

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDOS DE ÍONS DE TERRAS RARAS EM MATRIZES VÍTREAS
PARA APLICAÇÕES EM TERMOMETRIA ÓPTICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LONDRINA

2018

FILIPPE DE CARVALHO BERNARDINO

**ESTUDOS DE ÍONS DE TERRAS RARAS EM MATRIZES VÍTREAS
PARA APLICAÇÕES EM TERMOMETRIA ÓPTICA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Câmpus* de Londrina como requisito para a obtenção do título de mestre em ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço

**LONDRINA
2018**

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

B523e Bernardino, Filipe de Carvalho

Estudos de íons de terras raras em matrizes vítreas para aplicações em termometria óptica / Filipe de Carvalho Bemardino. - Londrina : [s.n.], 2018.

93 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Londrina, 2018.

Bibliografia: f. 82-93.

1. Terras-raras. 2. Vidro. 3. Fotoluminescência. 4. Termômetros e termometria. I. Lourenço, Sidney Alves, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Ficha catalográfica elaborada por Cristina Benedeti Guilhem - CRB: 9/911

FOLHA DE APROVAÇÃO

ESTUDOS DE ÍONS DE TERRAS RARAS EM MATRIZES VÍTREAS PARA APLICAÇÕES EM TERMOMETRIA ÓPTICA

por

Filippe de Carvalho Bernardino

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS – Área de Concentração: Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Londrina, no dia 29 de Outubro de 2018. O trabalho foi Aprovado Pela Banca Examinadora, composta por:

Prof. Sidney Alves Lourenço (Orientador)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
PPGCEM

Prof. Acácio Aparecido Andrade
Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física

Prof. Marco Aurélio Toledo da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
PPGCEM

Visto da Coordenação

Prof. Renato Márcio Viana
(Vice-Coordenador do PPGCEM)

“A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NA COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS”

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo sustento e por permitir trilhar caminhos indescritíveis fazendo enxergar o quão grande é.

Ao meu pai Douglas e minha mãe Laodicea por acreditarem em mim, aconselhando-me nos momentos de tristeza, incentivando nos momentos de luta e comemorando em momentos de vitória.

Às minhas avós que zelaram por minha saúde mantendo-me alegre em meio as adversidades. Às minhas irmãs pelo carinho e bom humor.

A orientação do professor Sidney Alves Lourenço, que através de seus valorosos conhecimentos possibilitaram a execução e conclusão, não só deste trabalho, mas de inúmeros outros projetos.

Quero agradecer também aos colegas de jornada Neusmar Junior Artico Cordeiro, que doou o seu precioso tempo para a construção deste trabalho, Rafael Misael Vedovatte e Alonso Wollmersheiser que me apoiaram e motivaram incansavelmente.

E por fim, a minha esposa Ana Carolina que cuidou de mim e com sua sabedoria e bom humor, me surpreendia fazendo com que essa trajetória fica-se mais leve.

RESUMO

BERNARDINO, F. C., 91 páginas. Estudo de íons de Terras Raras em Matrizes Vítreas para Aplicações em Termometria Óptica. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018

O monitoramento preciso da temperatura permite conhecer e controlar inúmeros processos das mais variadas áreas tecnológicas. Sensores de temperatura utilizam da mudança de suas propriedades físicas, para fornecer informações térmicas do sistema. Estes sensores podem ser classificados como Termopares; Termômetros de resistência; Termistores; Sensores de silício e Termômetros ópticos ou de radiação.

Termômetros ópticos tem sido amplamente utilizados devido as necessidades de um sensoriamento com alta resolução e largas faixas de trabalho. Estes apresentam elevada sensibilidade além da não necessidade de contato com o corpo a ser monitorado. Essas características permitem que os termômetros ópticos possam ser úteis em aplicações médicas, biológicas ou em aplicações que exijam materiais com alta resistência ao desgaste.

Estudos de matrizes vítreas dopadas com íons de TR dopados, vem apresentando excelentes resultados em termometria óptica, principalmente quando aplicados junto a técnica da razão entre as Intensidade da Fluorescência (*FIR*) de níveis energéticos termicamente acoplados. Esta técnica permite o monitoramento da temperatura reduzindo consideravelmente imprecisões de medidas ocasionadas por interferências eletromagnética ou oscilações provenientes das emissões radiativas do sensor.

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades ópticas de íons de Eu^{3+} e Er^{3+} , inseridos em matrizes vítreas de chumbo-borossilicato (SBP) e fosfato, em concentrações de 0,5%, 1,0% e 3,0%, em função da temperatura.

