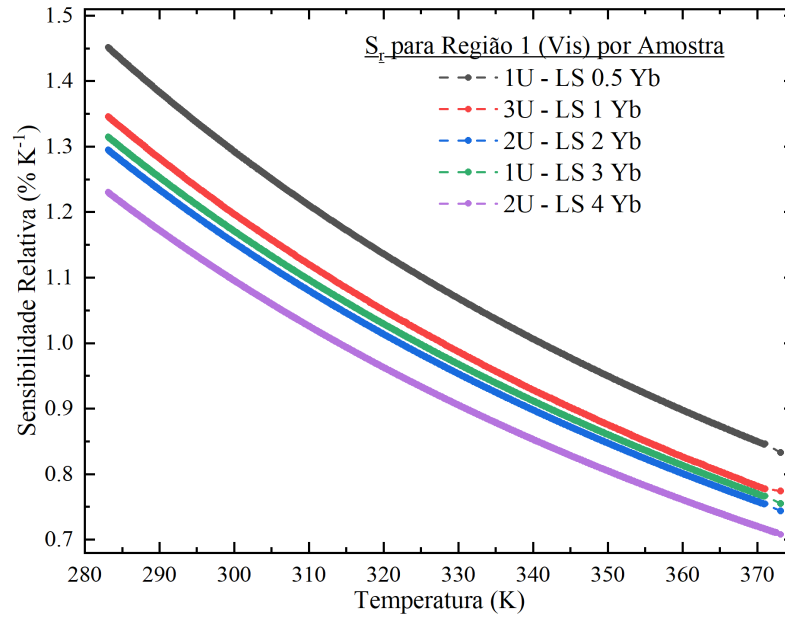


Figura 4.2.22: Comparação da sensibilidade relativa pela temperatura em R1 variando a concentração de Yb.

Todas as concentrações apresentadas demonstram uma redução em sua sensibilidade relativa em torno de $0,6\% \text{ K}^{-1}$, sendo que quanto menor a concentração, mais rapidamente decai. Porém, mesmo que o valor da sensibilidade relativa da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb seja o melhor dentre as concentrações de Itérbio, a sua utilização é desaconselhada, visto que a dificuldade da obtenção de sinal implicará em imprecisão na calibração de sistemas menos sensíveis.

Quanto às demais concentrações, todas apresentam valores e comportamentos similares. Assim, não há diferença de escolha para utilização. Por exemplo, a amostra LSCAS:1Er:4Yb demonstra um valor de sensibilidade menor que as demais, mas apresenta a maior facilidade de aferição de seu espectro, como pode ser notado em seus espectros de emissão, pelo pouco ruído e clara separação entre as curvas de diferentes temperaturas. Pela tendência da sensibilidade relativa continuar crescendo para valores de temperatura abaixo da ambiente, se faz necessário medidas com uma faixa maior de temperatura para encontrarmos seu valor máximo global de sensibilidade relativa.

4.3 Região 2 (R2) - Visível

LSCAS:1%Er:0,5%Yb

Para as medidas na Região 2 foram utilizados os mesmos parâmetros utilizados nas medidas da R1. Aqui são apresentadas as transições radiativas de $^4F_{5/2}$ (656 nm) para o nível excitado $^4I_{13/2}$ e $^4F_{9/2}$ (664+676 nm) para o nível fundamental $^4I_{15/2}$. Os espectros de emissão e emissão

normalizada pela máxima intensidade variando a temperatura para a Região 2 estão apresentados na Figura 4.3.1.

É interessante notar que o nível $^4F_{5/2}$ não é alcançado pelos processos já comumente associados de *up-conversion* na co-dopagem Érbio e Itérbio usando fontes de excitação próximas a 980 nm [15, 34, 57, 65], já que a combinação da energia de fótons em 980 nm não seria capaz de alcançar tal nível por nenhum mecanismo descrito. No trabalho de Borrero-González e colaboradores [34], é possível notar o mesmo formato de banda, indicando a presença da transição do nível $^4F_{5/2}$, onde a amostra LSCAS 7% demonstra uma intensidade relativa muito diferente entre a região R2 e R1, em relação às amostras presentes neste trabalho.

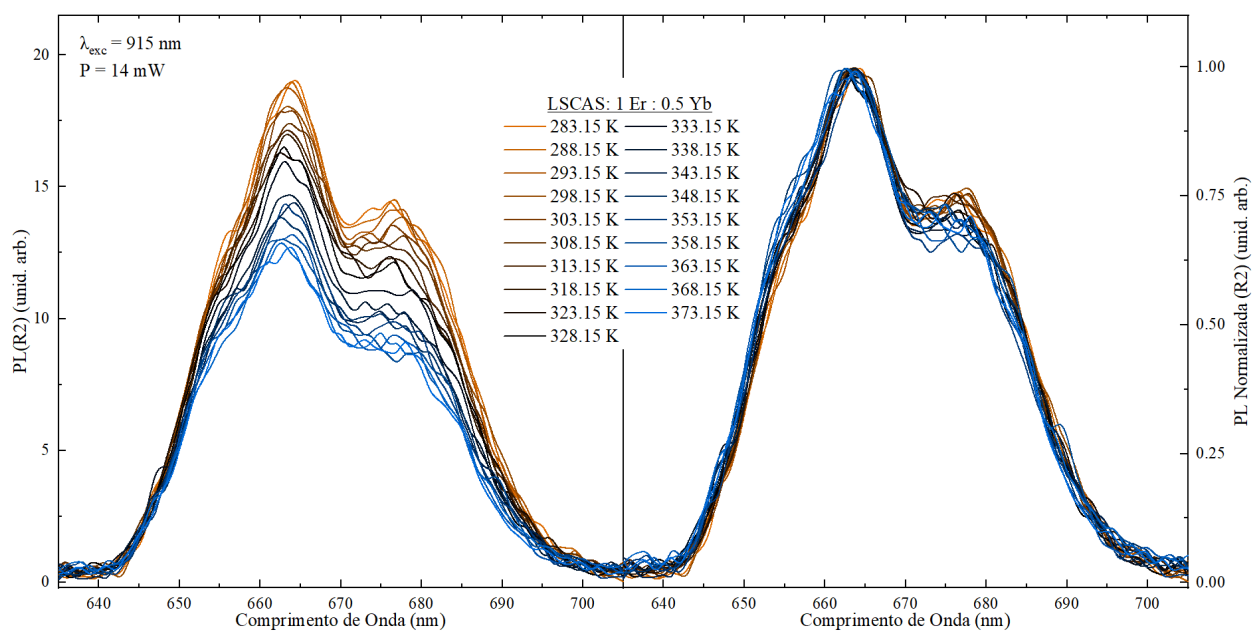


Figura 4.3.1: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima na região R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb para diferentes temperaturas.

Como pode ser visto em um trabalho de Alekhin e colaboradores estudando cristais [58], determinam que a transição radiativa em ~ 650 nm é pertencente ao nível $^4F_{5/2}$ para o nível $^4I_{13/2}$, também um nível excitado. Assim, esse nível é populado possivelmente por meio de transferência de energia *up-conversion* SC, ou utilizando o mecanismo TEU, que utiliza energia de fônon obtida da matriz para ser promovido ao nível de energia $^4F_{5/2}$, como exemplificado na Figura 2.4.6.

Essa região do espectro não é comumente utilizada para pesquisas termométricas, devido à separação dos níveis de energia emissores ser de aproximadamente 7000 cm^{-1} , sendo o nível $^4F_{5/2}$ por volta de 22500 cm^{-1} e o nível $^4F_{9/2}$ próximo de 15500 cm^{-1} .

A deconvolução da R2 pode ser feita por três gaussianas, sendo apresentada na Figura 4.3.2. As gaussianas nominadas por G1 e G2 são as transições de níveis excitados para o fundamental, e G3 é

proveniente da transição entre níveis excitados, descritos acima.

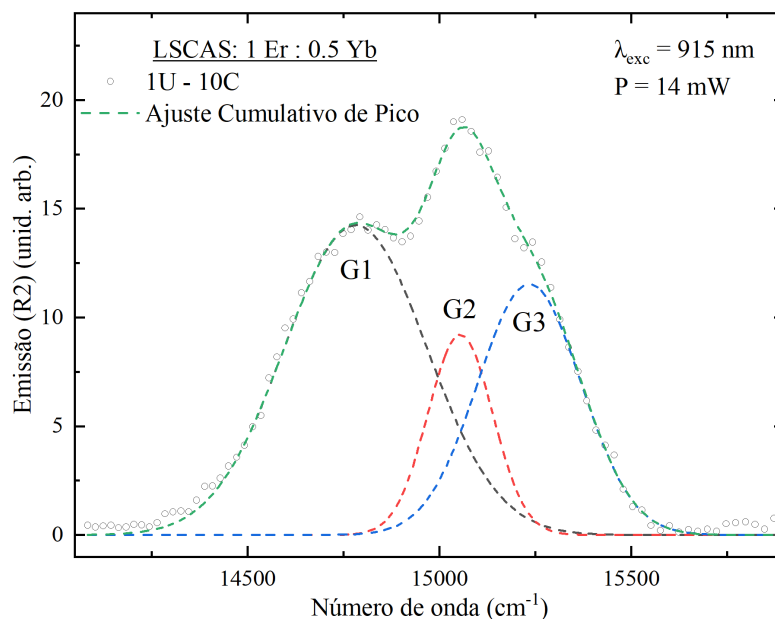


Figura 4.3.2: Deconvolução em gaussianas de R2, nomeadas de G1 a G3, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.

A comparação entre as diferentes razões utilizando as gaussianas pela temperatura na Figura 4.3.3 indicam que as transferências de energia entre os subníveis de $^4F_{9/2}$ não há variação com a temperatura (utilizando G1), enquanto há entre as gaussianas G2 e G3. A razão G2/G3 possui uma ligeira tendência de diminuição com o aumento da temperatura, mas é improvável uma conclusão apropriada sobre a dependência com a temperatura por apresentar muito ruído.

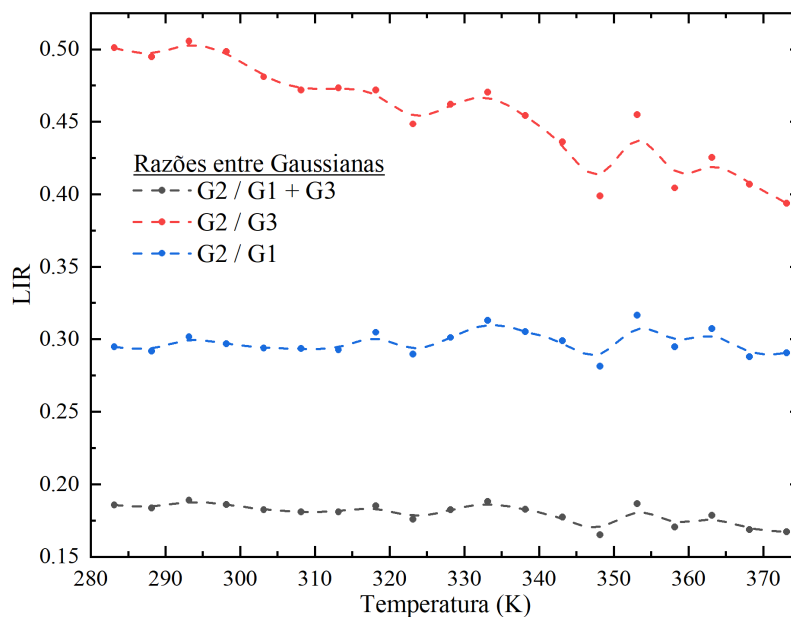


Figura 4.3.3: Comparação entre as diferentes razões possíveis entre as gaussianas obtidas da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.

Como pode ser visto na Figura 4.3.4, a razão entre as gaussianas G2 e G3 pela temperatura e seu ajuste exponencial pelo inverso da temperatura, não é possível notar repetibilidade no processo, mesmo que sua variância percentual seja, em média, de 8%, temos pontos que fogem a esse valor, mostrando que esta região não demonstra boas perspectivas para estudos termométricos, além de sua falta de explicação teórica, devido à diferença de energia dos níveis participantes detectados. Porém, a análise advinda de concentrações maiores nos dirá com maior precisão se há uma dependência com a temperatura.

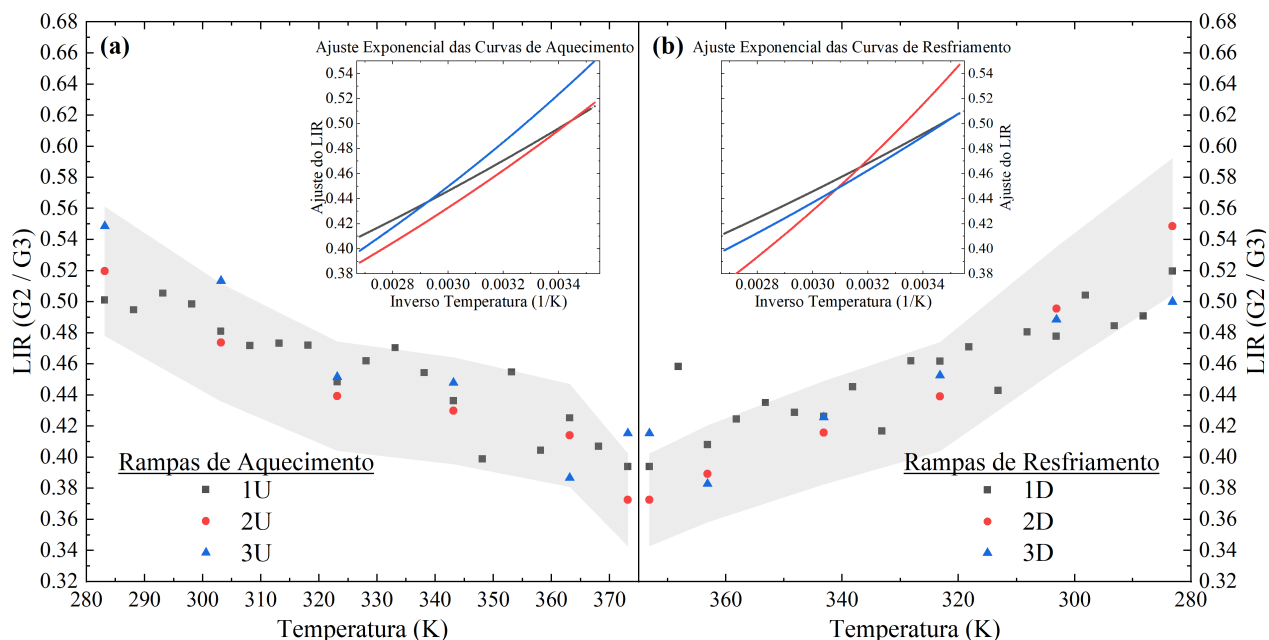


Figura 4.3.4: Valor de LIR na região R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,768 e desvio padrão entre os ciclos de 3,7% em 10 °C e em 100 °C.

LSCAS:1%Er:1%Yb

As emissões em R2 da amostra LSCAS:1Er:1Yb para diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 4.3.5, juntamente com as emissões normalizadas pela maior intensidade de emissão, onde também se apresentou uma melhora da resolução espectral comparando com a amostra LSCAS:1Er:0,5Yb. Esse aprimoramento na razão sinal-ruído é visto pelo aumento da concentração de Itérbio no material, havendo maior absorção e, conseqüentemente, um aumento da probabilidade de transferência de energia, aumentando essa emissão via processos de *up-conversion*.

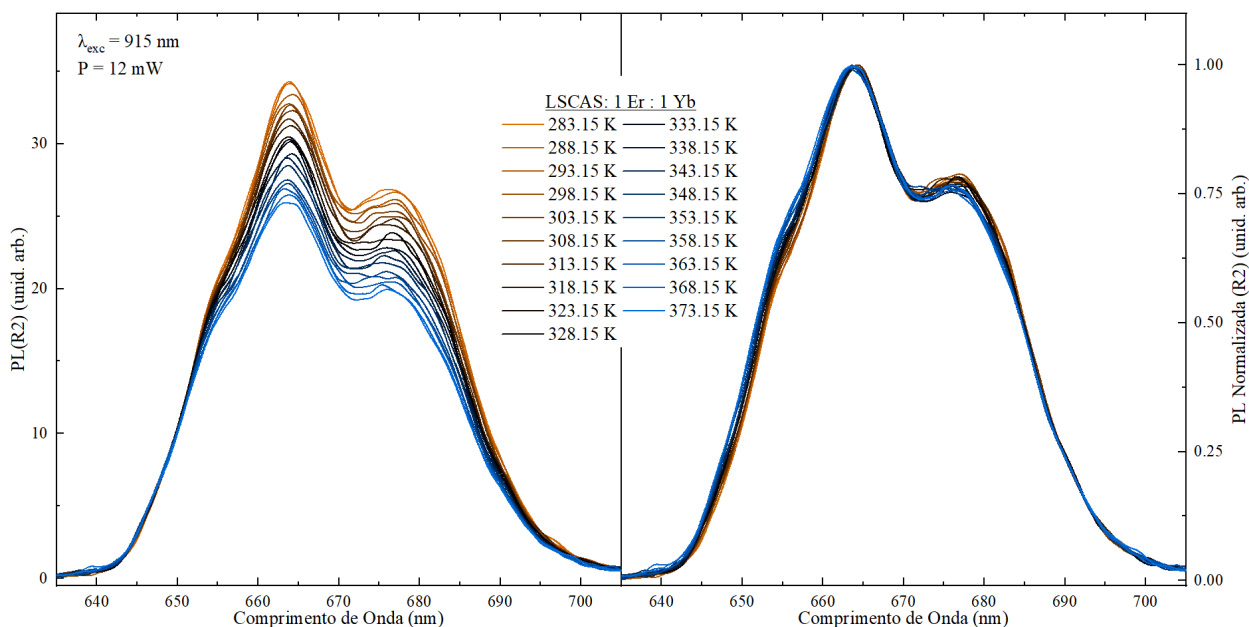


Figura 4.3.5: Espectros de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb para diferentes temperaturas.

Na Figura 4.3.6 é apresentado o ajuste cumulativo das gaussianas de R2 com os mesmos parâmetros utilizados para a amostra com 0,5% Yb nessa mesma região. Novamente, foram utilizadas três gaussianas, e isso seguiu para todas as temperaturas, encontrando as áreas dessas gaussianas cujo ajuste melhor representasse os valores obtidos experimentalmente.

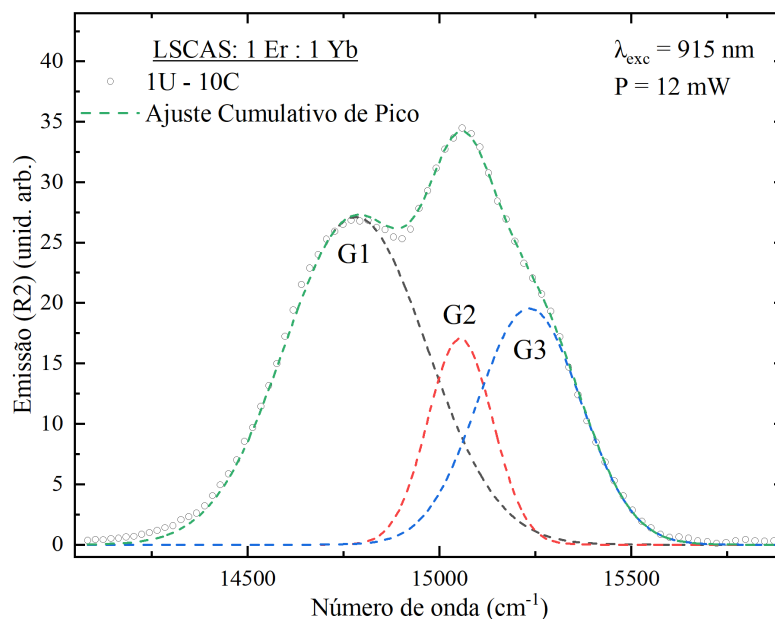


Figura 4.3.6: Deconvolução em gaussianas da emissão em R2, numeradas de G1 a G3, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:Yb.

Diferentemente da amostra anterior em R2, é possível notar uma tendência de variação descendente na Figura 4.3.7, aproximadamente 0,10 em uma variação de 90 °C considerando o LIR de G2/G3. Há também uma ligeira tendência com as razões das áreas das gaussianas: $G2/(G1+G3)$ e $G2/G1$. A variação é extremamente pequena comparada com a razão entre as gaussianas G2 e G3.

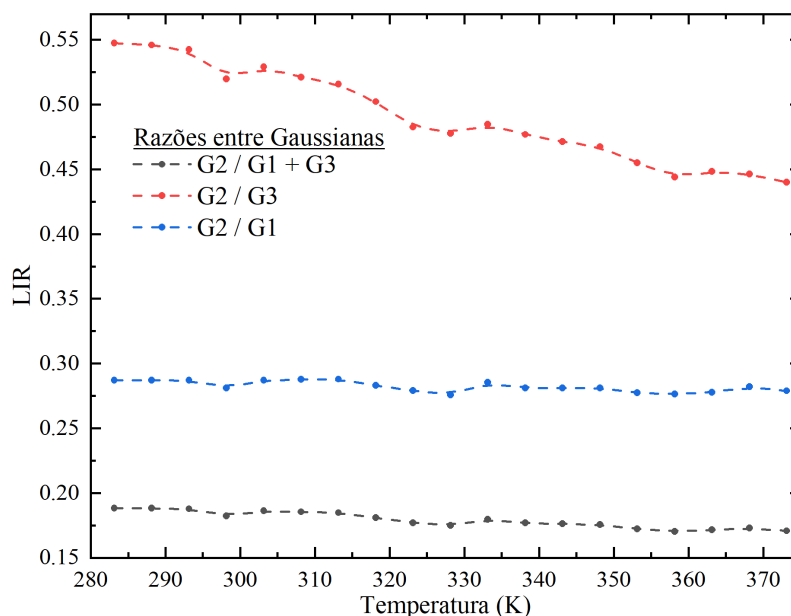


Figura 4.3.7: Comparação entre as diferentes razões possíveis entre as gaussianas obtidas da amostra LSCAS:1Er:1Yb.

Os ajustes exponenciais dos valores de razão entre as gaussianas G2 e G3 para a amostra com 1% de Itérbio são apresentados pela Figura 4.3.8. É possível notar que os valores ajustados dos valores discretos apresentam uma clara tendência, porém, ainda com diferenças perceptíveis entre seus pontos iniciais e/ou finais. Os valores discretos apresentam uma variação percentual de 5%, sendo um aprimoramento em relação à amostra com 0,5% de Itérbio.