Foi possível observar que matrizes com maior grau de assimetria, apresentaram melhores resultados de sensibilidade térmica. Os níveis termicamente acoplados estudados foram os $^2\text{S}_{3/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$ e apresentaram melhores valores de sensibilidade relativa as matrizes com concentrações mais baixas de Er^{3+} , com valores próximos de $4,47 \text{ \%K}^{-1}$ para SBP, indicando que o processo de reabsorção, proveniente da maior proximidade entre os íons, influencia negativamente nas características termométricas. Valores de $5,31 \text{ \%K}^{-1}$ foram encontrados para o vidro de fosfato dopado com 1,0% de Er^{3+} .

Para os vidros dopados com Eu^{3+} , estudados nas faixas de temperatura biológicas, foi avaliado as fluorescências envolvendo os níveis de energia termicamente acoplados $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_2$ (700 nm) sub excitação em 576 nm e 614 nm. Para as matrizes de SBP dopadas com maior concentração dos íons apresentaram valores de $1,63 \text{ \%K}^{-1}$ e $1,25 \text{ \%K}^{-1}$ para amostra de 1,0% de Eu^{3+} na matriz fosfato, Foi identificado que o maior grau de covalência e simetria entre os íons, para as amostras de matriz fosfato reduz os valores de sensibilidade.

Palavras-chave: Vidros, Terras Raras, Fotoluminescência, termometria óptica

ABSTRACT

BERNARDINO, F. C. 91 pages. Study of Rare Earth ions in Vitreous Matrices for Applications in Optical Thermometry. 2018. Master Dissertation – Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal Tecnológica University of Paraná , 2018.

Accurate temperature monitoring allows to know and to control many processes from a wide variety of technological areas. Temperature sensors use of physical properties changes to provide thermal system information. It can be classified as Thermocouples; Resistance thermometers; Thermistors; Silicon sensors and Optical or radiation thermometers.

Optical thermometers have been widely used due to the need for sensing with high resolution and wide working ranges. These have high sensitivity beyond no need contact with the monitored body. These features enable optical thermometers to be useful in medical, biological applications or in applications requiring high wear resistance.

Studies of vitreous matrices doped TR shown excellent results in optical thermometry, especially when it applied together with the Fluorescence Intensity Ratio (FIR) technique of thermally coupled energy levels. This technique allows the monitoring of the temperature reducing considerably electromagnetic interferences of the system or oscillations coming from the sensor radiative emissions.

This work carried out a study of the optical properties of borosilicate and phosphate vitreous matrices doped with concentrations of 0.5w%, 1.0w% and 3.0w% of Eu^{3+} and Er^{3+} ions, as a function of temperature.

It was observed that matrices with greater asymmetry degree, presented better results of thermal sensitivity. The thermally coupled levels studied were $^2\text{S}_{3/2}$ and $^2\text{H}_{11/2}$ and show better values of relative sensitivity to matrices with lower Er^{3+} concentrations with values close to 4.47 \%K^{-1} for SBP, indicating that the reabsorption process, due to ions proximity, influences negatively on the thermometric characteristics. For phosphate doped with 1.0% Er^{3+} show a 5.31 \%K^{-1} thermal sensitivity value.

For Eu^{3+} doped matrices glasses, tested in the biological temperature ranges, the fluorescences involving $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_2$ (700 nm) heat-coupled energy levels under excitation at 576 nm and 614 nm were studied. For the doped SBP matrices with higher concentration of ions, wa found a values of $1.29\% \text{ K}^{-1}$ of sensitivity and the value of $1.25\% \text{ K}^{-1}$ were present for the sample of phosphate matrix doped 1.0% Eu^{3+} . The higher degree of covalence and symmetry between the ions, reduces the sensitivity values.