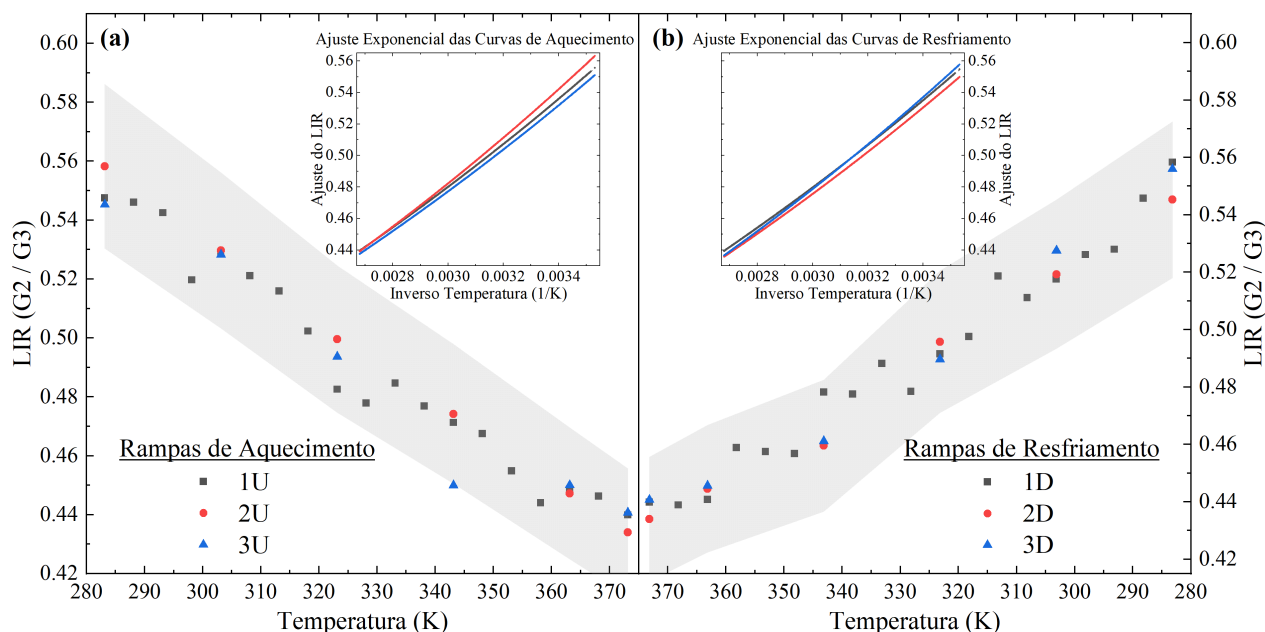


Figura 4.3.8: Valor de LIR em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:1Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,954 e desvio padrão entre os ciclos de 0,9% em 10 °C.

LSCAS:1%Er:2%Yb

A Figura 4.3.9 apresenta o espectro de emissão e emissão normalizada variando-se a temperatura de R2 da amostra com concentração de 2% de Yb. A relação sinal-ruído apresenta uma melhora em relação às amostras anteriores, além do aumento absoluto da intensidade de sinal, além do aumento relativo à região R1 da mesma amostra. Pequenas variações são possíveis de serem notadas em picos quando normalizado pelo pico de maior intensidade.

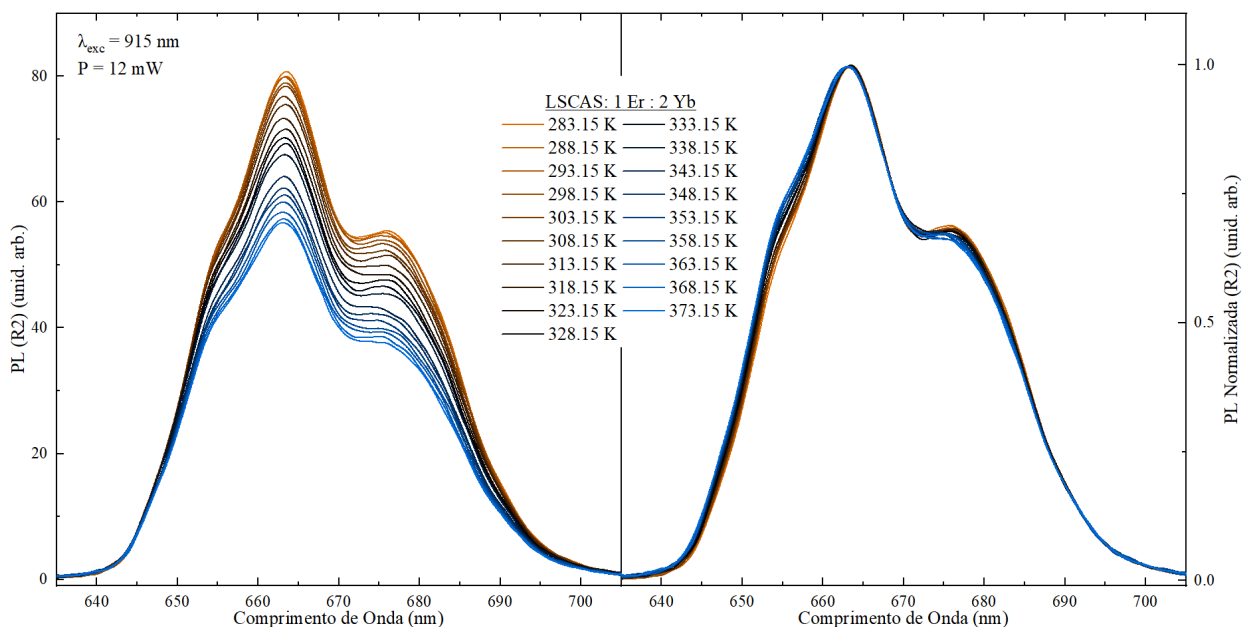


Figura 4.3.9: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb para diferentes temperaturas.

Novamente, a Figura 4.3.10 apresenta o espectro de emissão utilizado para ajuste com três gaussianas. O ajuste cumulativo das gaussianas tem melhor concordância com os dados experimentais obtidos na primeira rampa de aquecimento, comparativamente com as amostras anteriores.

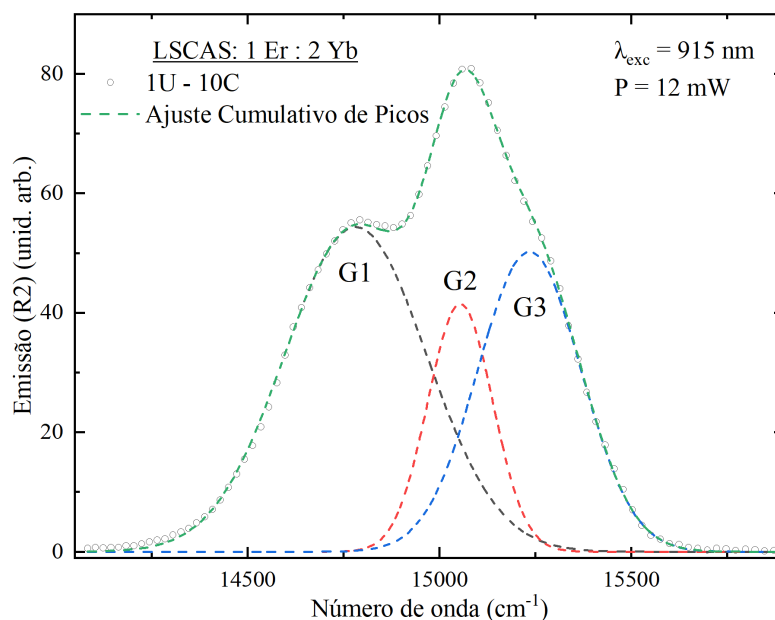


Figura 4.3.10: Deconvolução em gaussianas em R2, nomeadas de G1 a G3, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb.

Tendências mais claras são notadas nos valores de LIR pela temperatura na Figura 4.3.11, onde o que antes poderia ser considerado apenas leves tendências, vemos claramente sua variação, mesmo que pequena. No entanto, ainda sim temos como maior variação a razão entre as áreas das gaussianas G2 e G3.

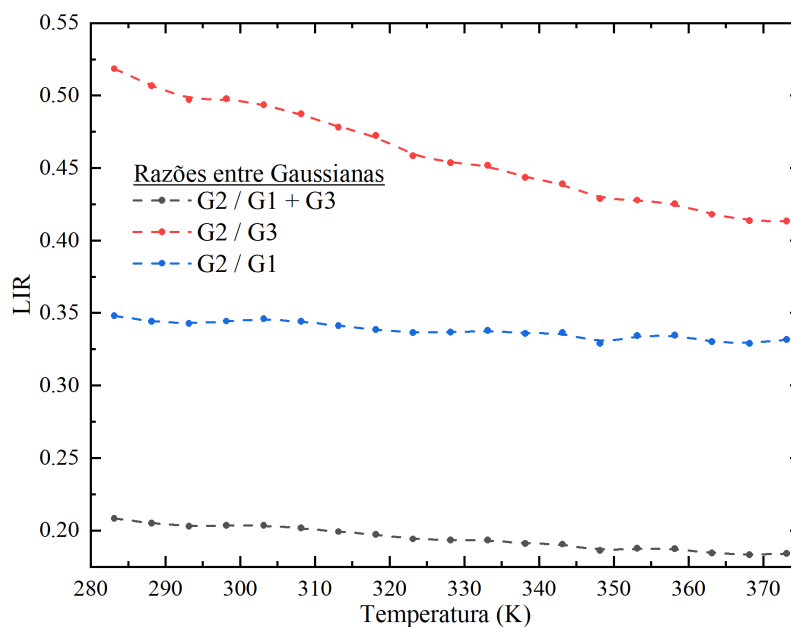


Figura 4.3.11: Comparação entre as diferentes razões possíveis entre as áreas das gaussianas obtidas da amostra LSCAS:1Er:2Yb.

Na Figura 4.3.12 vemos os valores de LIR discretos pela temperatura e seus ajustes. O mesmo comportamento onde somente a primeira rampa de aquecimento não é concordante com os valores obtidos pelos próximos ciclos. A variação percentual notada para as rampas de aquecimento é de 5% enquanto para as de resfriamento de 4%. Os ajustes apresentam tendências similares, porém são discordantes nos extremos de temperaturas e de seu inverso.

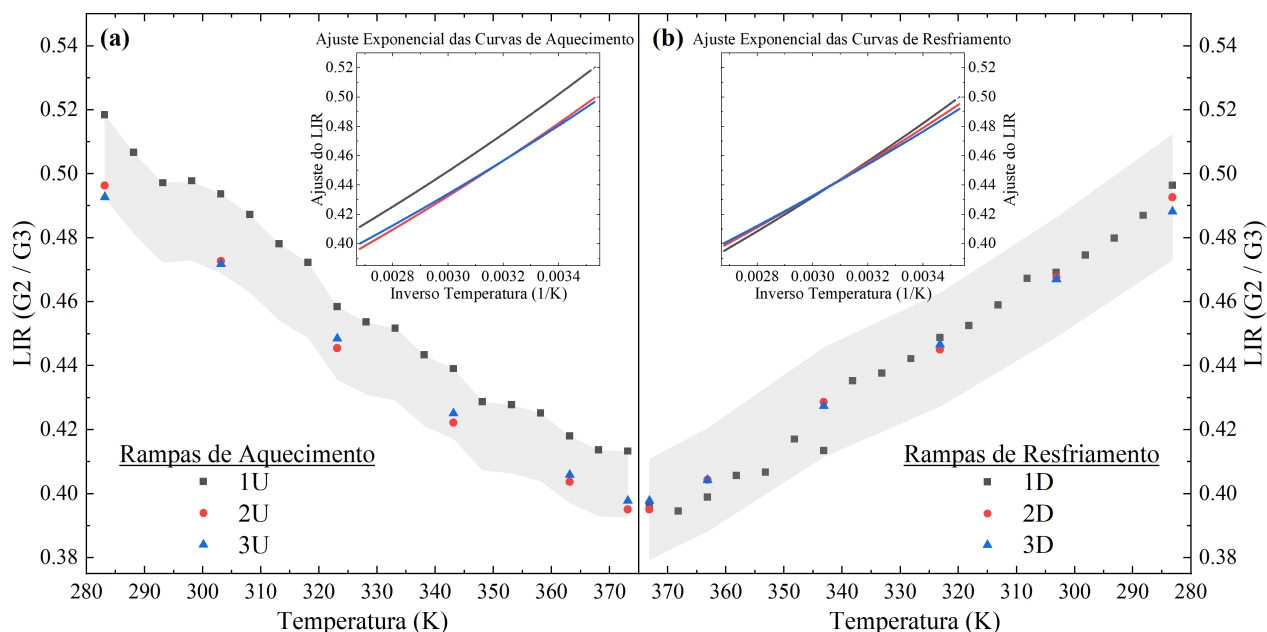


Figura 4.3.12: Valor de LIR em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:2Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,979 e desvio padrão entre os ciclos de 2,0% em 10 °C. Ignorando a curva onde o sensor estava saturado obtemos 0,7%.

LSCAS:1%Er:3%Yb

Na Figura 4.3.13, é apresentado o espectro de emissão e emissão normalizada para diferentes temperaturas, onde vemos novamente um aumento da razão entre estas bandas e as presentes em R1 para em torno de 5x, além do aumento na separação entre as curvas e na relação sinal-ruído.

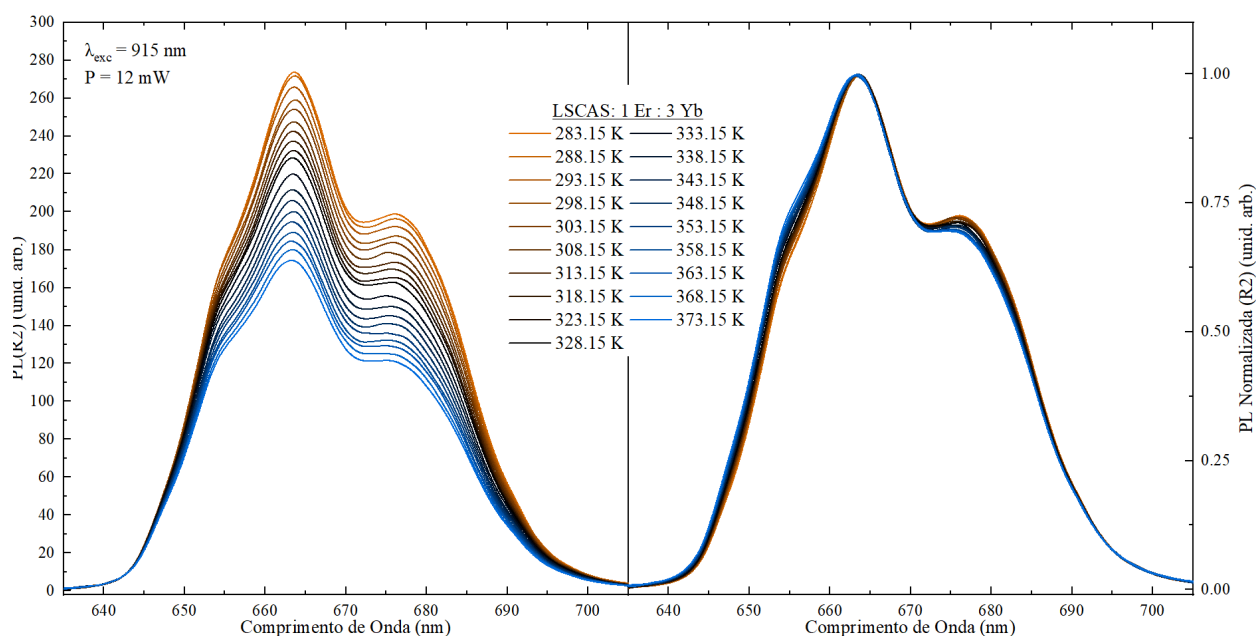


Figura 4.3.13: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb para diferentes temperaturas.

A Figura 4.3.14 mostra o espectro de emissão deconvoluído em gaussianas. Aqui não apresenta nenhuma melhora visível em comparação à respectiva deconvolução da amostra anterior.

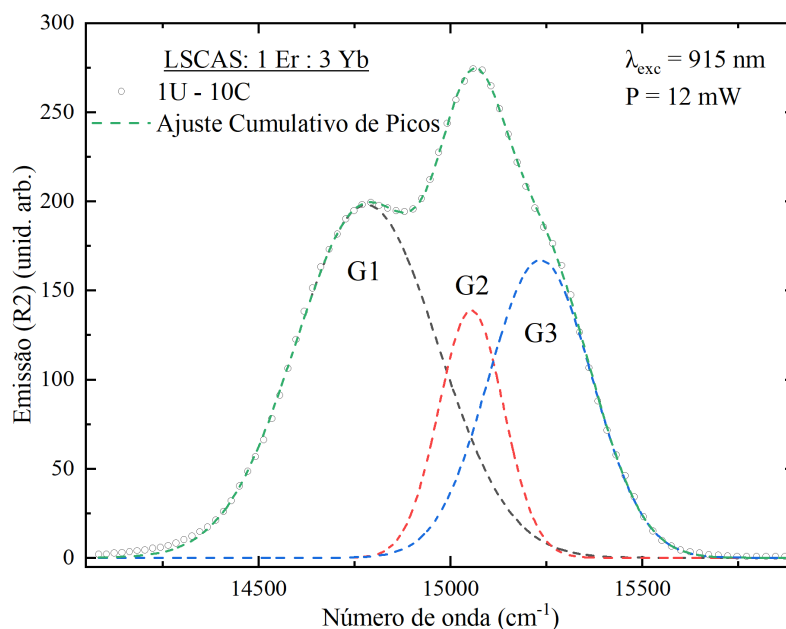


Figura 4.3.14: Deconvolução em gaussianas em R2, nomeadas de G1 a G3, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb.

As tendências observadas em outras amostras na mesma região podem ser também observadas

na Figura 4.3.15, onde é possível que a única diferença entre si seja a menor variação, tomando quase o comportamento retilíneo.

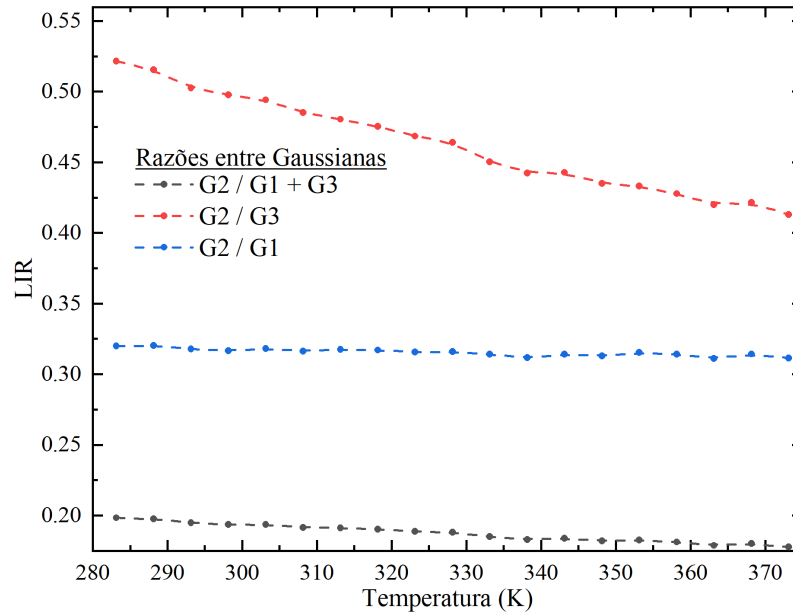


Figura 4.3.15: Comparação entre as diferentes razões possíveis entre as áreas das gaussianas obtidas da amostra LSCAS:1Er:3Yb.

As razões discretas obtidas entre as áreas das gaussianas G2 e G3 em R2 e seus ajustes exponenciais na Figura 4.3.16 apresentam uma variação percentual de 2%, com os ajustes tendo diferenças quase imperceptíveis, quando comparados com as amostras anteriores na mesma região.

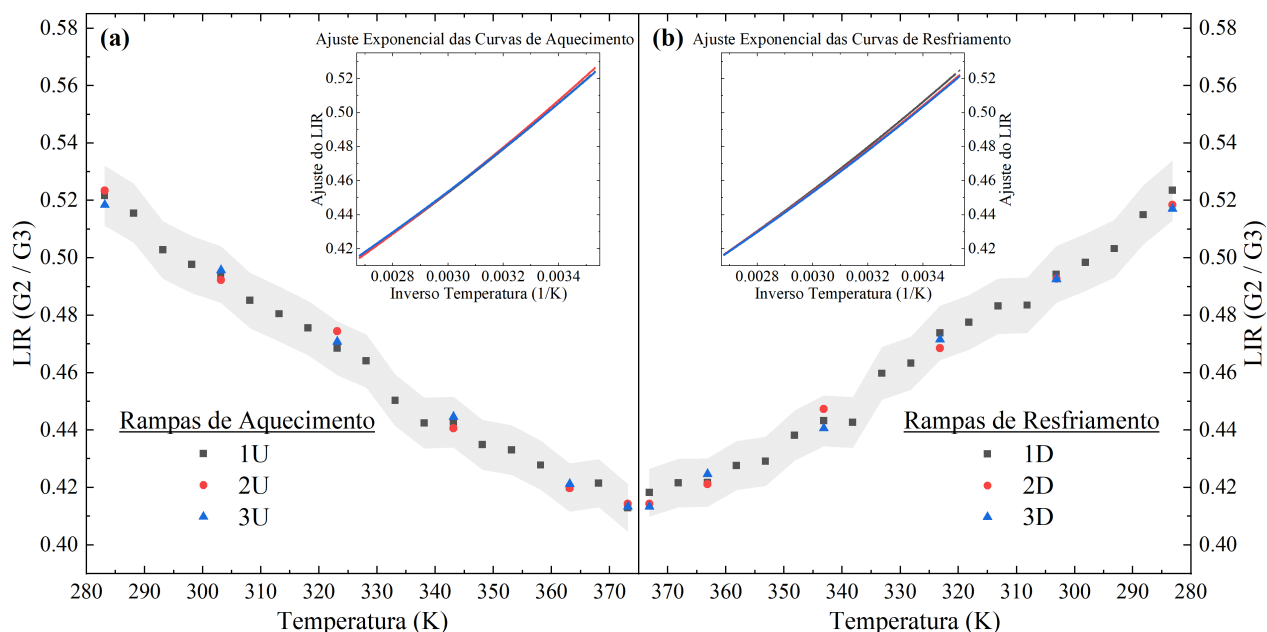


Figura 4.3.16: Valor de LIR em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:3Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,98726 e desvio padrão entre os ciclos de 0,3% em 10 °C.

LSCAS:1%Er:4%Yb

Os espectros de emissão e emissão normalizada em diferentes temperaturas para R2 estão apresentados na Figura 4.3.17, novamente mostram a melhor relação sinal-ruído entre as amostras e o salto de emissão é entre as temperaturas de 298 e 303 K, o que também pode ser notado em R1.

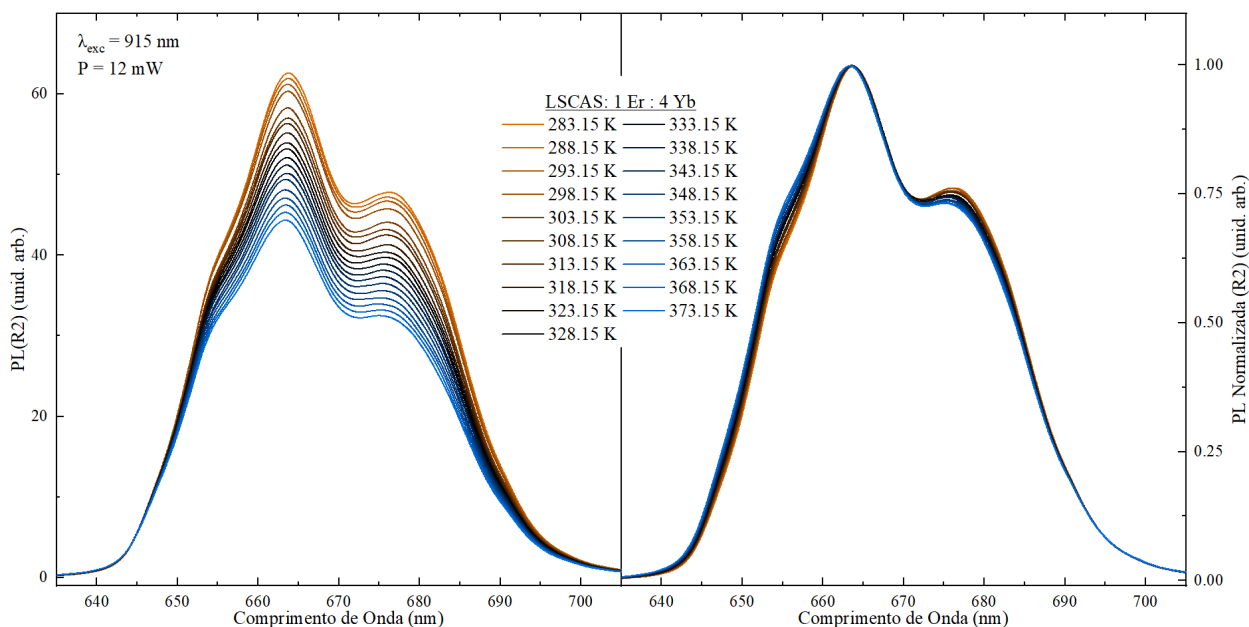


Figura 4.3.17: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb para diferentes temperaturas.

O ajuste cumulativo das gaussianas de R2 presente na Figura 4.3.18, apresenta excelente adesão visual aos dados de emissão da primeira rampa de aquecimento da amostra com 4% de Yb.

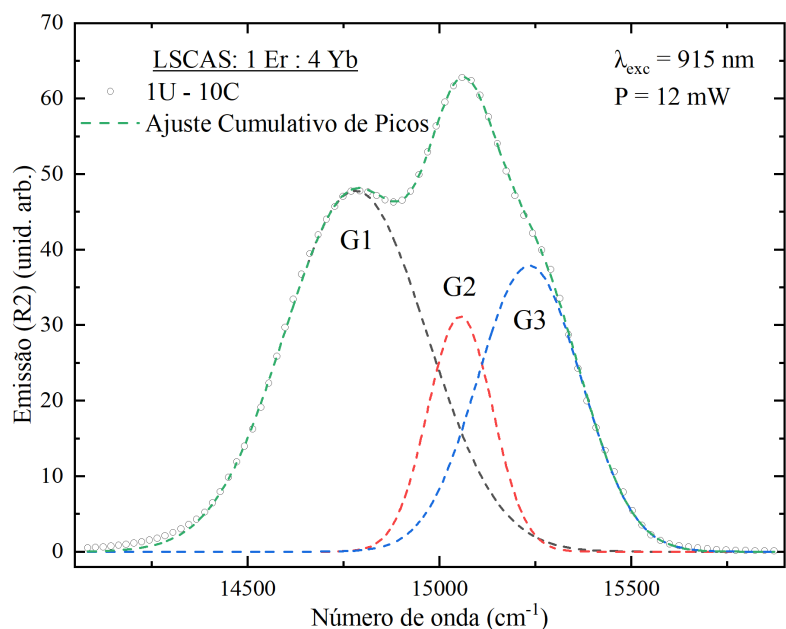


Figura 4.3.18: Deconvolução em gaussianas em R2, nomeadas de G1 a G3, do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb.

Novamente na comparação entre as razões das áreas das gaussianas na fig. 4.3.19, temos

uma melhoria visual na estabilidade de comportamento das curvas simuladas, onde não há novas tendências que possam ser distinguidas.

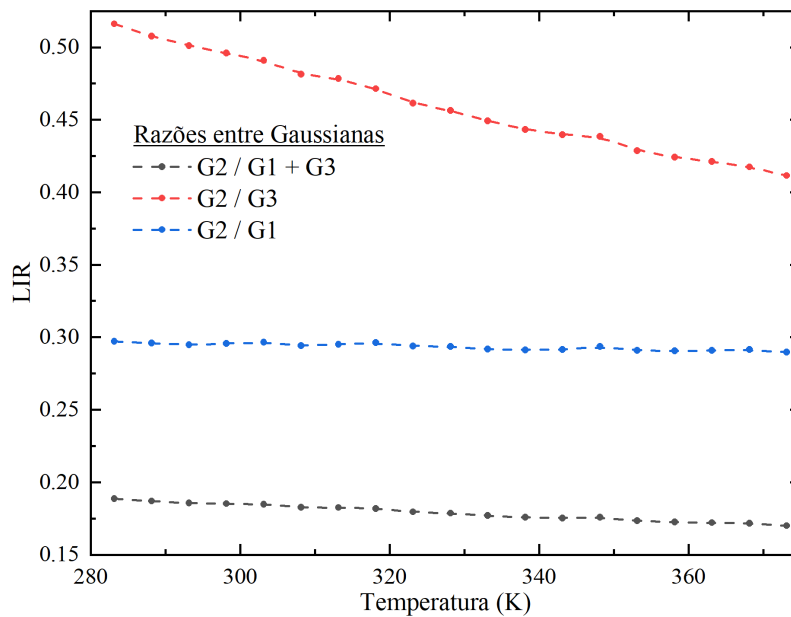


Figura 4.3.19: Comparação entre as diferentes razões possíveis entre as gaussianas obtidas da amostra LSCAS:1Er:4Yb.

As rampas de resfriamento dos diferentes ciclos apresentam menor variância dos valores discretos e ajuste do que as rampas de aquecimento na Figura 4.3.20, onde temos uma variância de apenas 2%.

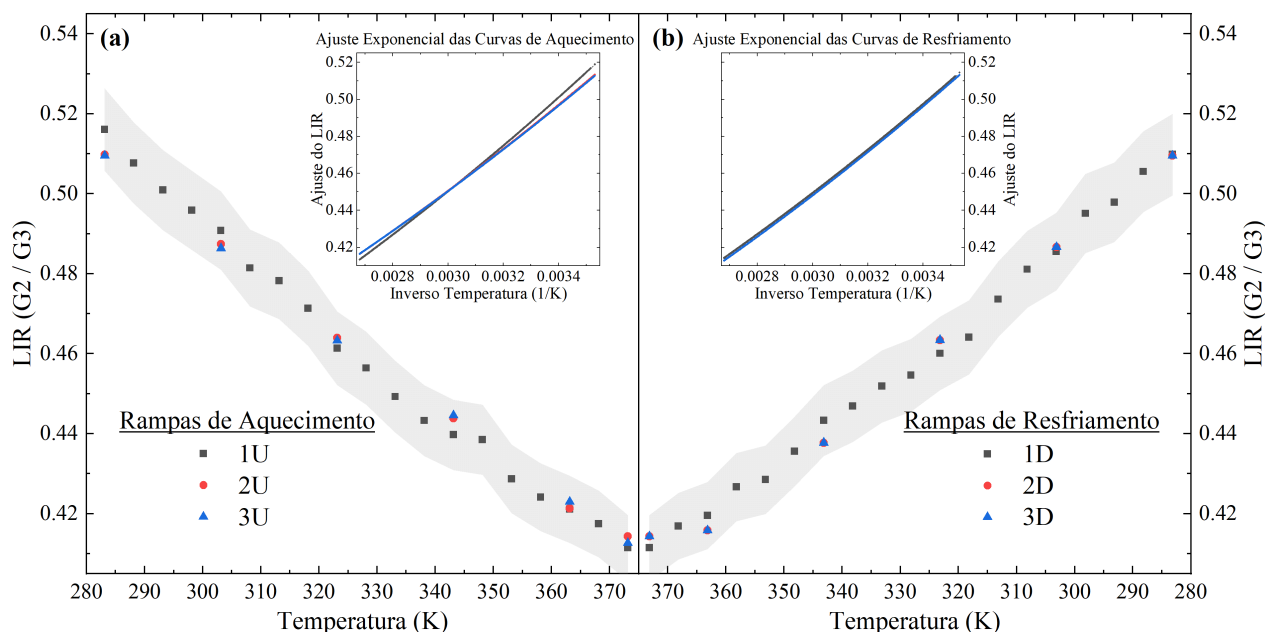


Figura 4.3.20: Valor de LIR para R2 do espectro visível da amostra LSCAS:1Er:4Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,991 e desvio padrão entre os ciclos de 0,5% em 10 °C.

Comparativo R2

A região R2 do espectro, pelo que pode ser avaliado, tem um problema intrínseco da região, como já descrito na Seção 4.3. Dois níveis de energia emissores serão ditos como “termicamente acoplados” quando a diferença entre os níveis (ΔE) é de aproximadamente 200 a 2000 cm^{-1} [4]. Porém, ainda assim é possível notar que as transições dessa região apresentam variação com a temperatura, como pode ser notado na Figura 4.3.21, onde temos os ajustes feitos de LIR pela temperatura, e as diferentes cores representam as concentrações de Itérbio.

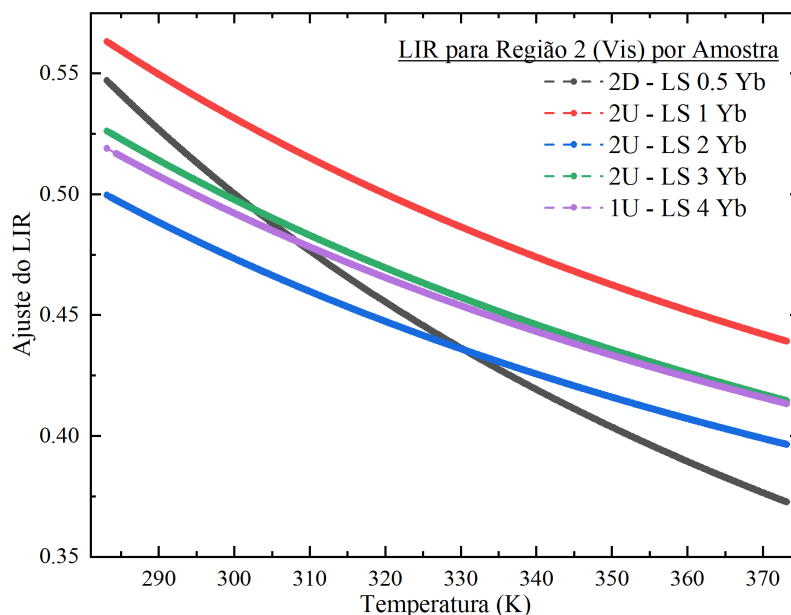


Figura 4.3.21: Comparação da razão de intensidade luminosa pela temperatura variando-se a concentração de Yb em R2 no espectro visível.

Nota-se que o comportamento do LIR permanece constante entre todas as concentrações, salvo LSCAS:1Er:0,5Yb, onde a mesma apresenta a maior variação entre elas. Veja a amostra com 0,5% de Yb, seu espectro de emissão com diferentes temperaturas em R2 apresenta uma baixa razão de sinal-ruído, tendo em certas partes do espectro, a completa troca de posições entre curvas de diferentes temperaturas, seja aquecimento ou resfriamento. E como pode ser visto, os ajustes feitos para os diferentes ciclos na Figura 4.3.4 não concordam entre si.

Portanto, na Figura 4.3.22, onde temos o comportamento da sensibilidade relativa pela temperatura de todas as concentrações, podemos eliminar como candidata a amostra com 0,5% de Yb como resultado viável, mesmo que seu valor seja maior.

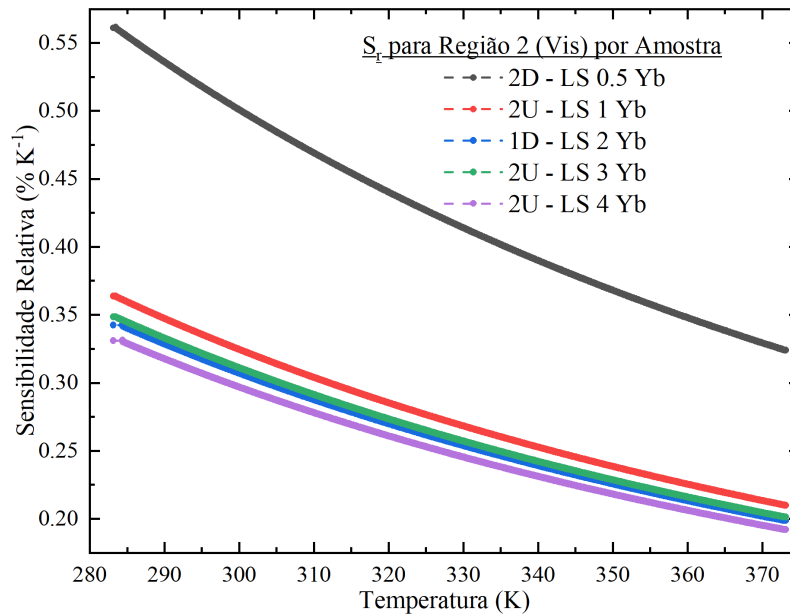


Figura 4.3.22: Comparação da sensibilidade relativa pela temperatura variando-se a concentração de Yb na região R2 no espectro visível.

Quanto às outras concentrações, como visto antes na comparação de comportamento entre os LIR, e agora na comparação entre as sensibilidades relativas, todas apresentam curvas extremamente próximas, porém de baixo valor, sendo em algumas temperaturas, cinco vezes piores quando comparadas a outra região do visível, R1.

4.4 Região 3 (R3) - Infravermelho

LSCAS:1%Er:0,5%Yb

O espectro de emissão e emissão normalizada pelo máximo variando a temperatura são apresentados na Figura 4.4.1. Para essa região foi utilizado o fotosensor InGaAs com amplificação de 10^7 e laser de excitação diodo de 915 nm em 12 mW. Esta região do espectro infravermelho compreende o nível emissor do Itérbio $^2F^{5/2}$ (981 + 1037 + 1048 + 1080 nm) e do Érbio $^4I^{11/2}$ (986 + 993 nm) [58].

No espectro de emissão não normalizado é possível notar o efeito do *temperature quenching* no Itérbio principalmente, onde todo o espectro tem uma diminuição luminescente ao aumentar a temperatura. No entanto, ao ser normalizado pelo maior valor de emissão, vê-se que o segundo maior pico, quando comparado ao mais proeminente, tem uma tendência a diminuir sua intensidade, aumentando a razão entre as intensidades.

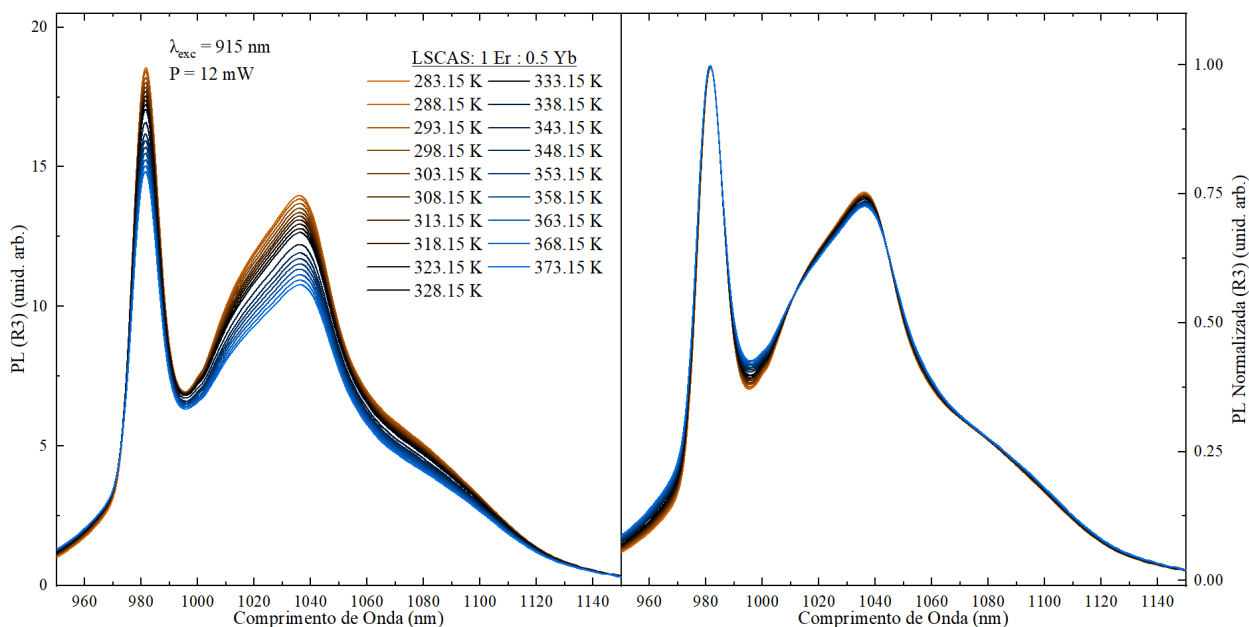


Figura 4.4.1: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima na região R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.

Para a deconvolução por gaussianas nessa região do espectro foram utilizadas 5 gaussianas, como mostra a Figura 4.4.2 junto ao espectro de emissão. Aqui temos um problema, tanto na amostra com 0,5% Yb quanto com 1% Yb para essa região, durante os testes para a definição das posições das gaussianas, viu-se que para o melhor ajuste, foram necessárias duas gaussianas com o mesmo centro e diferentes áreas e larguras.

Quando tratamos de gaussianas em espectros de emissão, são consideradas como sinalizadoras das características do agente emissor inserido no material, portanto a presença de duas gaussianas com mesmo centro e áreas diferentes nos diz que há dois agentes emissores no material, o que seria o caso mais provável, uma vez que o Er^{3+} também apresenta emissão nessa região, além da possibilidade de agentes emissores um pouco diferentes uns dos outros, talvez estes alojados em fases diferentes do material, sendo algo interessante de se investigar no futuro.

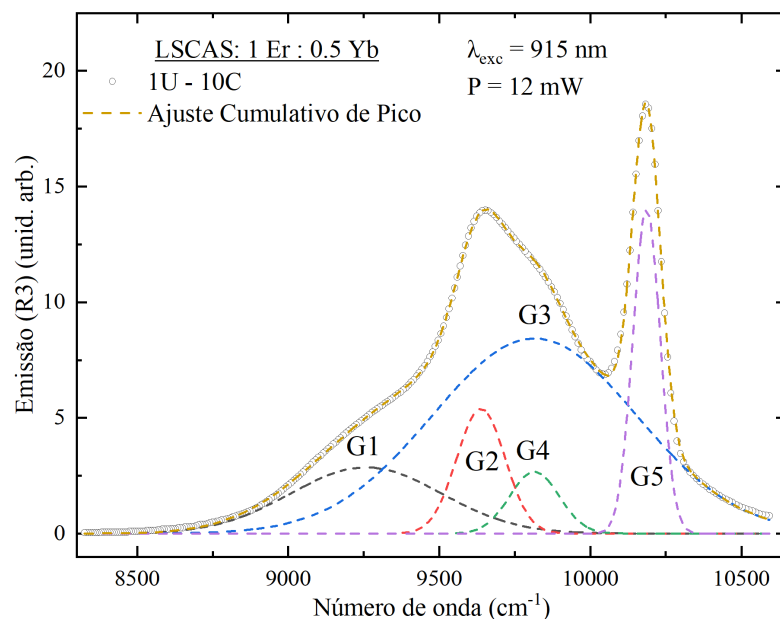


Figura 4.4.2: Deconvolução em gaussianas em R3, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.

Assim, tomando os valores de cada gaussiana e fazendo as razões entre si nessa região, podemos obter os valores de LIR pela temperatura das razões entre as diferentes combinações de gaussianas, apresentados na Figura 4.4.3. Como parte da avaliação, foram feitos gráficos de tendências de cada uma das gaussianas em relação à temperatura. A escolha da gaussiana G3 vem do fato de que foi a única a apresentar uma resposta de aumento de intensidade de luminosidade em relação às outras. Logo nota-se que, devido à pequena variação de qualquer combinação a não ser G3 e G2, determinou-se esta combinação para ser avaliada.

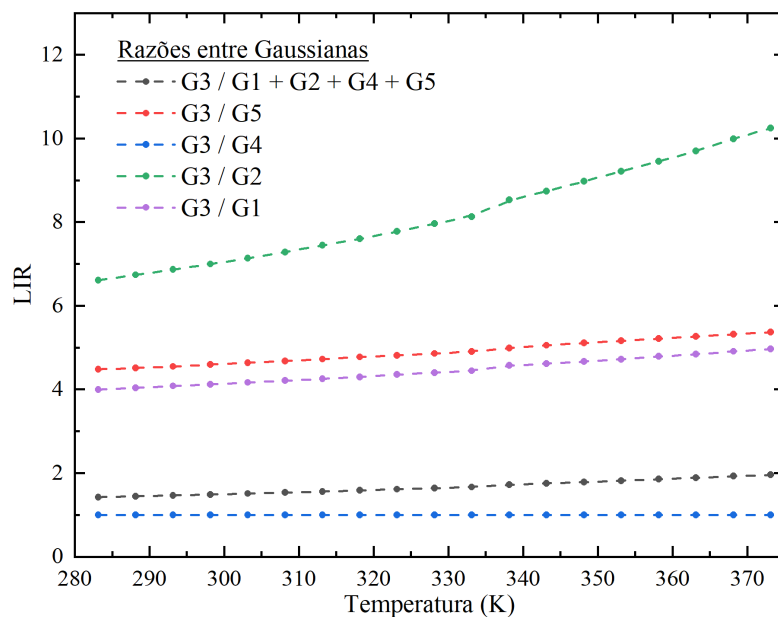


Figura 4.4.3: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R3 do espectro IV da amostra LS-CAS:1Er:0,5Yb.

A Figura 4.4.4 apresenta os valores obtidos de LIR entre as gaussianas G3 e G2, em todos os ciclos de aquecimento e resfriamento, em função da temperatura. Traz também os ajustes exponenciais em *inset*, onde apresentam ótima repetibilidade entre os diferentes ciclos, tendo somente 2% de variância percentual. Mesmo sendo a amostra de menor concentração, é possível perceber que esta região apresenta ótimos resultados para utilização como termômetro óptico.