Key-words: Glasses, Rare Earth, Photoluminescence, Optical thermometry

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estruturas do óxido de silício	18
Figura 2 - Níveis energéticos dos principais íons TR, .. Erro! Indicador não definido.	
Figura 3 - Esquema de energia da camada 4f do Er ³⁺	24
Figura 4 - Diagrama de energia Eu ³⁺	25
Figura 5 - Diagrama de energia Er ³⁺	27
Figura 6 - Parâmetros do espectro de luminescência que se modificam com a variação da temperatura. a) posição espectral; b) forma de banda; c) Largura de banda; d) Intensidade; e) Polarização; f) tempo de vida	32
Figura 7 - Linhas tracejadas representam decaimento não radiativo e as linhas contínuas (I1j e I2j) representam a fluorescência.	34
Figura 8 - Níveis energéticos de Íons de TR utilizados para a técnica de FIR.	36
Figura 9 - Calorimetria exploratória diferencial da Shimadzu DSC 60	37
Figura 10 - Esquema de um equipamento de absorção óptica	39
Figura 11 - Espectrofotômetro de Absorção óptica Biochrom modelo Libra L60.....	39
Figura 12 - Diagrama de Perrin-Jablonski.....	40
Figura 13 - Sistema de fotoluminescência e tempo de vida	41
Figura 14 – a) Sistema de medida de Fotoluminescência no laboratório de filmes finos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. b) Sistema de medida de fotoluminescência do laboratório de optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina	42
Figura 15 - FTIR do laboratório de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.....	44
Figura 16 – a) Forno mufla da marca Yung. b) Molde de alumínio utilizado na fusão dos vidros	46
Figura 17 - Amostras de Fosfato e SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% e Er ³⁺	48
Figura 18 - a) DSC da matriz SBP dopada com íons de Er ³⁺ . b) DSC da matriz SBP dopada com íons de Er ³⁺	49
Figura 19 – a) Absorção Óptica Uv-Vis das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er ³⁺ . Inset exibe a intensidade do pico 521 nm em função da concentração de íons de Er ³⁺ . b) Diagrama de energia para o Er ³⁺	51

Figura 20 – a) Absorção Óptica Uv-Vis das amostras de Fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er ³⁺ . Inset exibe a intensidade em 521 nm, em função da concentração de íons de Er ³⁺ . b) Diagrama de energia para o Er ³⁺	51
Figura 21 – a) Fotoluminescência de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er ³⁺ . Inset exibe a intensidade em função da concentração de íons de Er ³⁺ . b) Diagrama de energia para o Er ³⁺	53
Figura 22 – a) Fotoluminescência de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er ³⁺ . Inset exibe a intensidade em função da concentração de íons de Er ³⁺ . b) Diagrama de energia para o Er ³⁺	54
Figura 23 - Fotoluminescência em função da temperatura (-100 °C até 180 °C) da amostra de SBP dopada: a) 0,5%; b) 1,0% e c) 3,0% Er ³⁺ . Intensidade dos picos referentes as transições ² H _{11/2} e ⁴ S _{3/2}	55
Figura 24 - a) Intensidade da PL, das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er ³⁺ em função da temperatura. b) FIR (eixo esquerda) e Sensitividade (eixo direita) em função da temperatura (K) das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er ³⁺	56
Figura 25 - Fotoluminescência em função da temperatura (-100 °C até 180 °C) da amostra de Fosfato dopada com a) 0,5%; b) 1,0% e c) 3,0% Er ³⁺ . Intensidade dos picos referentes as transições ² H _{11/2} e ⁴ S _{3/2}	57
Figura 26 - a) Intensidade da PL, das amostras de Fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er ³⁺ em função da temperatura. b) FIR (eixo esquerda) e Sensitividade (eixo direita) em função da temperatura (K) das amostras de Fosfato com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er ³⁺	58
Figura 27 - Sensitividade absoluta. a) SBP dopada com Er ³⁺ b) Fosfato dopada com Er ³⁺	59
Figura 28 – a) Comparação entre Abs e PL das amostras de SBP dopadas com 0,5% e 3,0% de Er ³⁺ . b) Diagrama de energia de dois íons próximos indicando um processo de transferência de energia.	61
Figura 29 - Fotoluminescência resolvida no tempo. a) amostras de SBP com 1,0% e 3,0% de Er ³⁺ . b) amostras de Fosfato com 1,0% e 3,0% de Er ³⁺	62
Figura 30 - Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR (Refletância). a) Matriz vítrea SBP e amostras com 1,0% de Er ³⁺ e Eu ³⁺ . b) Matriz vítrea Fosfato e amostras com 1,0% de Er ³⁺ e Eu ³⁺	63
Figura 31 - Amostras de Fosfato e SBP dopadas com 0,5%; 1,0% e 3,0% de Eu ³⁺ . .	65