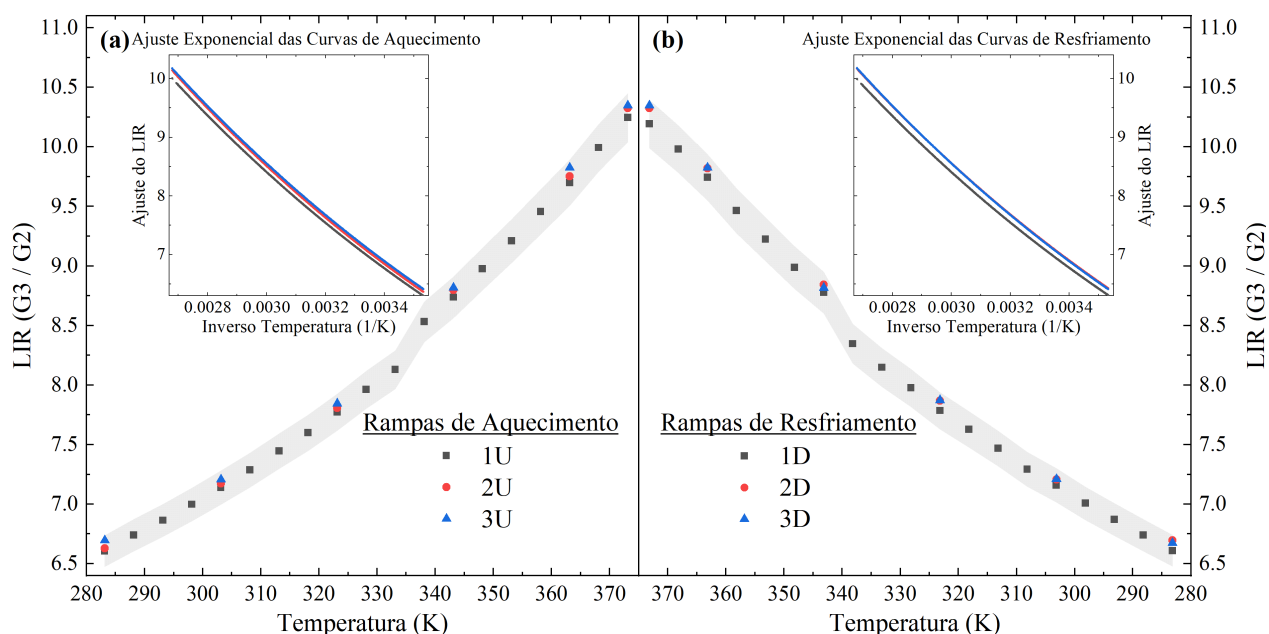


Figura 4.4.4: Valor de LIR em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* os ajustes exponenciais dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* os ajustes exponenciais dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,978 e desvio padrão entre os ciclos de 1,2% em 100 °C.

LSCAS:1%Er:1%Yb

Na Figura 4.4.5 é apresentado os espectros de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima, obtidos em diferentes temperaturas. As curvas de emissão apresentam menor variação com a mudança da temperatura comparadas à amostra com 0,5% de Itérbio, no entanto, com valores absolutos de intensidade maiores. A variação entre as bandas, que antes eram claramente visíveis no espectro da amostra anterior, apresenta menor inclinação de mudança, como pode ser percebido no espectro normalizado.

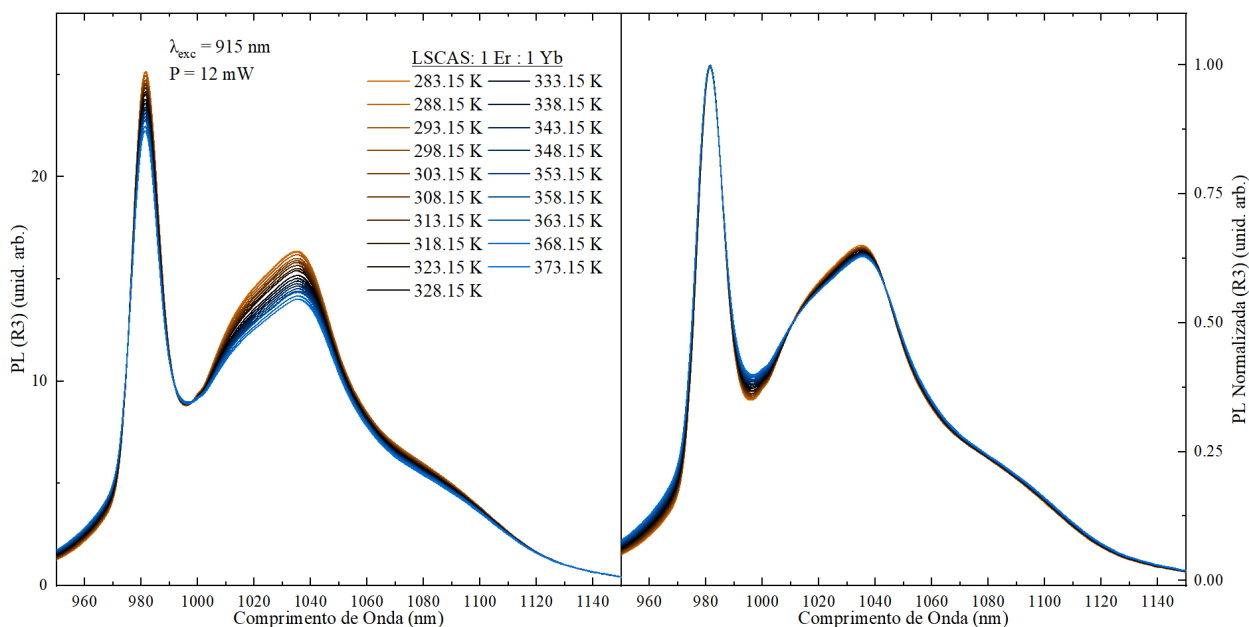


Figura 4.4.5: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb para diferentes temperaturas.

As gaussianas apresentadas no espectro de emissão deconvoluído na Figura 4.4.6 estão de acordo com as obtidas na amostra LSCAS:1Er:0,5Yb, sendo que G3 e G4 apresentam o mesmo centro novamente.

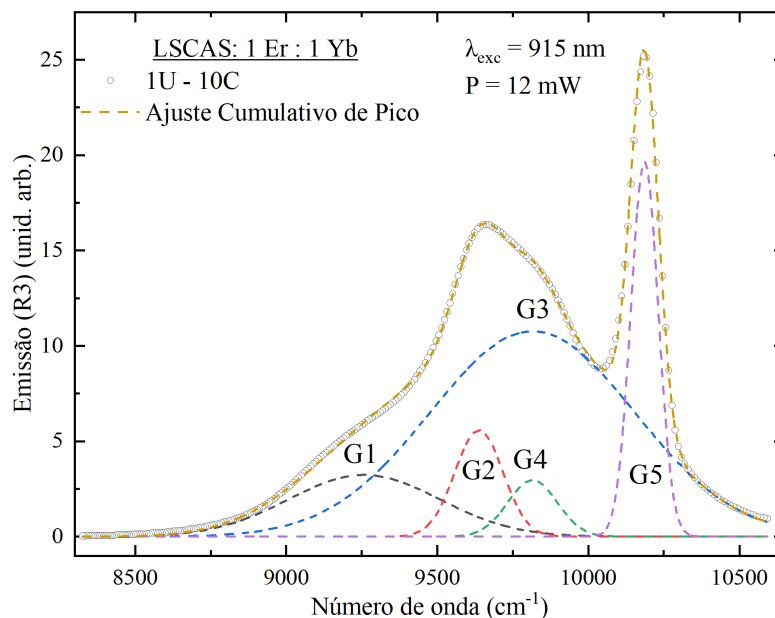


Figura 4.4.6: Deconvolução em gaussianas em R3, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb.

Os valores de LIR mostrados na Figura 4.4.7 apresentam variações pouco significativas em

comparação à primeira amostra analisada, a menos da razão G3/G2, que seu valor absoluto foi maior na amostra LSCAS:1Er:1Yb.

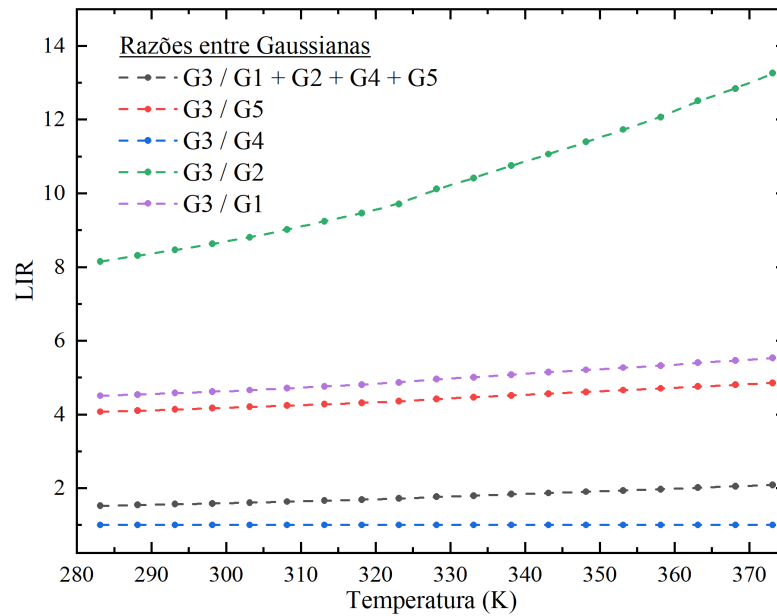


Figura 4.4.7: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb.

Os valores discretos de LIR apresentados na Figura 4.4.8 apresentam uma piora em sua variância percentual para 3% quando comparados com a amostra com 0,5% de Itérbio. No entanto, os valores ajustados por exponencial apresentam comportamentos praticamente idênticos entre os ciclos.

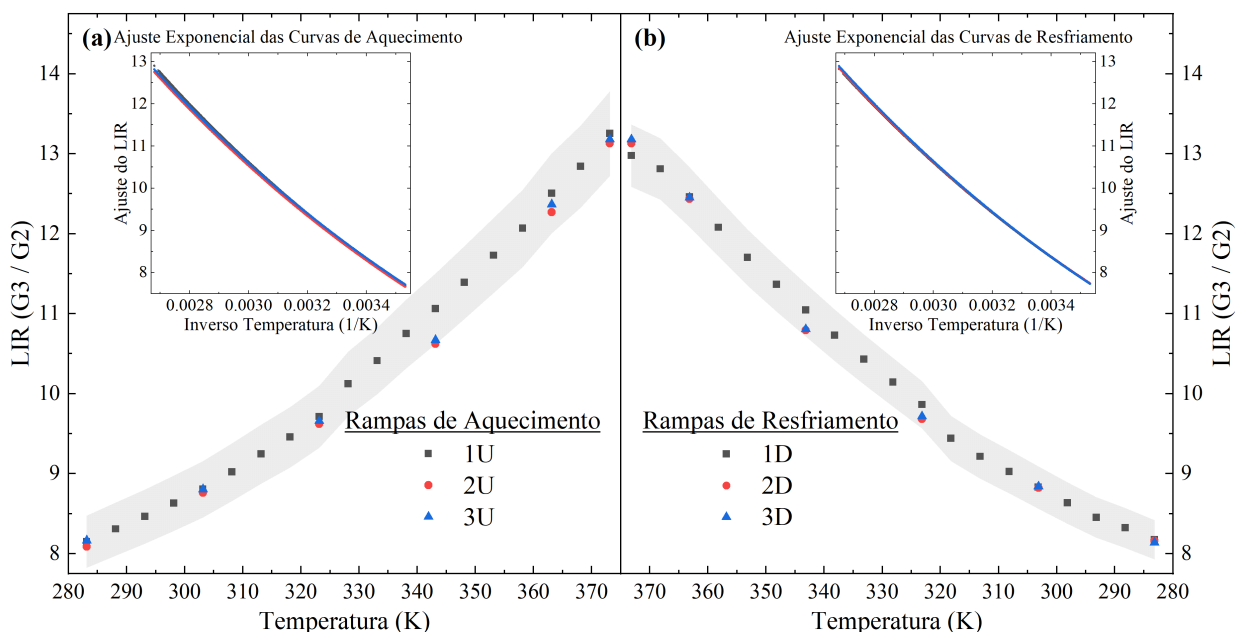


Figura 4.4.8: Valor de LIR em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor de R^2 para as curvas ajustadas foi de 0,965 e desvio padrão entre os ciclos de 0,4% em 100 °C.

LSCAS:1%Er:2%Yb

No espectro de emissão e emissão normalizada apresentada na Figura 4.4.9, pode-se ver um aumento significativo na intensidade de sinal captada pelo foto-sensor, além de um aparente aumento na variação entre as curvas de diferentes temperaturas. O efeito de *temperature quenching* parece ser menor em todo o espectro, menos em bandas proeminentes.

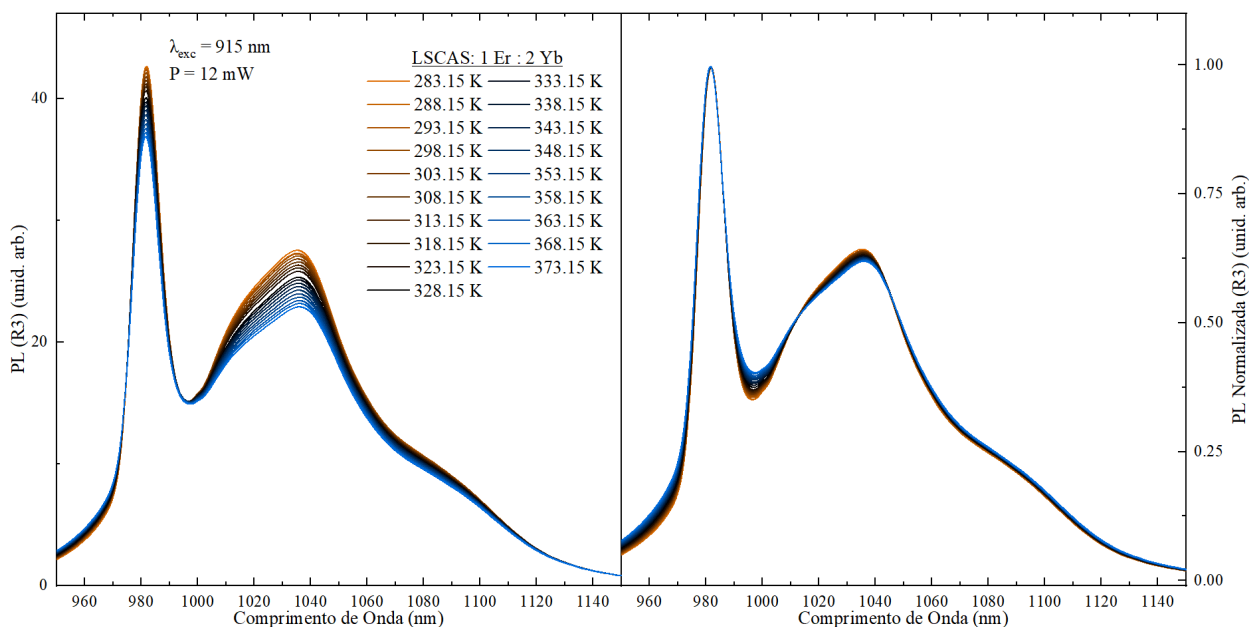


Figura 4.4.9: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb para diferentes temperaturas.

A Figura 4.4.10 apresenta o ajuste feito em R3 da emissão da amostra com concentração de 2% Yb, utilizando o mesmo número de gaussianas que amostras anteriores, de G1 a G5, porém temos agora uma clara distinção entre as gaussianas G3 e G4 de aproximadamente 200 cm^{-1} , além de um ajuste com R^2 de 0,998 em relação aos pontos experimentais. A partir desse momento é possível notar a grande melhora quanto à facilidade de reconhecer diferentes bandas nos espectros de emissão obtidos.

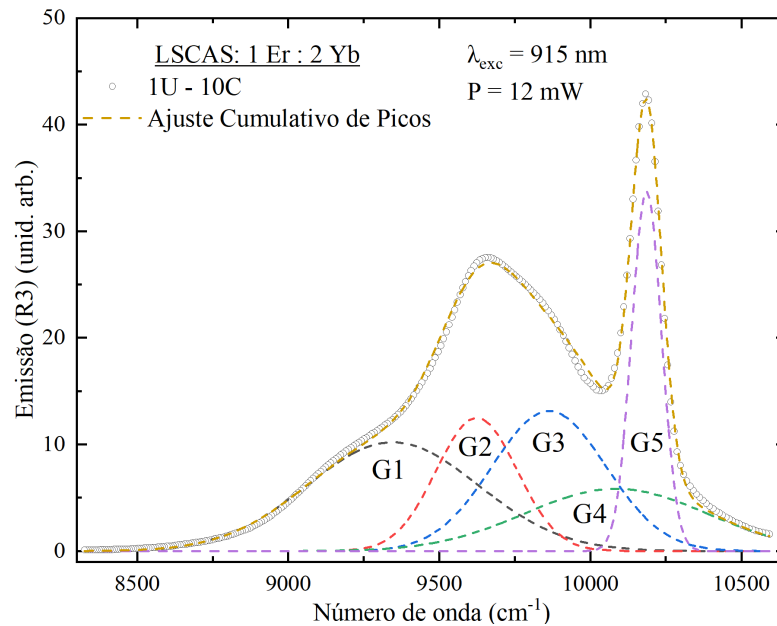


Figura 4.4.10: Deconvolução em gaussianas em R3, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb.

Na comparação entre as diferentes razões das áreas das gaussianas em R3 da amostra com 2% de Yb na Figura 4.4.11, é possível notar a grande diferença quanto às amostras anteriores. Não era possível distinguir nenhuma tendência além da razão das áreas entre G3 e G2, porém agora é possível reparar uma tendência de variação com a temperatura entre qualquer gaussiana utilizando G4 como o dividendo.

Como as gaussianas tinham a mesma posição de centro anteriormente, as análises feitas com G3 ou G4 resultavam nos mesmos valores, então fora escolhido arbitrariamente. Porém agora como há a clara separação, foram construídos gráficos básicos de tendências separadas para cada gaussiana, onde somente a gaussiana G4 teve aumento em sua área, enquanto todas as outras tiveram diminuição. Como a razão escolhida em amostras anteriores deu-se entre valores da segunda banda, e pelo fato de que as razões entre G4 e G5, G4 e G2 são praticamente idênticas, a razão entre G4 e G2 foi escolhida para comparação entre as amostras.

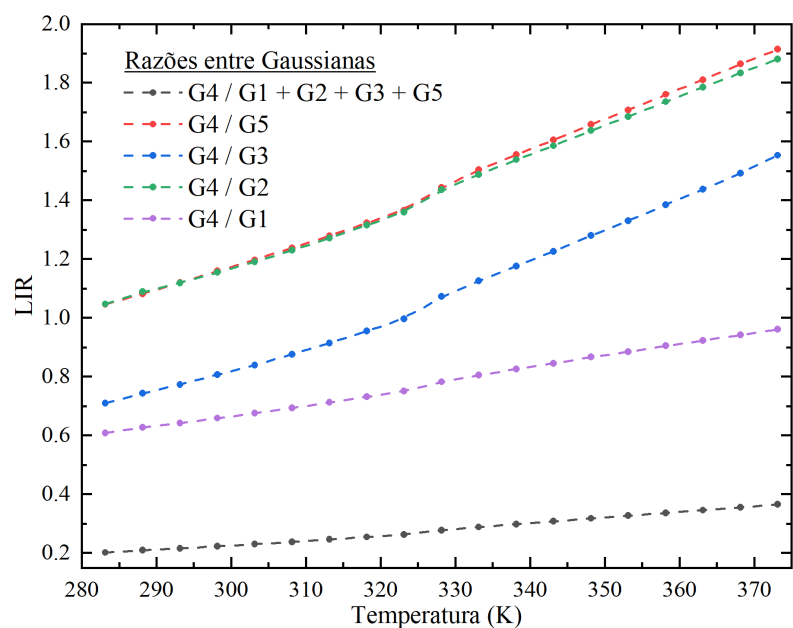


Figura 4.4.11: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R3 do espectro IV da amostra LS-CAS:1Er:2Yb.

Os valores discretos e ajustes exponenciais da razão das áreas entre as gaussianas G4 e G2 para a amostra com 2% de Yb são apresentados na Figura 4.4.12. A diferença percentual que os dados apresentam são de 2,5%, com os ajustes apresentando pequenas diferenças em temperaturas mais elevadas, ou de menor valor no inverso da temperatura.

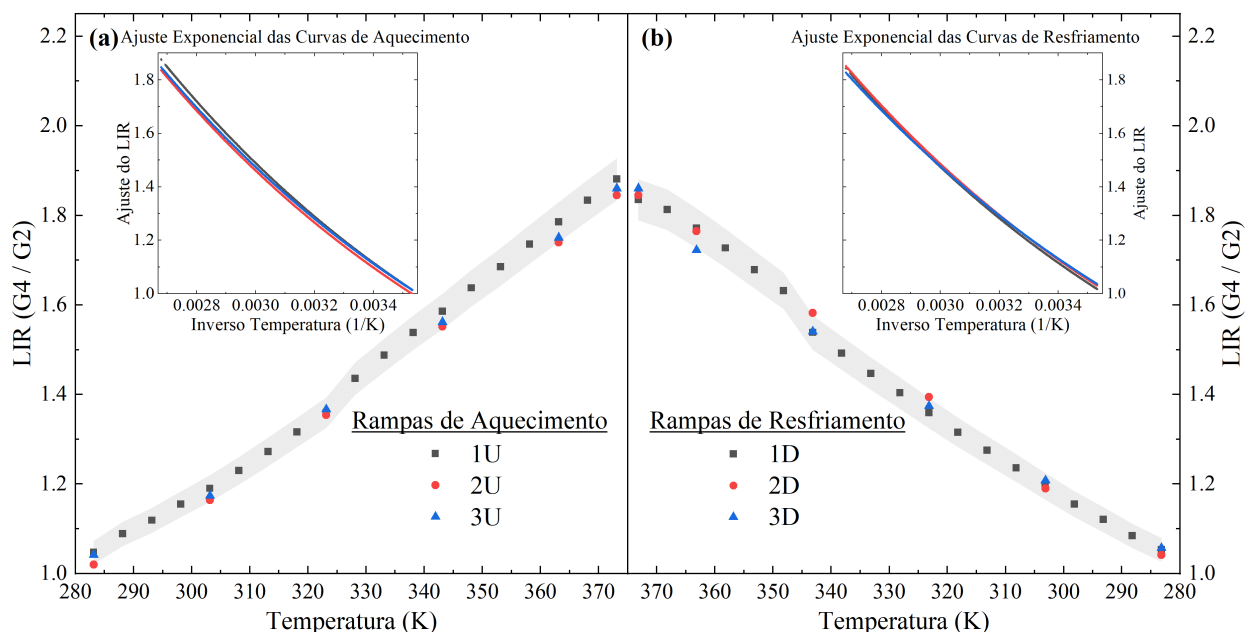


Figura 4.4.12: Valor de LIR em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,99358 e desvio padrão entre os ciclos de 1,3% em 10 °C.

LSCAS:1%Er:3%Yb

A Figura 4.4.13 apresenta o espectro de emissão e emissão normalizada pelo máximo para diferentes temperaturas, utilizando os mesmos parâmetros de laser e foto-sensor que as demais amostras. É possível notar que, além do aumento da intensidade de sinal obtido, a variação da banda de comprimento característico em 1037 nm é maior que a vista nas amostras anteriores, sendo especialmente visível ao comparar os espectros normalizados de cada amostra.