Figura 32 - a) DSC da matriz SBP dopada com íons de Eu^{3+} . b) DSC da matriz SBP dopada com íons de Eu^{3+}	66
Figura 33 - a) Absorção Óptica Uv-Vis das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} . Inset exibe a intensidade em função da concentração de íons de Er^{3+} . b) Diagrama de energia para o Er^{3+}	67
Figura 34 - a) Absorção Óptica Uv-Vis das amostras de Fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} . Inset exibe a intensidade em função da concentração de íons de Eu^{3+} . b) Diagrama de energia para o Eu^{3+}	67
Figura 35 - a) Fotoluminescência de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} . Inset exibe a intensidade em função da concentração de íons de Eu^{3+} . b) Diagrama de energia para o Eu^{3+}	68
Figura 36 - a) Fotoluminescência de Fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} . Inset exibe a intensidade em função da concentração de íons de Eu^{3+} . b) Diagrama de energia para o Eu^{3+}	69
Figura 37 - a) PL da matriz de SBP: 3% Eu^{3+} em função da temperatura. b) PLE do SBP: 3% Eu^{3+} de -100 °C até 200 °C.....	70
Figura 38 - Diagrama de energia para vidros dopados com Eu^{3+} excitados com duas linhas em 576 nm e 614 nm, monitorados em 700 nm.....	71
Figura 39 - a) Fluorescência em função da temperatura para a mostra de SBP dopada com 3% de Eu^{3+} monitorada em 700 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) com excitação em: a) 576 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$), b) 614 nm ($^7\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{D}_0$). c) Intensidade dos picos de emissão das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} em função da temperatura.....	73
Figura 40 - FIR das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0%, 3,0%, 5,0% e 7,0% de Eu^{3+} (eixo esquerdo). Sensitividade das amostras.....	74
Figura 41 - a) Fluorescência em função da temperatura para a mostra de Fosfato dopada com 3% de Eu^{3+} monitorada em 700 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) com excitação em: a) 576 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$), b) 614 nm ($^7\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{D}_0$). c) Intensidade dos picos de emissão das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} em função da temperatura.....	75
Figura 42 - FIR das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} (eixo esquerdo). Sensitividade das amostras.....	76

Figura 43 - Tempo de vida das amostras vítreas dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} . Inset amostra de 3,0% na temperatura 5°C (curva preta) e 70 °C (curva vermelha). a) SBP. b) Fosfato.77

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Distribuição geométrica em função da razão entre raios e número de coordenação.....	19
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Conjunto de amostras produzidas.....	47
Tabela 2 – Valores máximos de sensibilidade absoluta para algumas matrizes vítreas dopadas com Érbio. Apresnetando a faixa analisada e o comprimento de onda de excitação.	60
Tabela 3 – Tipo de Sensores e seus valores máximos de sensibilidade.	77

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1. VIDROS.....	18
2.2. TERRAS RARAS	22
2.2.1. Íons de Európio	25
2.2.2. Íons de Érbio	26
2.3. SENSORES DE TEMPERATURA	27
2.4. TERMOMETRIA ÓPTICA.....	29
2.4.1. Termometria óptica	29
2.4.3 Teoria da Razão da Intensidade de Fluorescência (<i>Fluorescence intensity ratio-FIR</i>).....	32
2.4.4. FIR característicos de terras-raras em matrizes.....	35
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	37
3.1. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	37
3.2. ABSORÇÃO ÓPTICA.....	38
3.3. FOTOLUMINESCÊNCIA	40
3.4. TEMPO DE VIDA	43
3.5. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR)	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1. ÉRBIO	48
5.1.1. SÍNTESE	48
5.1.2. Medidas de DSC.....	48
5.1.3. Medidas de Absorção Uv-Vis	50
5.1.4. Medidas de Fotoluminescência	52
5.2. EUROPIO.....	65
6. CONCLUSÕES	79
7. TRABALHOS FUTUROS	81
BIBLIOGRAFIA	82

1. INTRODUÇÃO

A temperatura é uma grandeza física que permite mensurar o grau de agitação dos átomos, moléculas ou células de um corpo. Seu controle preciso permite que inúmeros processos de transformação nas mais variadas áreas da ciência e tecnologia ocorra de maneira eficaz, propiciando um controle em micro e macro escala de sistemas complexos. O monitoramento da temperatura se dá por meio de sensores, capazes de converter alguma característica física intrínseca em respostas que possam ser monitoradas. Para Jah (2015), os sensores podem ser classificados como Termopares; Termômetros de resistência; Termistores; Sensores de silício e Termômetros de radiação ou Termômetros óptico. Este último apresenta algumas vantagens comparado aos demais, principalmente pelo fato de não precisar estar em contato com aquilo que se quer monitorar. Vantagens como melhor passividade ao campo eletromagnético, alta sensibilidade, ampla faixa de trabalho, além da não necessidade de conversão de sinal produzido faz com que os termômetros ópticos se destaquem aos termômetros tradicionais.