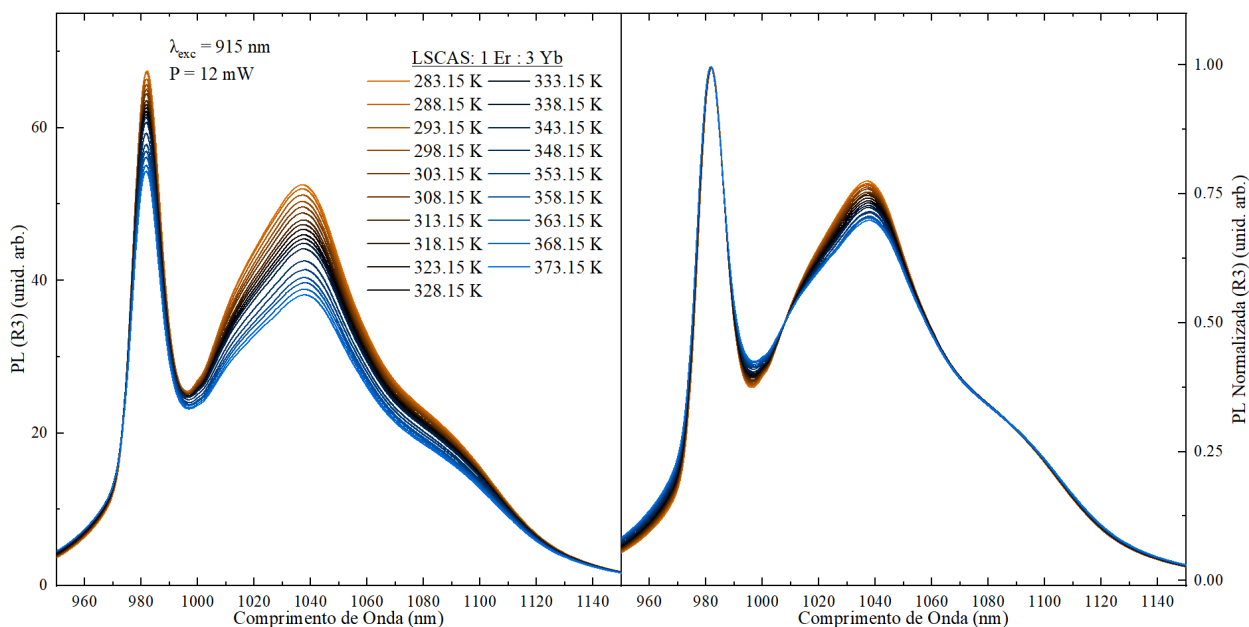


Figura 4.4.13: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb para diferentes temperaturas.

Novamente, na Figura 4.4.14, não é possível distinguir as características de posição de centro e largura das gaussianas obtidas de G1 a G5 quando comparadas com a amostra com 2% de concentração de Itérbio. Porém, é possível perceber um leve aumento na área das gaussianas G1 a G3, e um respectivo aumento na área das bandas nessa mesma região pelos pontos experimentais. Esta diferença será discutida em uma seção mais à frente.

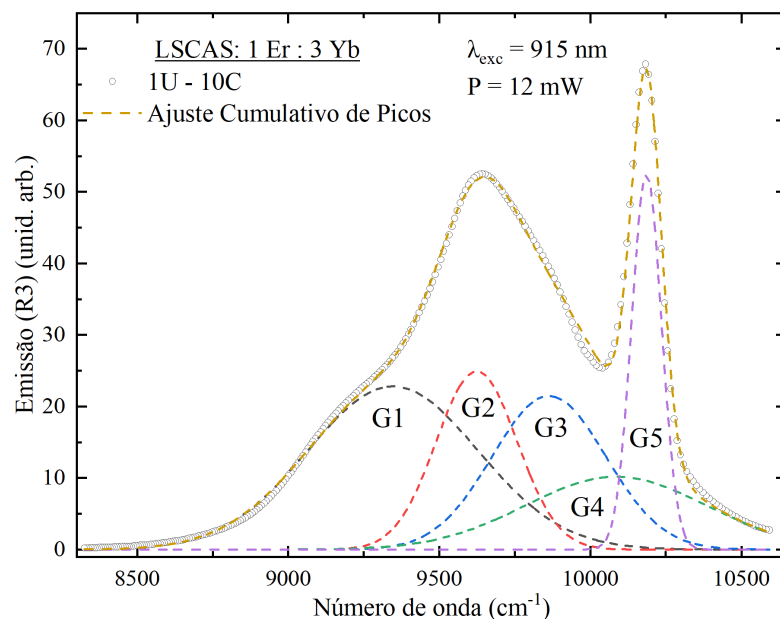


Figura 4.4.14: Deconvolução em gaussianas em R3, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb.

Novamente, é notável na comparação entre as diferentes razões das áreas das gaussianas na Figura 4.4.15, que as razões entre as gaussianas G4 e G5, G4 e G3 e G4 e G2, apresentam as mesmas tendências que na amostra anterior, sendo a diferença nesta figura, somente os valores absolutos entre si, que pode no final, apresentar diferenças em sua comparação, se fosse feito a Sensibilidade Relativa (S_r) entre si, porém pela comparação com as demais amostras, manteve-se a escolha de G4 e G2.

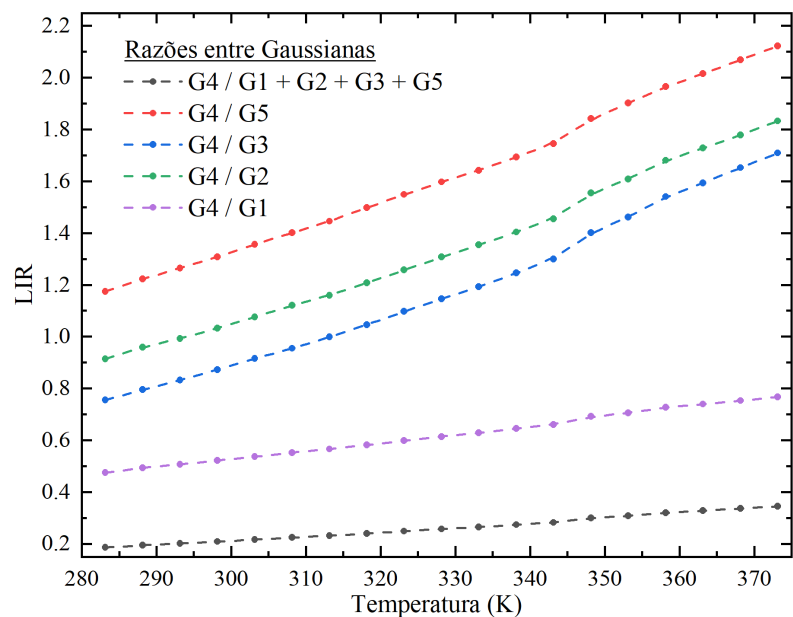


Figura 4.4.15: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R3 do espectro IV da amostra LS-CAS:1Er:3Yb.

A Figura 4.4.16, apresenta os valores de LIR pela temperatura e ajustes exponenciais pelo inverso da temperatura, onde apresentam excelente repetição dos dados com variância percentual de 2% e ajustes, com mesma tendência e extremos de temperatura.

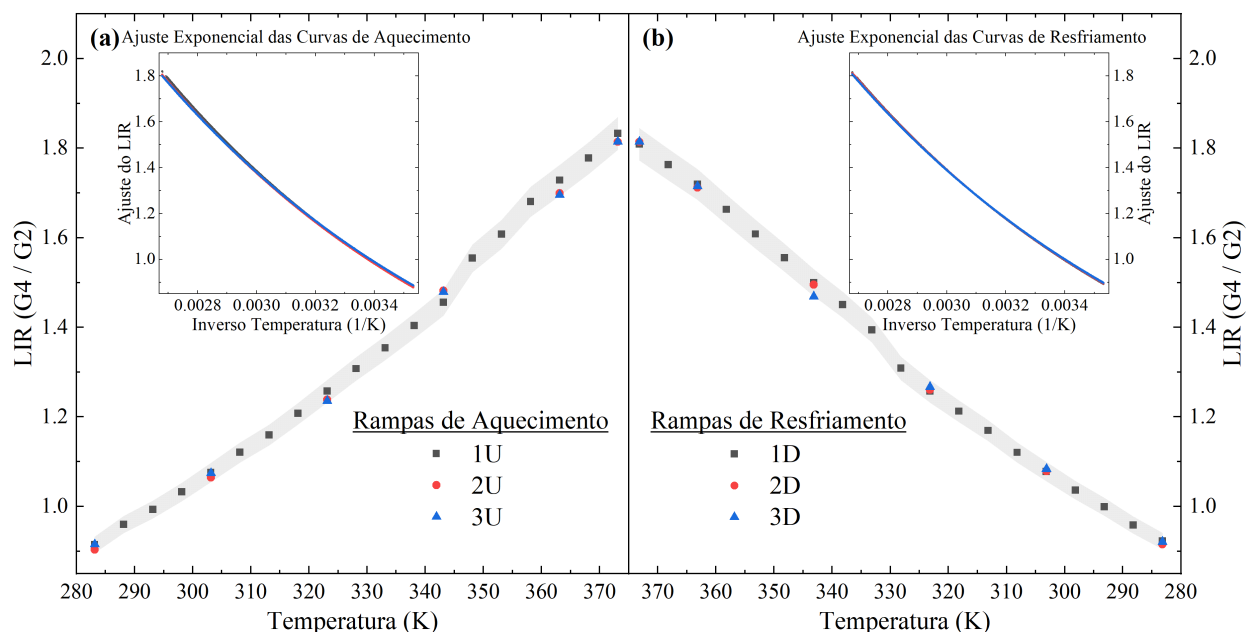


Figura 4.4.16: Valor de LIR em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,99425 e desvio padrão entre os ciclos de 0,9% em 10 °C.

LSCAS:1%Er:4%Yb

Os espectros de emissão e emissão normalizada são apresentados na Figura 4.4.17, onde vemos um salto de intensidade notável em suas temperaturas mais elevadas. Os dados apresentam baixíssimos níveis de ruído, proporcionando melhor separação entre as diferentes curvas de temperaturas. A variação que pode ser observado com clareza no espectro normalizado, é ligeiramente maior do que em amostras anteriores.

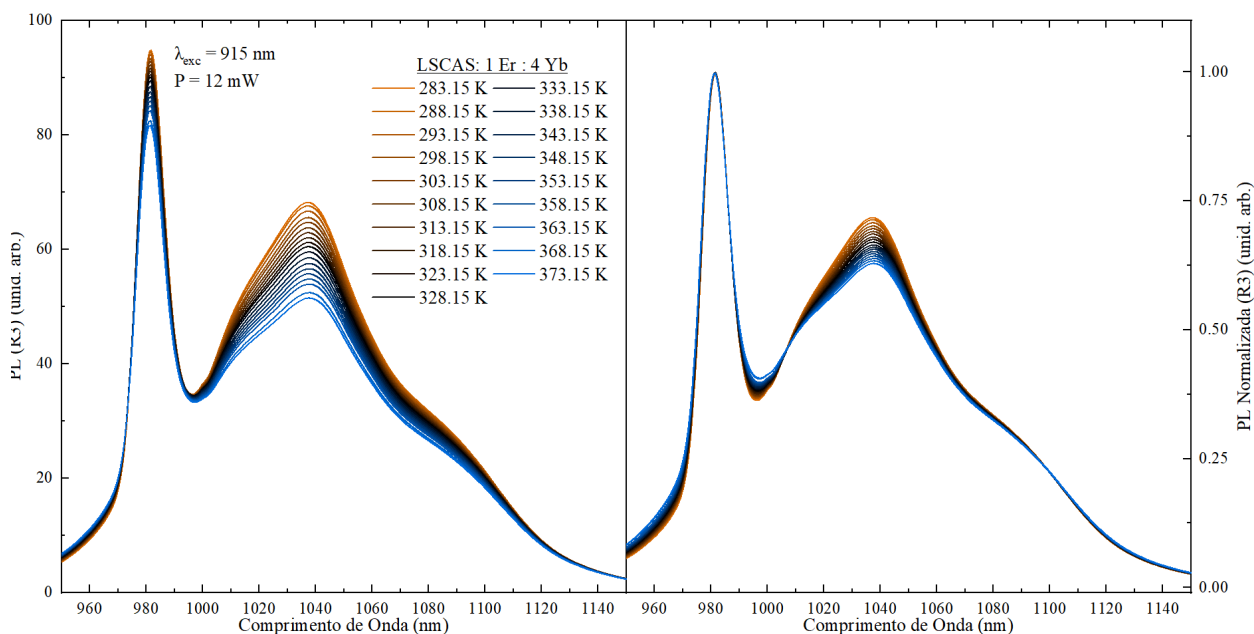


Figura 4.4.17: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb para diferentes temperaturas.

O ajuste gaussiano feito sobre o espectro de emissão da amostra com 4% de Yb em R3, apresenta a melhor aceitação com os dados experimentais de todas as amostras como pode notado na Figura 4.4.18, e não é limitado ao início da faixa temperatura, apresentando nível similar até o final da faixa.

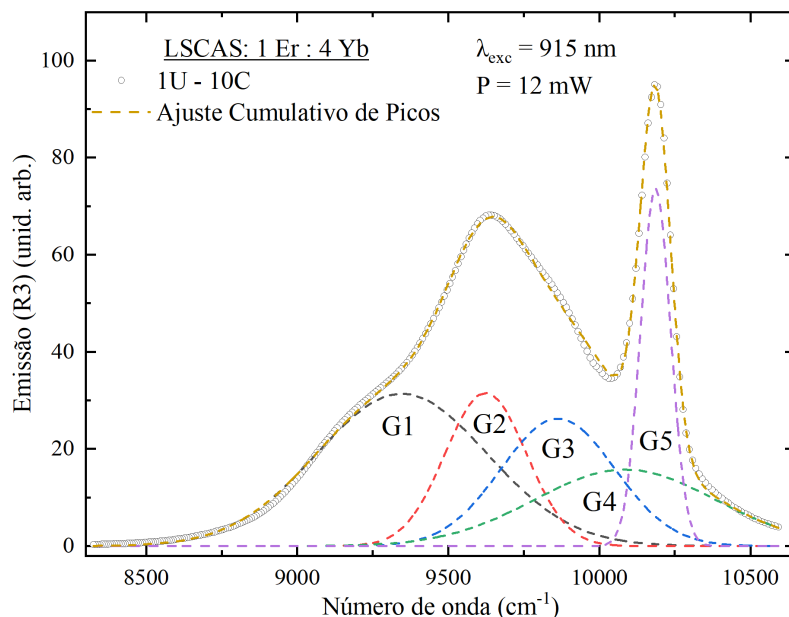


Figura 4.4.18: Deconvolução em gaussianas em R3, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb.

As razões entre as áreas das gaussianas G4/G2 e G4/G3 apresentam comportamentos similares, no entanto com valores absolutos diferentes, enquanto a razão entre G4/G5 apresenta uma inclinação ligeiramente diferente. As razões presentes na Figura 4.4.19, apresentam comportamentos diferentes quanto às outras amostras.

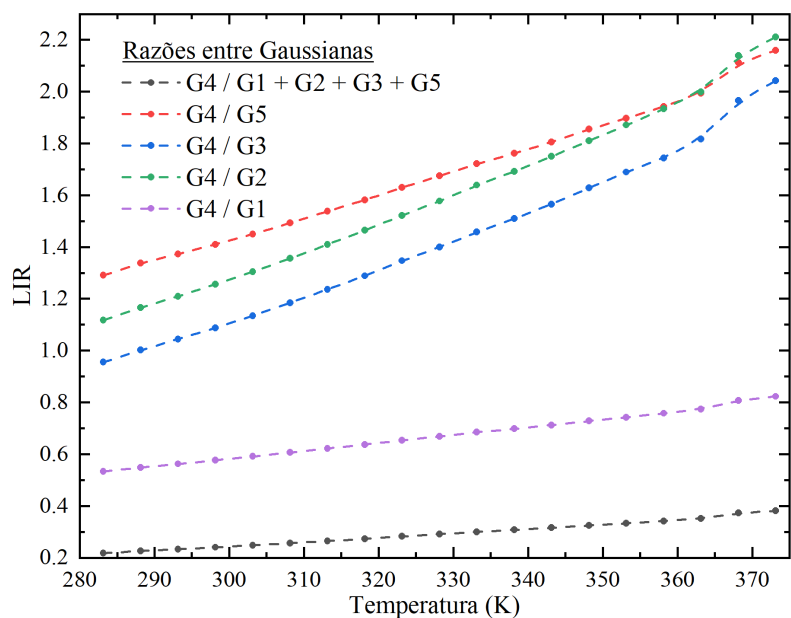


Figura 4.4.19: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R3 do espectro IV da amostra LS-CAS:1Er:4Yb.

Mas, mesmo assim, os valores presentes na Figura 4.4.20 apresentam ótimos resultados para a razão entre G4 e G2, que podem ser notados tanto em seus dados discretos com variância de 5%, e seus ajustes apresentando quase nenhuma diferença, salvo o primeiro ciclo de aquecimento em preto no *inset*.

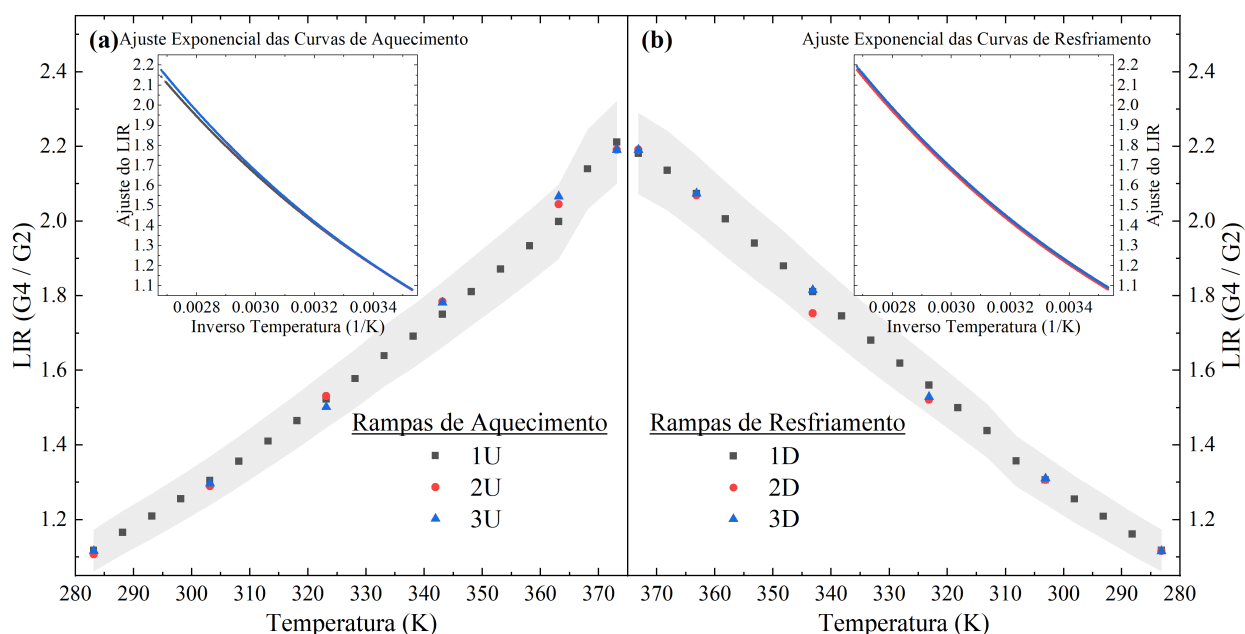


Figura 4.4.20: Valor de LIR em R3 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,99927 e desvio padrão entre os ciclos de 1,1% em 100 °C.

Comparativo R3

Os ajustes das concentrações de Ítérbio de LIR pela temperatura para cada amostra em R3 estão dispostos na Figura 4.4.21. É interessante notar que nessa região do espectro infravermelho, temos uma superposição de emissões do Érbio e Ítérbio. Porém é facilmente perceptível pelos espectros a clara presença de uma dependência com a temperatura, fato que foi notado durante o processos de testes e adequação da medida de luminescência.

Durante os teste, foram encontrados alguns problemas, como, o espectro de emissão muda completamente sua forma quando a amostra está posicionada para obtenção do máximo de intensidade luminescente. Toda a banda com comprimento de onda característico em 980 nm diminui sua intensidade relativa ou desaparece, em comparação com o pico de característico em 1037 nm, e no último caso, o valor mais proeminente aparece por volta do 1070 nm.

Portanto, para a aferição correta, foi determinado a máxima razão > 1 entre as intensidades em 980 nm e 1037 nm em 24 °C (297,15 K), sendo para as amostras: 0,5% Yb - 1.35; 1% Yb - 1.60; 2% Yb - 1.59; 3% Yb - 1.37; 4% Yb - 1.41. A diferença dos valores entre as concentrações se dão pela qualidade óptica do local onde o laser era incidido, regiões que tinham muitas cristalites (pequenos cristais formados na produção do vidro), espalhavam o laser aumentando a região de emissão permitindo reabsorção, e também se posicionado longe dos extremos da amostra.

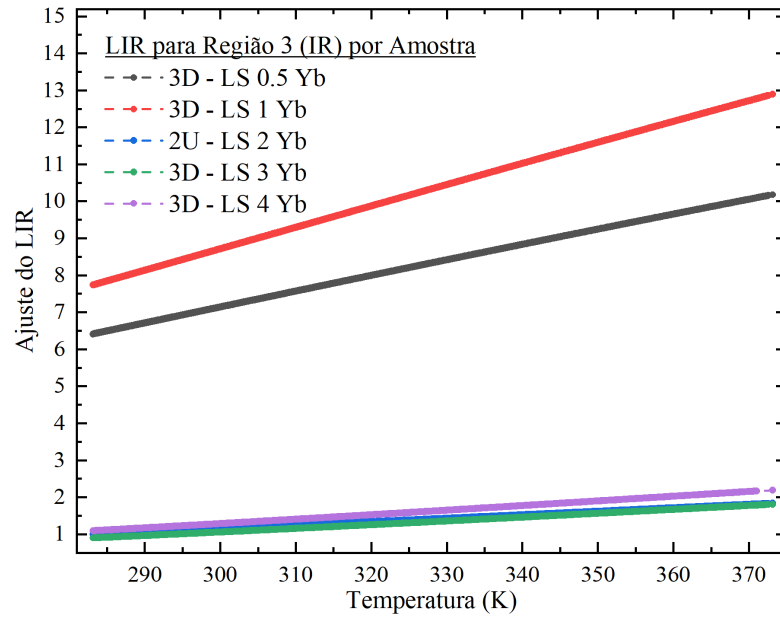


Figura 4.4.21: Comparação da razão de intensidade luminosa pela temperatura variando-se a concentração de Yb em R3 no espectro infravermelho.

Assim, os valores obtidos para amostras com baixas concentrações de Yb não apresentam sinais de baixa relação sinal-ruído conforme pode ser visto em todos os espectros de emissão e emissão normalizada, sendo todos os sinais capturados utilizando os mesmos parâmetros do fotosensor (InGaAs). Porém, os ajustes gaussianos nas baixas concentrações de Itérbio trazem uma dúvida quanto à validade dos valores obtidos, visto que uma das gaussianas participantes da razão escolhida para comparação é a que tem o posição de centro da gaussiana compartilhada com outra, além de serem as únicas que tiveram grande variação do LIR.

Note que, na Figura 4.4.22, os valores de sensibilidade relativa pela temperatura para as amostras LSCAS:1Er:0,5 e 1 Yb são as piores, seguido pela de 2% de Yb. A relação da sensibilidade relativa com os valores de variação do parâmetro selecionado é diretamente proporcional à taxa de variação na temperatura ($\frac{d\Delta}{dT}$) e inversamente proporcional à variação do parâmetro ($\frac{1}{\Delta}$). Portanto, há um balanço que é ideal entre a variação do parâmetro na temperatura escolhido e seu valor absoluto, onde neste caso, fez com que a sensibilidade relativa reduzisse drasticamente.

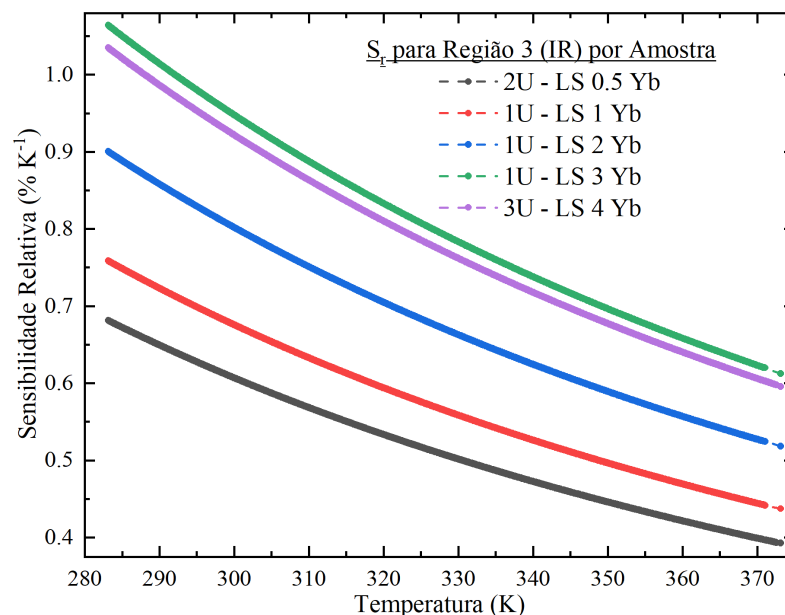


Figura 4.4.22: Comparação da sensibilidade relativa pela temperatura variando-se a concentração de Yb em R3 no espectro infravermelho.

Porém é notável a proximidade dos valores obtidos para as maiores concentrações, indicando uma estagnação no aumento da sensibilidade relativa quanto maior a concentração de Itérbio no material. E pelo valor ser próximo de $1,00\% \text{ K}^{-1}$, é um indicativo de possível utilização como termômetro óptico. Porém, ainda é necessário uma investigação a fundo da região, com uma faixa maior de temperatura, produção de novas amostras com somente Itérbio, e outras concentrações para confirmação de estagnação no aumento da sensibilidade relativa pela concentração de Itérbio.

4.5 Região 4 (R4) - Infravermelho

LSCAS:1%Er:0,5%Yb

Na Figura 4.5.1 temos o espectro de emissão e emissão normalizada pela máxima intensidade de emissão em R4 no infravermelho variando a temperatura. A obtenção desses espectros foi feita sob as mesmas condições experimentais que para R3. Essa região do infravermelho compreende os subníveis emissores de $^4I_{13/2}$ para o nível fundamental $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} [66]. É importante notar que, na maior parte do espectro há uma redução da intensidade luminosa do material devido ao *temperature quenching*, e na figura com emissão normalizada temos uma visualização mais clara de uma diferença na taxa de redução luminescente para a primeira banda, entre 1430 e 1510 nm, e o segundo pico mais proeminente. Onde o primeiro aumenta, relativamente, ao pico de máxima intensidade.

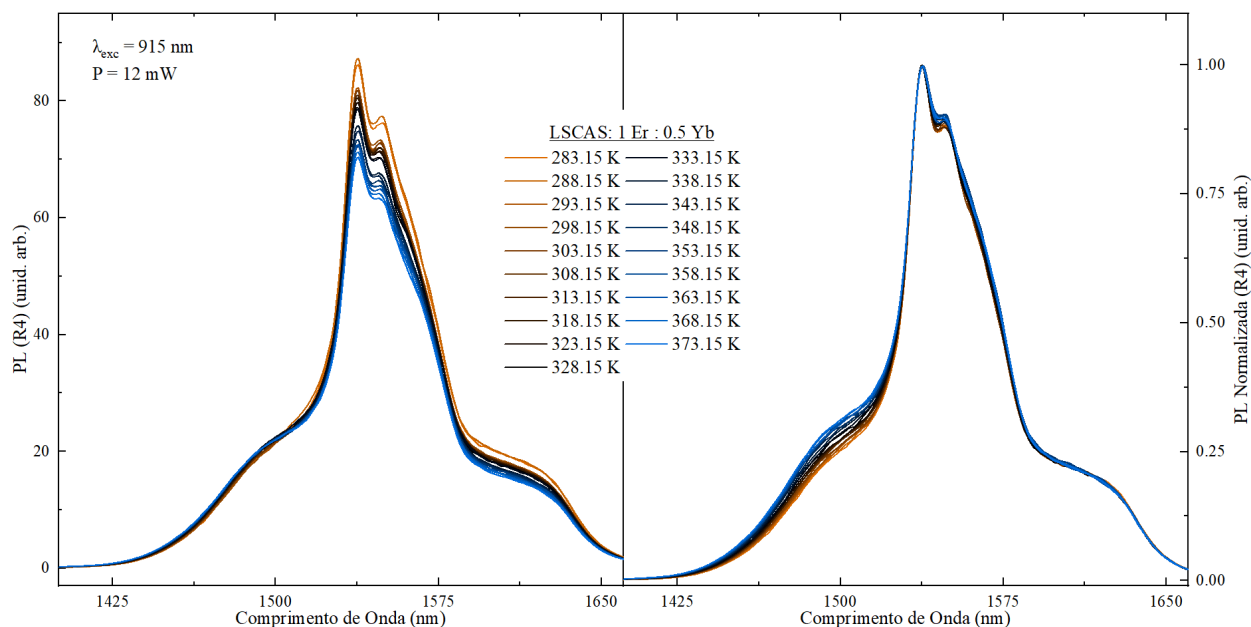


Figura 4.5.1: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.

O nível excitado de energia $^4I_{13/2}$ apresenta subníveis separados como pode ser visto na Figura 2.4.6, portanto o espectro de emissão deconvoluído na Figura 4.5.2 apresenta cinco gaussianas (G1 a G5) dispostas a uma diferença energética de aproximadamente 1000 cm^{-1} .

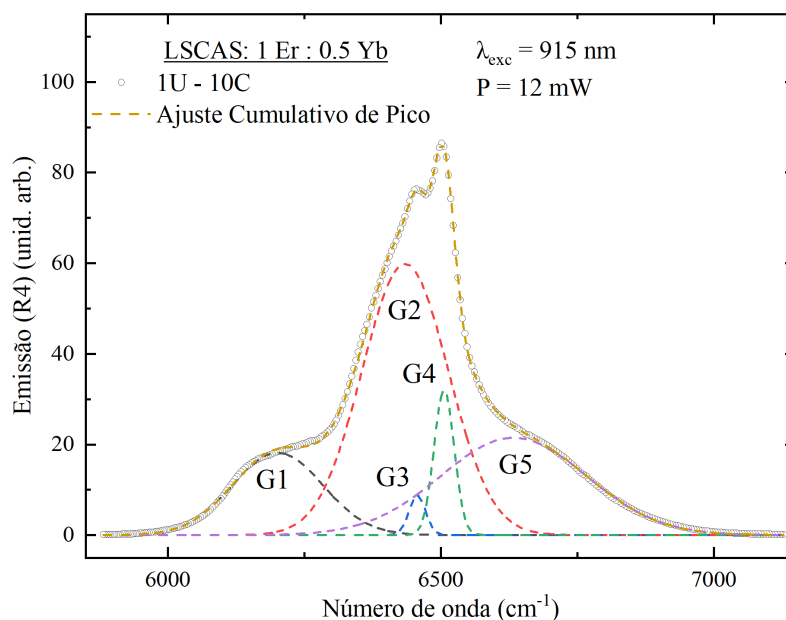


Figura 4.5.2: Deconvolução em gaussianas em R4, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb.

Devido à permanência da intensidade luminosa em G3 e a variação do pico G5, como apresentado nos espectros de emissão na Figura 4.5.1, temos a possibilidade de se fazer LIR entre G5 e G3, confirmado pela Figura 4.5.3. Os valores das gaussianas por mais que estejam com uma certa variância, as razões restantes não apresentam quase nenhuma variação do LIR, tornando uma aferição mais complexa.

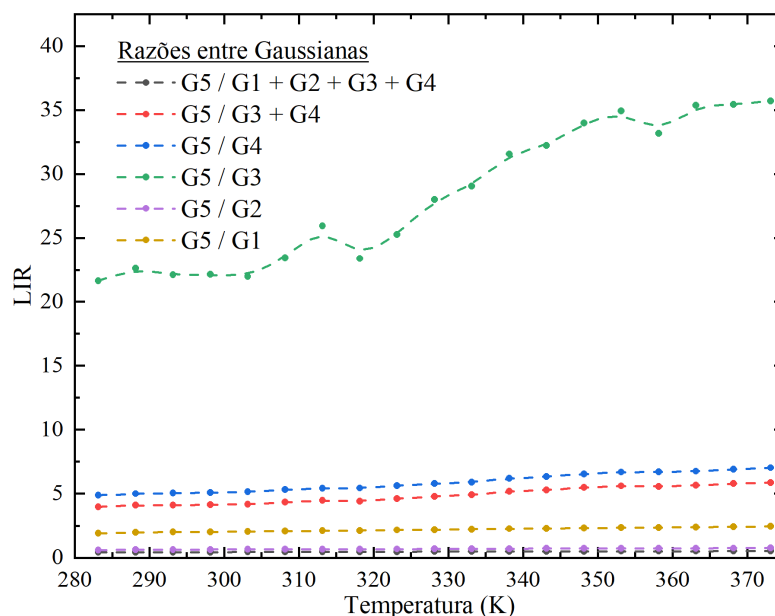


Figura 4.5.3: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R4 do espectro IV da amostra LS-CAS:1Er:0,5Yb.

Os valores de razão obtidos para cada ciclo e seus ajustes exponenciais estão presentes na Figura 4.5.4, onde temos uma alta variância das razões para os diferentes ciclos, em torno de 10%, e seus ajustes exponenciais pelo inverso da temperatura apresentam uma grande diferença entre os ciclos. Estes resultados demonstram que medidas tomadas nessa região serão pouco confiáveis. Note que nas medidas de aquecimento, o primeiro e terceiro ciclo concordam os valores, enquanto no resfriamento somente o primeiro e o segundo ciclo concordam.

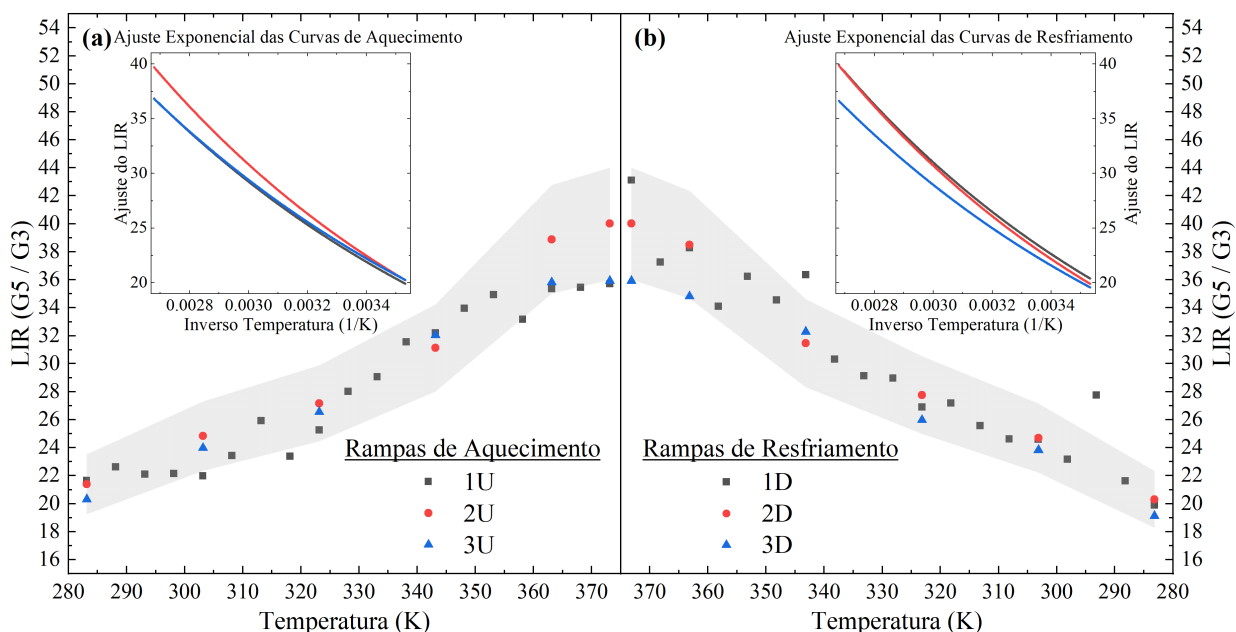


Figura 4.5.4: Valor de LIR em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:0,5Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,90211 e desvio padrão percentual entre os ciclos de 4,4% em 100 °C.

LSCAS:1%Er:1%Yb

Nos espectros de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima apresentados na Figura 4.5.5 é possível perceber melhor a baixa variação de intensidade no início do espectro. Sendo que o final do espectro apresenta uma variação ínfima, principalmente após 1560 nm. Apenas ressaltando, aqui a intensidade luminescente captada é maior que para a amostra de menor concentração de Itérbio.

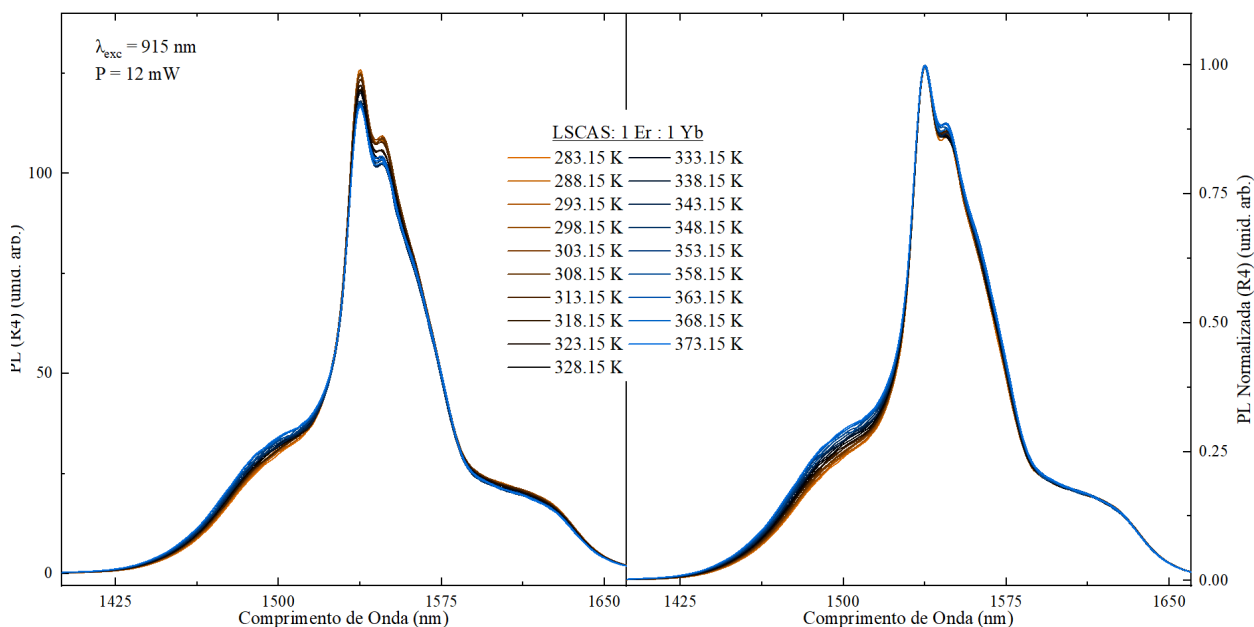


Figura 4.5.5: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb para diferentes temperaturas.

Novamente, a Figura 4.5.6 apresenta o espectro de emissão deconvolvido em cinco gaussianas, que apresentam um nível de ajuste similar aos dados experimentais vistos na mesma região da amostra anterior.

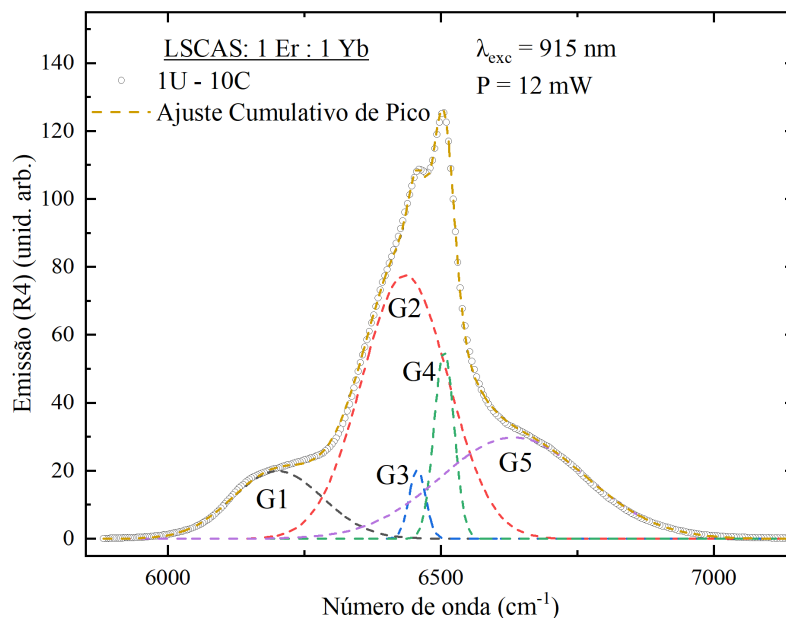


Figura 4.5.6: Deconvolução em gaussianas em R4, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb.

Diferentemente da amostra anterior, é notável na Figura 4.5.7 a tendência de estabilização do

comportamento da razão entre as gaussianas G5 e G3, com um valor de variação absoluto menor, no entanto, mais consistente durante a faixa de temperatura estudada.

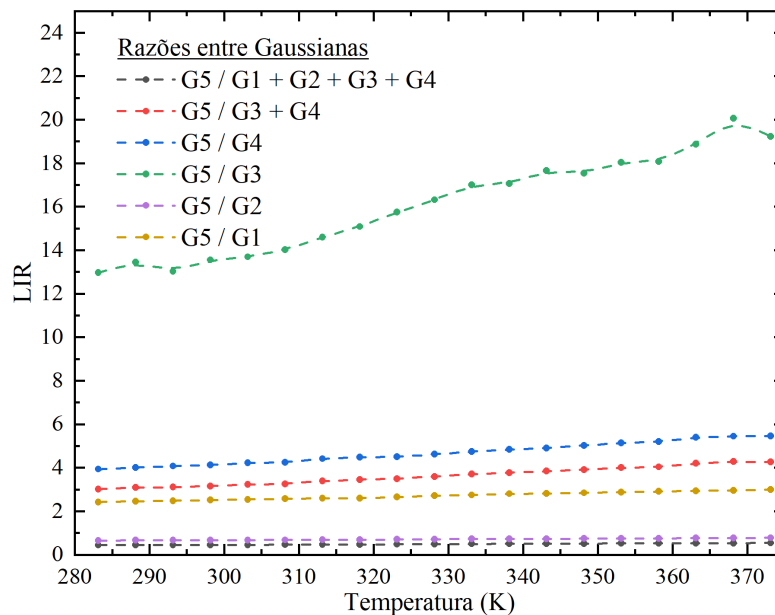


Figura 4.5.7: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R4 do espectro IV da amostra LS-CAS:1Er:1Yb.

Na Figura 4.5.8 é possível notar uma melhor estabilidade das razões obtidas entre os ciclos com a variância percentual reduzindo à 3%, refletindo em seus ajustes exponenciais pelo inverso da temperatura. Os ajustes tendem a manter o comportamento na maioria da variação do inverso da temperatura.

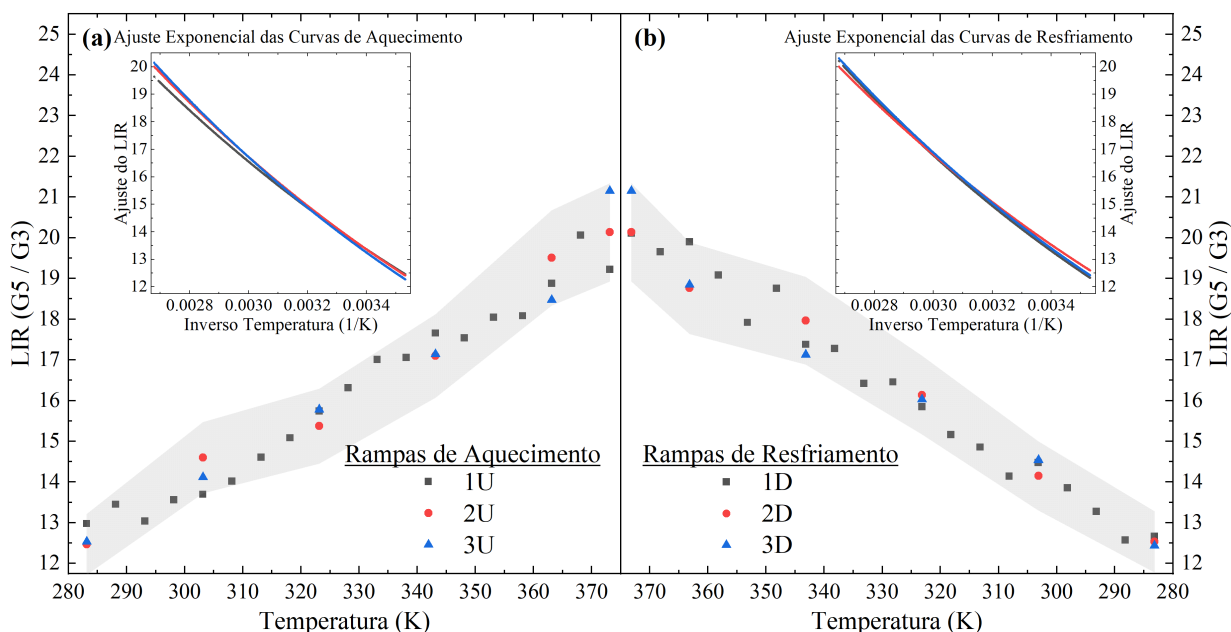


Figura 4.5.8: Valor de LIR em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:1Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,95910 e desvio padrão percentual entre os ciclos de 1,30% em 100 °C.

LSCAS:1%Er:2%Yb

Novamente, com o aumento da concentração de Itérbio, há o aumento da intensidade do sinal como pode ser visto no espectro de emissão e emissão normalizada na Figura 4.5.9, no entanto, podemos ver uma melhor separação entre as curvas de diferentes temperaturas na primeira parte da banda de emissão, e uma melhor separação, do pico secundário perto de 1550 nm, no espectro normalizado.

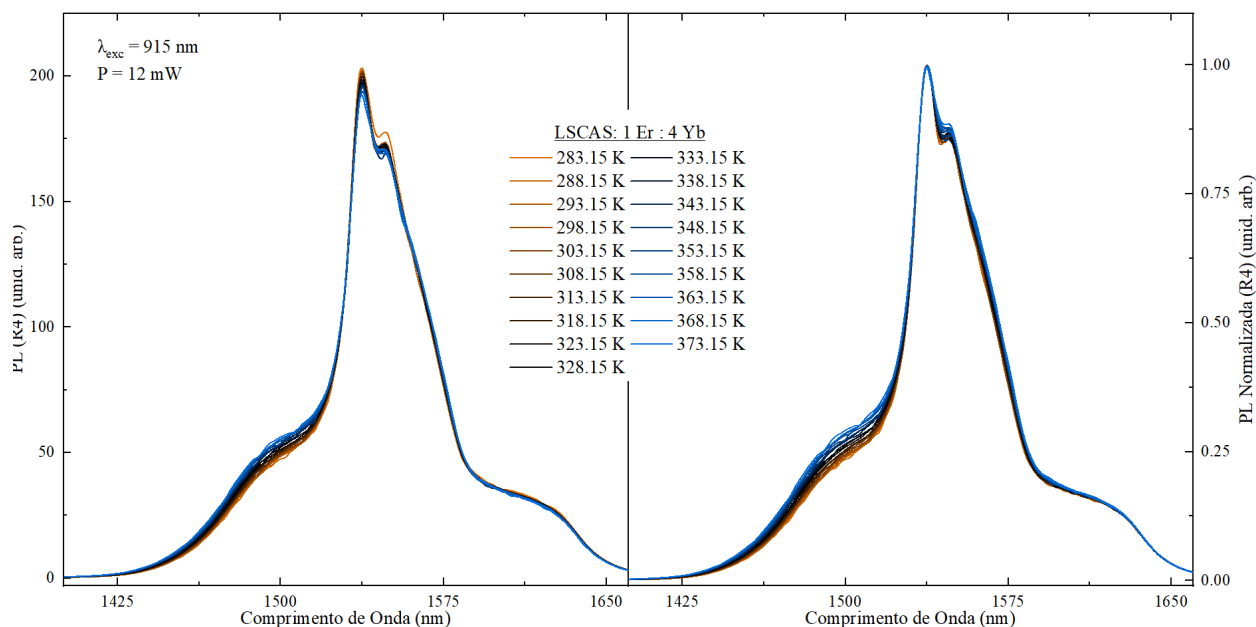


Figura 4.5.9: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb para diferentes temperaturas.

O ajuste cumulativo que pode ser visto no espectro de emissão da primeira rampa de aquecimento na Figura 4.5.10, apresenta excelente adesão visual aos dados obtidos. Nenhuma grande diferença é notada nas gaussianas detectadas quando comparado às amostras anteriores.

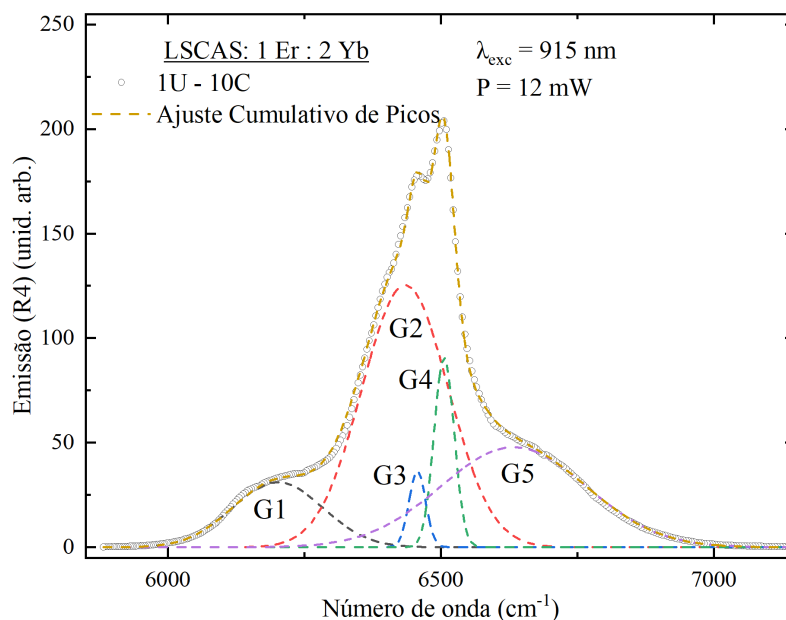


Figura 4.5.10: Deconvolução em gaussianas em R4, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb.

Como já visto em amostras anteriores, na Figura 4.5.11 podemos ver as mesmas tendências, com a diferença sendo que a razão entre G5 e G3, apresenta um comportamento mais errático, porém seguindo ainda assim a tendência com uma estagnação aparente no final da faixa de temperatura.

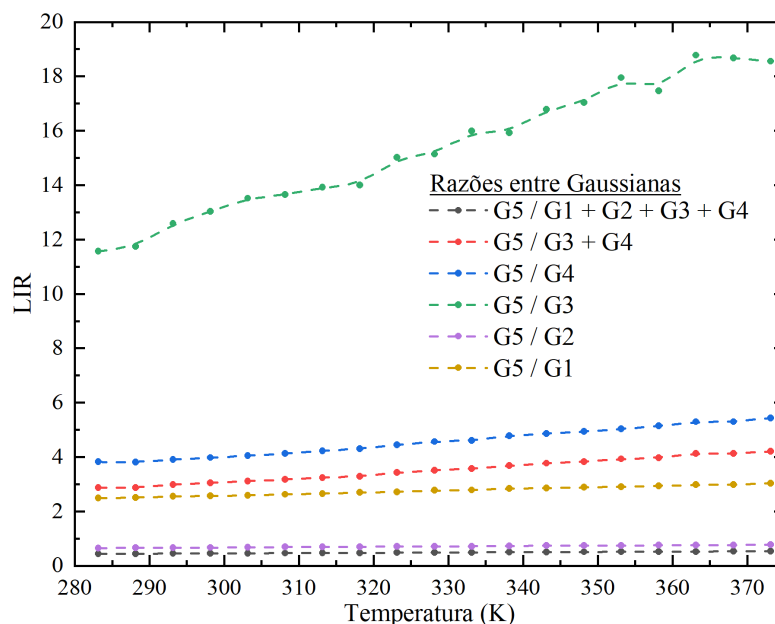


Figura 4.5.11: Comparação entre as diferentes razões de áreas possíveis em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb.

Por mais que os valores discretos para os ciclos de aquecimento apresentados na Figura 4.5.12 estejam com uma baixa variação percentual de 6%, vemos que os ciclos de resfriamento apresentam maior variância de 10%, com os ajustes tendo grandes diferenças em suas tendências e comportamento no geral. Não é possível determinar uma causa para a anomalia, visto que, na região anterior da mesma amostra, que fora obtida simultaneamente, não apresenta qualquer variação exacerbada como esta.

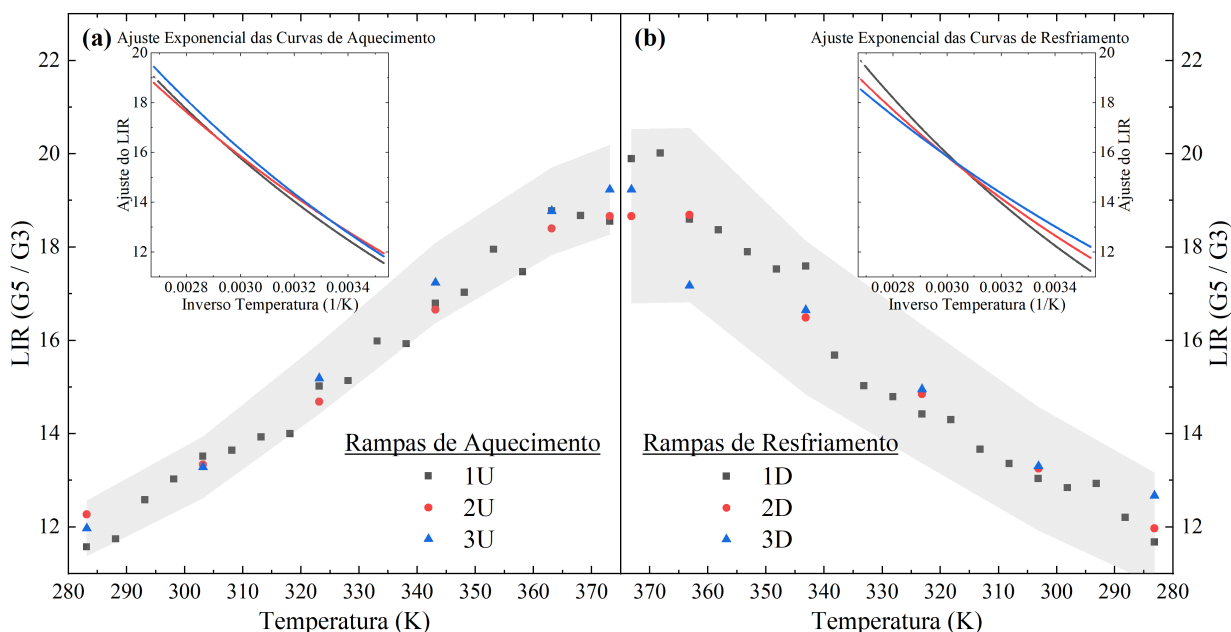


Figura 4.5.12: Valor de LIR em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:2Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,95520 e desvio padrão entre os ciclos de 2,8% em 10 °C.

LSCAS:1%Er:3%Yb

Na Figura 4.5.13 tem-se a emissão e emissão normalizada pelo máximo para diferentes temperaturas. Nela é possível notar o aumento de intensidade de sinal total e o salto de intensidade que ocorre entre as curvas de 318 e 323 K. Não é claro o que ocasionou essa perturbação nas medidas, visto que não há o mesmo salto de intensidade em R3 entre as mesmas temperaturas.

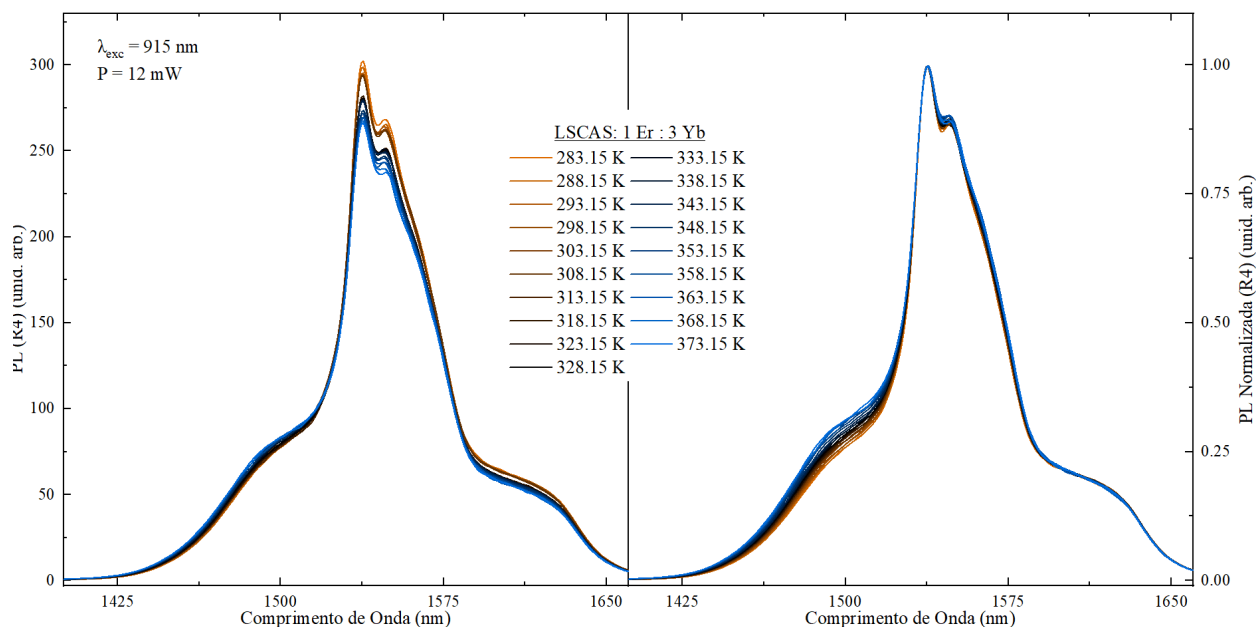


Figura 4.5.13: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb para diferentes temperaturas.

Na Figura 4.5.14, tem-se o ajuste gaussiano feito sobre a primeira rampa de aquecimento da amostra com 3% de Yb em R4, e apresenta um aumento relativo da área de G2 sobre a área de outras gaussianas, modificando levemente o espectro.

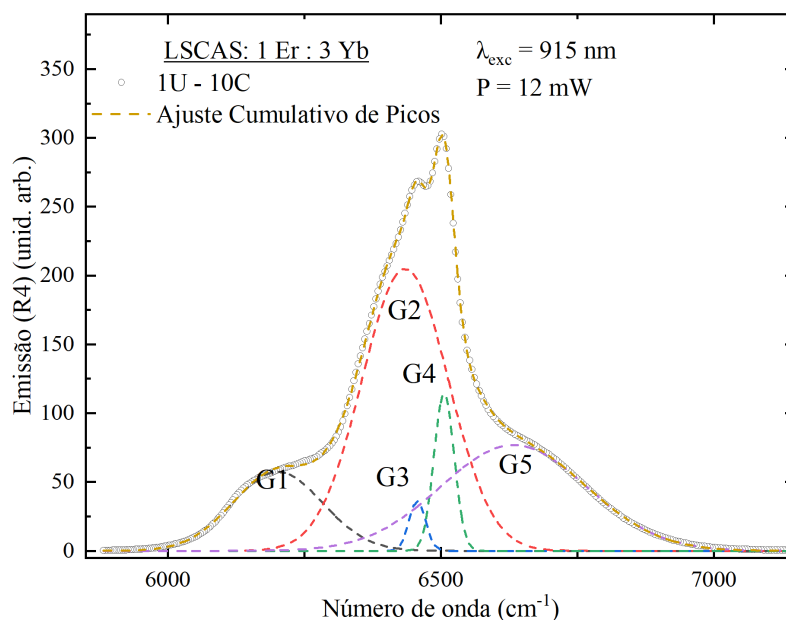


Figura 4.5.14: Deconvolução em gaussianas em R4, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb.

Não há mudanças na Figura 4.5.15 em comparação com o os valores de LIR pela temperatura apresentados em amostras anteriores.

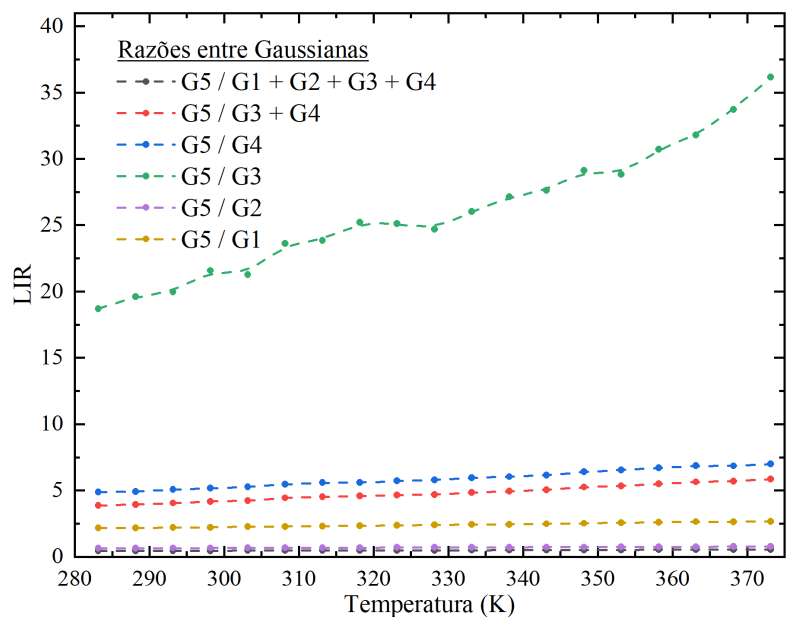


Figura 4.5.15: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R4 do espectro IV da amostra LS-CAS:1Er:3Yb.

Os valores de LIR pela temperatura e seus ajustes exponenciais para a amostra de 3% Yb são apresentados na Figura 4.5.16, onde apresentam variância de 10%, e seus ajustes mostram comportamentos diferentes entre os ciclos.

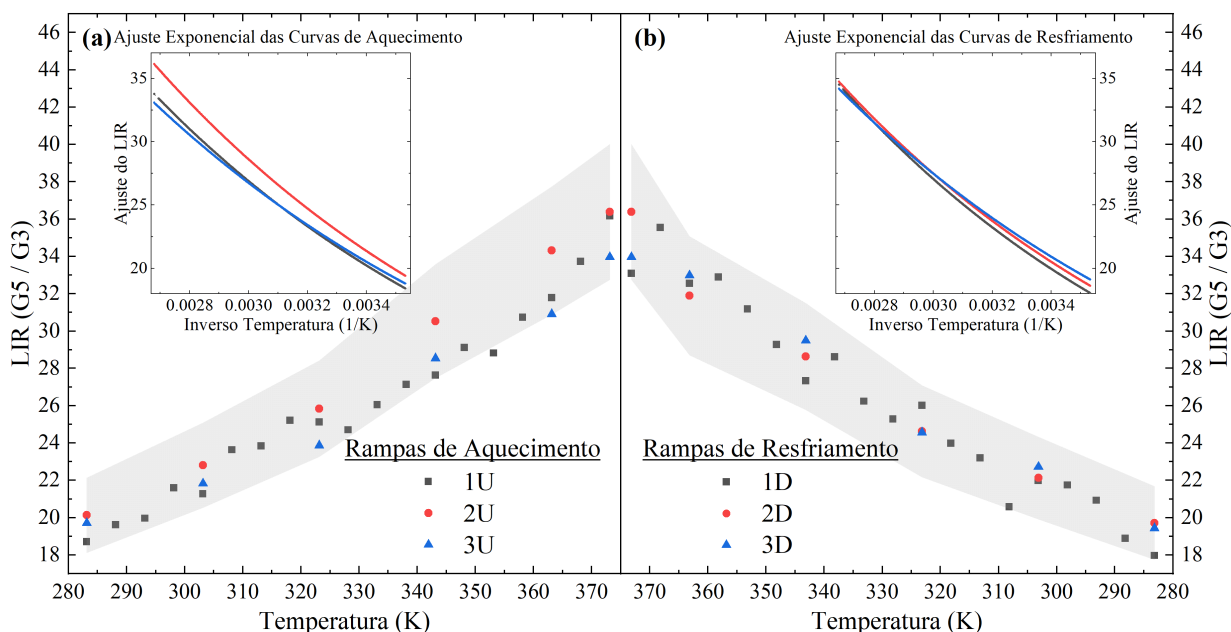


Figura 4.5.16: Valor de LIR em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:3Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,99927 e desvio padrão entre os ciclos de 3,1% em 100 °C.

LSCAS:1%Er:4%Yb

Novamente, é possível notar o aumento de intensidade de sinal dos espectros de emissão e emissão normalizada, e que não há salto muito perceptível entre as diferentes curvas de temperaturas na Figura 4.5.17. O espectro normalizado explicita como a maior variação entre as amostras para a região R4.

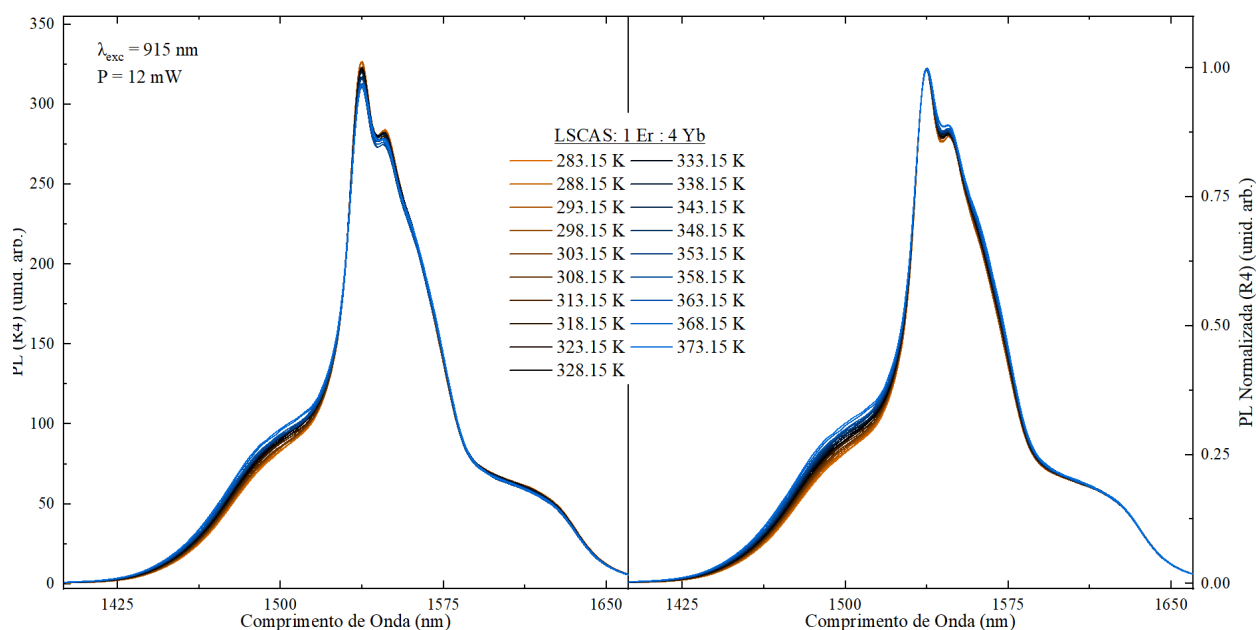


Figura 4.5.17: Espectro de emissão e emissão normalizada pela intensidade máxima em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb para diferentes temperaturas.

A deconvolução por gaussianas do espectro de emissão da amostra com 4% de Yb na Figura 4.5.18 não apresenta nenhuma diferença perceptível em comparação a outras amostras.

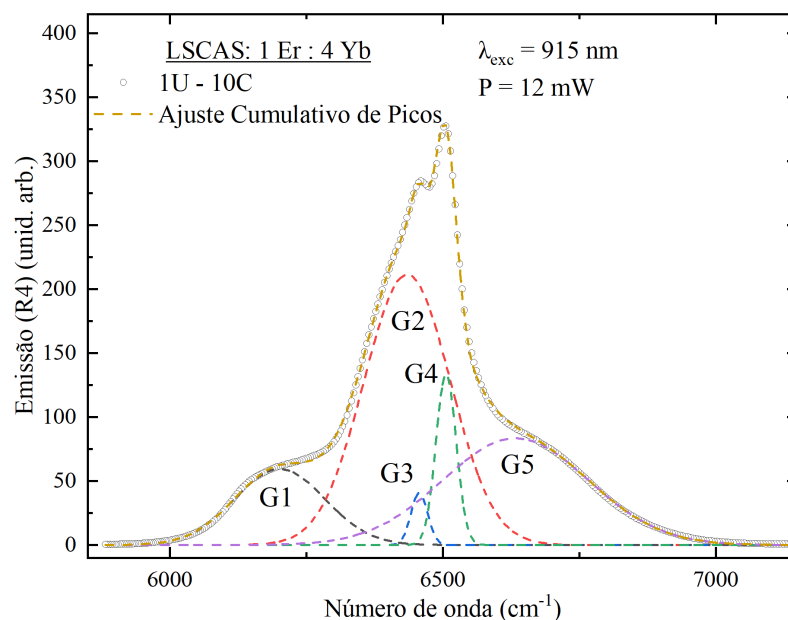


Figura 4.5.18: Deconvolução em gaussianas em R4, nomeadas de G1 a G5, do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb.

Temos uma leve melhora da estabilidade da razão pela temperatura entre as gaussianas G5 e G3

como pode ser visto na Figura 4.5.19, porém não é o suficiente para criar disparidade com as outras concentrações.

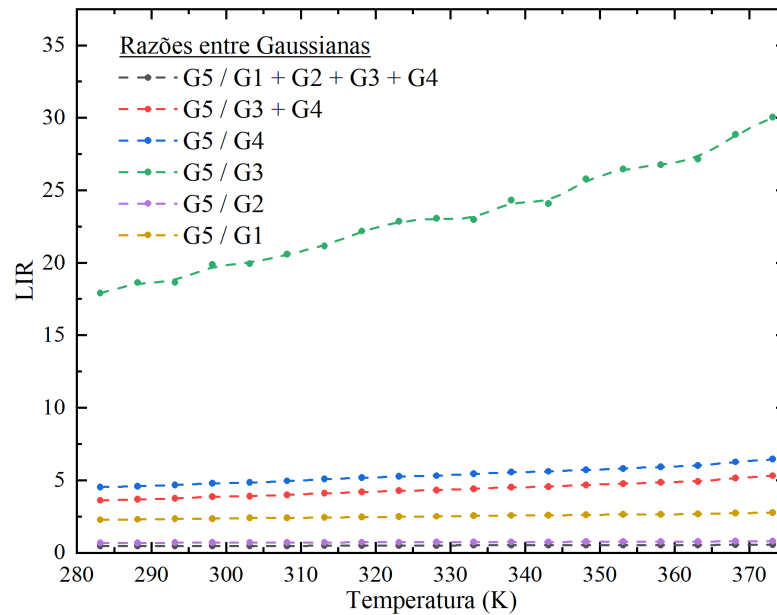


Figura 4.5.19: Comparação entre as diferentes razões possíveis em R4 do espectro IV da amostra LS-CAS:1Er:4Yb.

A Figura 4.5.20 apresenta os valores de razão de intensidades para R4 e seus ajustes exponenciais. Os ajustes apresentam grande disparidade entre os ciclos, onde os dados mais estáveis são do segundo e terceiro ciclo, porém ainda apresentam em média, uma variação de 5%.

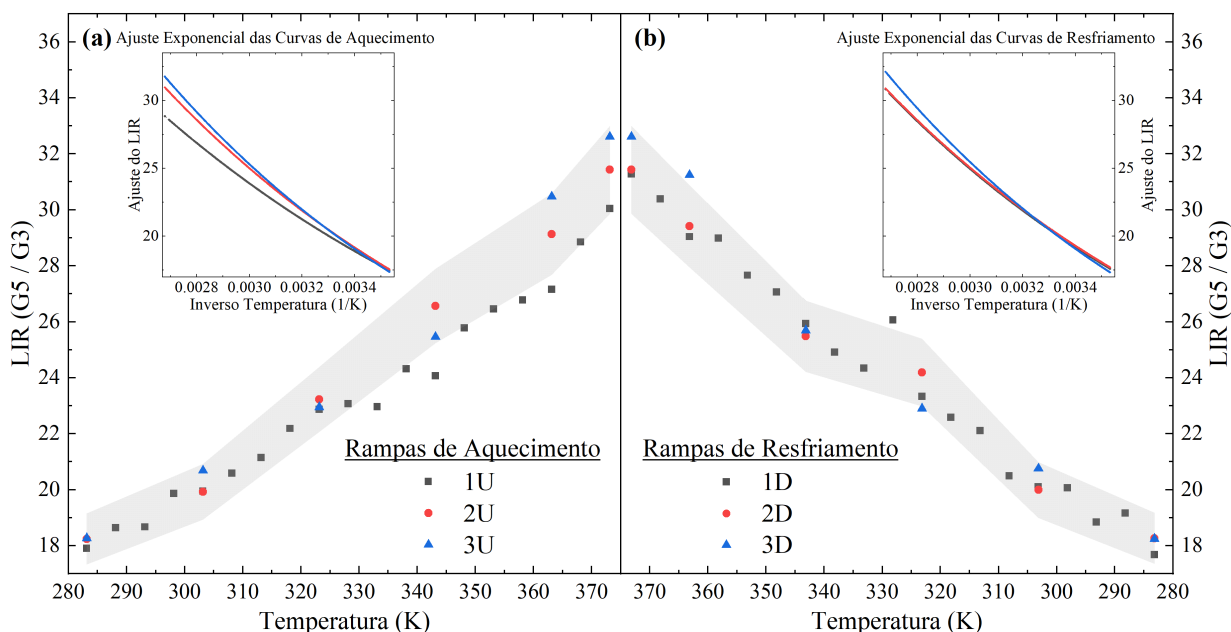


Figura 4.5.20: Valor de LIR em R4 do espectro IV da amostra LSCAS:1Er:4Yb. (a) Ciclos de aquecimento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. (b) Ciclos de resfriamento e em *inset* o ajuste exponencial dos valores discretos de LIR. Menor valor registrado para as curvas ajustadas foi de R^2 de 0,97250 e desvio padrão entre os ciclos de 3,9% em 100 °C.

Comparativo R4

Para a última região, R4, os valores dos melhores LIR para cada amostra pela temperatura são apresentados na Figura 4.5.21, é possível notar que, aparentemente, há dois comportamentos diferentes entre as concentrações. Porém o que todos têm em comum, é seu valor absoluto de razão relativamente alto.

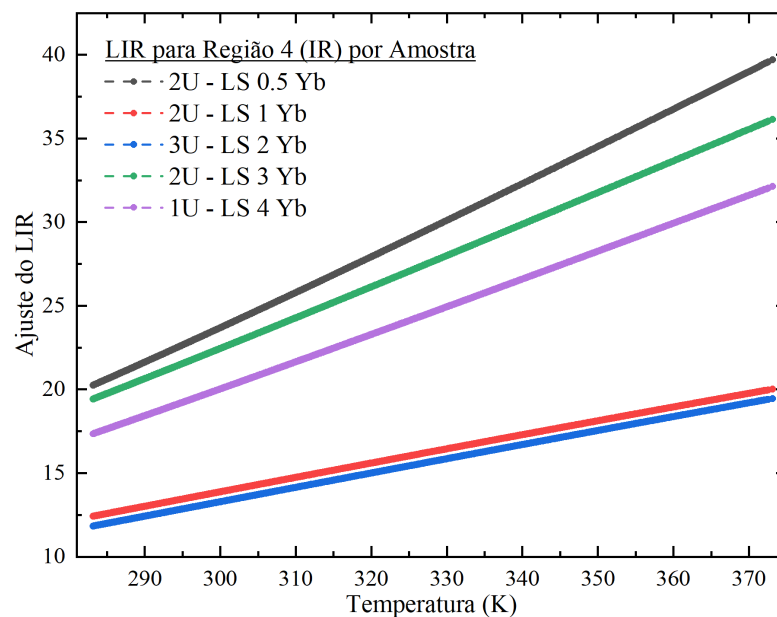


Figura 4.5.21: Comparação da razão de intensidade luminosa pela temperatura variando-se a concentração de Yb em R4 no espectro infravermelho.

Portanto, quando avaliamos os valores de sensibilidade relativa na faixa de temperatura medida na Figura 4.5.22, notamos que há vasta diferença entre as concentrações de Itérbio. Os valores estão próximos de $1\% \text{ K}^{-1}$, o que é indicativo para uso em termometria luminescente.

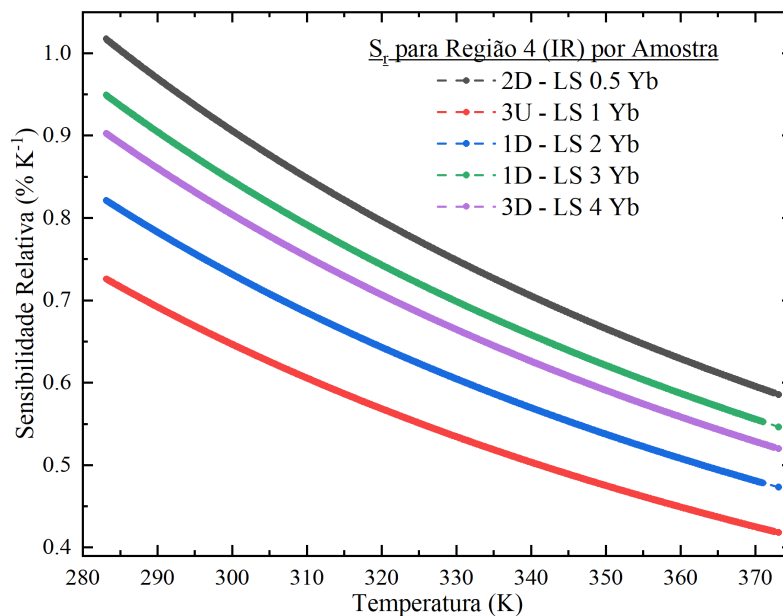


Figura 4.5.22: Comparação da sensibilidade relativa pela temperatura variando-se a concentração de Yb na região R4 no espectro infravermelho.

Embora apresente a maior sensibilidade relativa, a amostra com 0,5% de Itérbio apresenta

também uma dificuldade maior na obtenção de dados com pouco ruído. Sendo assim, a amostra mais relevante nessa região é a com 3% de Itérbio, que apresenta a segunda melhor sensibilidade relativa, e alta emissão, proporcionando melhores deconvoluções.

5 Conclusões

Neste trabalho foram apresentados brevemente a história da termometria, suas aplicações, materiais, e seus desafios. Com o desenvolvimento da ciência no todo e na escala nanométrica, surgiu a busca por termômetros que tenham características que não interfiram com o ambiente que estão aferindo. Como solução, foram propostos termômetros ópticos/luminescentes pela dependência direta com a temperatura de propriedades de emissão, seja intensidade ou tempo de decaimento. Desde então, a busca por materiais que sejam resistentes e apresentem resolução térmica suficiente pela sua luminescência são desenvolvidos e caracterizados.

Neste cenário, foram realizados experimentos de espectroscopia de absorção e luminescência e termometria luminescente na faixa de temperatura de 10 a 100 °C, com cinco amostras LSCAS:1Er:xYb de concentrações de 0,5% a 4% de Itérbio. Foram analisadas quatro regiões, denominadas de R1 a R4, do visível ao infravermelho próximo. Todas as regiões apresentaram comportamento termométrico, porém nas regiões R2 e R4, apresentaram dificuldades que diminuem a possibilidade à aplicação termométrica. Por exemplo R2, apresenta a menor sensibilidade relativa $\approx 0,55 \% K^{-1}$, enquanto o espectro R4 são emissões dos sub-níveis de apenas um nível, limitando a faixa de temperatura que a região possa ser utilizada. As regiões R1 e R3 apresentaram significativa resposta termométrica na faixa de temperatura escolhida, com os melhores valores no limite inferior da faixa avaliada, apresentando sensibilidades relativas entre 1,45 e 0,7 $\% K^{-1}$ e 1,05 e 0,4 $\% K^{-1}$ respectivamente.

Mais estudos são necessários para continuação da caracterização termométricas das concentrações e regiões que tiveram respostas termométricas positivas, como resolução térmica, resolução espacial, e uma faixa de temperaturas mais ampla.

Perspectivas futuras

- Desenvolvimento e automação da técnica de termometria luminescente;
- Estudo aprofundado da região de emissão do Itérbio e Érbio e sua dependência térmica;
- Estudo da técnica de nanotermometria;

Referências

- [1] M. Dramićanin, *Luminescence Thermometry: Methods, Materials and Applications*. Woodhead Publishing, 2018.
- [2] P. Saunders, *Radiation Thermometry: Fundamentals and Applications in the Petrochemical Industry*. SPIE, 2007.
- [3] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística (2ª ed)*. EdUSP, 1999.
- [4] C. D. S. Brites, S. Balabhadra, and L. D. Carlos, *Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry*. Advanced Optical Materials, 2019.
- [5] L. Michalski, K. Eckersdorf, J. Kucharski, and J. McGhee, *Temperature measurement*. John Wiley & Sons (2nd ed), 2001.
- [6] M. Beaurepaire, *Le médecin italien Sanctorius invente le thermomètre à air*. La Météorologie, 1995.
- [7] M. Picquart and I. C. Morales, *De la temperatura y su medición*. Latin-American Journal of Physics Education, 2017.
- [8] D. P. DeWitt and G. D. Nutter, *Theory and Practice of Radiation Thermometry*. John Wiley & Sons, Inc., 1988.
- [9] V. S. Zanuto, O. A. Capeloto, R. F. Muniz, M. Sandrini, J. H. Rohling, M. L. Baesso, and L. A. O. Nunes, *Two ratiometric thermometry methods based on the interplay between Eu^{2+} and Eu^{3+} and single Eu^{3+} emissions on OH^-* . Materials Research Bulletin, 2021.
- [10] S. A. Hilderbrand, F. Shao, C. Salthouse, U. Mahmood, and R. Weissleder, *Upconverting luminescent nanomaterials: application to in vivo bioimaging*. Chemical Communications, 2009.
- [11] S. Sanders, R. G. Waarts, D. G. Mehuys, and D. F. Weich, *Laser diode pumped 106 mW blue upconversion fiber laser*. Applied Physics Letters, 1995.
- [12] J. da Silva, G. F. de Sá, and P. A. Santa-Cruz, *White light simulation by up-conversion in fluoride glass host*. Journal of Alloys and Compounds, 2002.
- [13] T. Trupke, A. Shalav, B. S. Richards, P. Würfel, and M. A. Green, *Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006.

- [14] I. A. A. Terra, *Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}* . PhD thesis, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, 2013.
- [15] Y. Wang and J. Ohwaki, *High efficiency infrared-to-visible upconversion of Er^{3+} in $BaCl_2$* . Journal of Applied Physics, 1993.
- [16] D. F. de Sousa, J. A. Sampaio, and L. A. O. Nunes, *Energy transfer and the 2.8- μm emission of Er^{3+} - and Yb^{3+} -doped low silica content calcium aluminate glasses*. Physical Review B, 2000.
- [17] L. D. Livanova, I. G. Saitkulo, and A. L. Stolov, *Summation processes for quanta in CaF_2 and SrF_2 single crystals activated with Tb^{3+} and Yb^{3+} ions*. Soviet Physics Solid State, 1969.
- [18] E. Nakazawa and S. Shigeo, *Cooperative Luminescence in $YbPO_4$* . Physical Review Letters, 1970.
- [19] A. S. S. D. Camargo, C. Jacinto, T. Catunda, and L. A. O. Nunes, *Auger upconversion energy transfer losses and efficient 1.06 μm laser emission in Nd^{3+} doped fluoroindogallate glass*. Applied Physics B, 2006.
- [20] W. Kaiser and C. G. B. Garrett, *Two-Photon Excitation in $CaF_2:Eu^{2+}$* . Physical Review Letters, 1961.
- [21] J. P. Donoso, *SFI 5800 Espectroscopia Física - Espectroscopia Eletrônica: Espectros de emissão e luminescência*. Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos - IFSC.
- [22] C. D. S. Brites, R. Marin, M. Suta, A. N. C. Neto, E. Ximendes, D. Jaque, and L. D. Carlos, *Spotlight on Luminescence Thermometry: Basics, Challenges, and Cutting-Edge Applications*. Advanced Materials, 2023.
- [23] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [24] J. Mooney and P. Kambhampati. Journal of Physical Chemistry Letters, 2013.
- [25] S. Gharouel, L. Labrador-Páez, P. Haro-González, K. Horchani-Naifer, and M. Férid, *Fluorescence intensity ratio and lifetime thermometry of praseodymium phosphates for temperature sensing*. Journal of Luminescence, 2018.
- [26] S. Balabhadra, M. L. Debasu, C. D. S. Brites, R. A. S. Ferreira, and L. D. Carlos, *Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers In Different Media*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017.

- [27] E. S. Shepherd, G. A. Rankin, and F. E. Wright, *The Binary Systems of Alumina with Silica, Lime and Magnesia*. America Journal of Science, 1909.
- [28] J. M. Florence, Glaze, F. W. Black, and M. H., *Infrared Transmittance of Some Calcium Aluminate and Germanate Glasses*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1955.
- [29] A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd³⁺*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [30] J. R. Davy, *Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 μ m*. Glass Technology, 1978.
- [31] J. A. Sampaio, *Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃*. PhD thesis, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.
- [32] J. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de calcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2004.
- [33] A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A. C. Bento, M. L. Baesso, and A. N. Medina, *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006.
- [34] L. J. Borrero-González, I. A. A. Terra, L. A. O. Nunes, A. M. Farias, M. J. Barboza, J. H. Rohling, A. N. Medina, and M. L. Baesso, *The influence of SiO₂ content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb³⁺-Er³⁺ co-doped calcium aluminosilicate glasses*. Applied Physics B, 2011.
- [35] M. Sandrini, “Síntese e caracterização de vidros aluminisilicato de cálcio dopados com európio com concentração de sílica entre 7 e 30 %,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [36] N. G. Connely, T. Damhus, R. M. Hartshorn, and A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*. RSC Publishing, 2005.
- [37] T. Moeller, *The Chemistry of THE LANTHANIDES*. Pergamon Press, 1975.
- [38] C. Huang, ed., *Rare Earth Coordination Chemistry*. John Wiley & Sons (Asia), 2010.

- [39] G. Liu and B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer, 2005.
- [40] R. Reisfeld and C. K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*. Springer-Verlag, 1977.
- [41] M. P. Belançon, *Vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com Yb^{3+} e Ce^{3+} : Produção, caracterização e aplicações*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [42] L. S. Costa, *Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Érbio*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [43] J. A. Sampaio and S. Gama, *EXAFS investigation of local structure of Er^{3+} and Yb^{3+} in low-silica calcium aluminate glasses*. Physical Review B, 2004.
- [44] L. F. C. Zonetti, *Espectroscopia Ópticas de Vidros dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}* . PhD thesis, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1999.
- [45] M. Ith, H. Pratisto, H. J. Altermatt, M. Frenz, and H. P. Weber, *Dynamics of laser-induced channel formation in water and influence of pulse duration on the ablation of biotissue under water with pulsed erbium-laser radiation*. Applied Physics B, 1994.
- [46] M. Pollnau, *The Route Toward a Diode-Pumped 1-W Erbium 3- μm Fiber Laser*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1997.
- [47] N. Stopikowska, P. Woźny, M. Suta, T. Zheng, S. Lis, and M. Runowski, *Influence of excitation and detection geometry on optical temperature readouts – reabsorption effects in luminescence thermometry*. Journal of Materials Chemistry C, 2023.
- [48] Y. Guyot, A. Steimacher, M. P. Belançon, A. N. Medina, M. L. Baesso, S. M. Lima, L. H. C. Andrade, A. B. A.-M. Jurdyc, and G. Boulon, *Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb^{3+} -doped calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Optical Society of America B, 2011.
- [49] J. Kirchhof, S. Unger, A. Schwuchow, S. Grimm, and V. Reichel, *Materials for high-power fiber lasers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006.
- [50] P. Barua, E. H. Sekiya, K. Saito, and A. J. Ikushima, *Influences of Yb^{3+} ion concentration on the spectroscopic properties of silica glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008.

- [51] S. Balaji, A. D. Sontakke, and K. Annapurna, *Yb³⁺ ion concentration effects on 1 μ m emission in tellurite glass*. Journal Optical Society of America B, 2012.
- [52] S.-T. Ha, C. Shen, J. Zhang, and Q. Xiong, *Laser cooling of organic-inorganic lead halide perovskites*. Nature Photonics, 2015.
- [53] M. Schulz, R. Riedel, A. Willner, S. Düsterer, M. J. Prandolini, J. Feldhaus, B. Faatz, J. Rossbach, M. Drescher, and F. Tavella, *Pulsed operation of a high average power Yb:YAG thin-disk multipass amplifier*. Optics Express, 2012.
- [54] N. V. Kuleshov, A. A. Lagatsky, A. V. Podlipensky, and V. P. Mikhailov, *Pulsed laser operation of Yb-doped KY(WO₄)₂ and KGd(WO₄)₂*. Optics Letters, 1997.
- [55] J. Dong, A. Shirakawa, and K. ichi Ueda, *Laser-diode pumped heavy-doped Yb:YAG ceramic lasers*. Optics Letters, 2007.
- [56] M. Ito, G. Boulon, A. Bensalah, Y. Guyot, C. Goutaudier, and H. Sato, *Spectroscopic properties, concentration quenching, and prediction of infrared laser emission of Yb³⁺-doped KY₃F₁₀ cubic crystal*. Journal Optical Society of America B, 2007.
- [57] A. Barbosa, F. D. Filho, Y. Messaddeq, S. Ribeiro, R. Gonçalves, S. Lüthi, and A. Gomes, *1.5 μ m Emission and infrared-to-visible frequency upconversion in Er³⁺/Yb³⁺-doped phosphonobate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006.
- [58] M. S. Alekhin, R. H. P. Awater, D. A. Biner, K. W. Krämer, J. T. M. de Haas, and P. Dorenbos, *Luminescence and spectroscopic properties of Sm²⁺ and Er³⁺ doped SrI₂*. Journal of Luminescence, 2015.
- [59] S. Wang, S. Westcott, and W. Chen, *Nanoparticle Luminescence Thermometry*. Journal of Physical Chemistry B, 2002.
- [60] P. Babu, H. J. Seo, C. R. Kesavulu, K. H. Jang, and C. K. Jayasankar, *Thermal and optical properties of Er³⁺-doped oxyfluorotellurite glasses*. Journal of Luminescence, 2009.
- [61] J. Hong, F. Liu, M. D. Dramićanin, L. Zhou, and M. Wu, *The Upconversion Luminescence of Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Yb³⁺,Er³⁺ and Its Application in Thermometry*. Nanomaterials, 2023.
- [62] G. Wu, J. Xue, X. Li, K. Ren, Z. Leng, Q. Bi, , and C. Tang, *Excellent Sensitive Temperature Sensing Performance Based on Fluorescence Intensity Ratio Technique of Yb³⁺/Er³⁺ Codoped Gd₂(WO₄)₃*. Physica Status Solid B, 2023.

- [63] H. Zhou, K. Zhu, J. Wang, L. Ye, J. Zhang, and L.-G. Wang, *Effects of Er^{3+} and Yb^{3+} concentrations on upconversion luminescence and thermal sensing characteristics of $Sc_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ phosphors*. *Ceramics International*, 2024.
- [64] W. Wei, Y. Dai, D. Li, J. Xu, H. Li, C. Duan, and Q. Zhao, *Upconversion luminescence and optical thermometry of $Gd_3BWO_9: Yb^{3+}, Er^{3+}$ phosphors*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2023.
- [65] Z. Zhao, B. Zhang, Y. Gong, Y. Ren, M. Huo, and Y. Wang, *Concentration effect of Yb^{3+} ions on the spectroscopic properties of high-concentration Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped phosphate glasses*. *Journal of Molecular Structure*, 2020.
- [66] W. A. Pisarski, Ł. Globelny, J. Pisarska, R. Lisiecki, and W. Ryba-Romanowski, *Spectroscopic properties of Yb^{3+} and Er^{3+} ions in heavy metal glasses*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011.