Nas últimas duas década tem havido uma grande demanda pelo desenvolvimento de dispositivos capazes de determinação precisa da temperatura (BRITES, 2012, p. 1). Sensores de temperatura com alta resolução são essenciais para compreender inúmeras características em micro e nano escala de sistemas elétricos, fotônicos e especialmente de sistemas biológicos (MCCABE & HERNANDEZ, 2010, p. 3) (SADAT, TAN, CHUA, & REDDY, 2010, p. 1) (OKABE, et al., 2012, p. 5). No campo da medicina, existe uma grande necessidade de sensores térmicos que apresentem alta resolução, realizando diagnóstico confiáveis e que principalmente não tenha a necessidade do contato físico entre o sensor com o ente que se deseja monitorar. (MANZANI, et. al., 2017, p. 2)

Os monitoramentos de temperatura por meio de sensores elétricos apresentam inúmeras limitações, como uma resposta lenta a variação de temperatura, instabilidade em meio a interferências eletromagnéticas e para alguns casos, baixa resistência a corrosão em meios agressivos, inviabilizando-o em algumas aplicações.

Uma solução atualmente difundida é a termografia por infravermelho, técnica que possibilita medições não invasivas. Entretanto apresenta limitações durante as medições, relacionada a emissividade de superfície do corpo, que pode variar

conforme a temperatura, reduzindo a confiabilidade da medição. (MORASSUTIA C. Y., 2018, p. 1).

Uma outra proposta são os sensores ópticos baseados na emissão da luz. Estes sensores ópticos de temperatura utilizam da intensidade de fluorescência de vidros dopados com íons de Terras Raras (TR), que apresentam excelente estabilidade química, elevada sensibilidade, ampla faixa de trabalho, além de apresentar pouca interferência ao campo eletromagnético. O monitoramento da temperatura se dá pela análise da fluorescência desses íons por meio da razão entre as intensidades de fluorescência (*Fluorescence intensity ratio* – FIR). Esta técnica consiste em estudar a intensidade de fluorescência de dois níveis energéticos pouco espaçados, na ordem da energia térmica, em função da variação da temperatura. Para isso, os níveis de energia dos íons inseridos em uma matriz devem necessariamente ser acoplados termicamente. (S. A. WADE, 2003)

Estes materiais apresentam muitos níveis de energia com pequenas separações da ordem do acoplamento térmico. Por exemplo, os íons de Praseodímio, Neodímio, Samário, Európio, Hômio, Érbio e Itérbio, apresentam pares de níveis de energia que satisfazem estes critérios e tem sido usados como termômetros ópticos. (S. A. WADE, 2003), (WADE, 1999). (BERTHOU, JÖRGENSEN, 1990).

Dentre os íons de TR citados acima um dos mais usados como sensores termicos estão os íons de Er^{3+} e Eu^{3+} . Vidros dopados com Európio, apresentam alta luminescência avermelhada, muito utilizada para a produção de dispositivos ópticos de alta eficiência para comunicação, ativadores de fósforos comerciais de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e em sensores ópticos de temperatura. Seu espectro de emissão, na faixa de 550 nm até 750 nm, permite informar a respeito da influência do sistema cristalino sobre o íon (desdobramento do campo ligante), processos de transferência de energia e eficiência quântica. (DE SÁ LUIZ, 2007, p. 32) (S. A. LOURENÇO, 2011, p. 3)

Já os íons Er^{3+} inseridos em matrizes vítreas, possuem acentuadas emissões na região do visível (530 nm e 550 nm) referentes as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e infravermelho (1,5 μm e 2,7 μm), referentes as transições ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, onde o estado ${}^4\text{I}_{15/2}$, corresponde ao estado fundamental. Essas transições apresentam grande interesse em aplicações de telecomunicação, e são extremamente sensíveis a variação de temperatura. (SILVA, 2007, p. 21).

Matrizes vítreas de borossilicato e fosfato, quando dopadas com óxidos Eu_2O_3 e Er_2O_3 e sintetizadas por reação de estado sólido (fusão) apresentam resultados espectrais predominantemente relacionados com os íons dissociados, entretanto podem modificar suas características de emissão devido a propriedades individuais do campo cristalino de cada matriz, podendo trazer melhorias as propriedades totais de emissão, por isso essas matrizes podem muito bem servir como material hospedeiro para a aplicações em sensores de temperatura, que é o enfoque deste trabalho. (S. A. LOURENÇO, 2011, p. 3)

Este trabalho tem por finalidade sintetizar matrizes vítreas de chumbo borossilicato (SiO_2 , B_2O_3 , PbO) e matrizes de fosfato (CaO , Na_2O e P_2O_5) dopados com diferentes concentrações de íons de Eu^{3+} e Er^{3+} pela fusão de seus óxidos (Eu_2O_3 e Er_2O_3) dopando em diferentes concentrações, afim de estudar suas características ópticas em função da temperatura direcionando os resultados para aplicações no sensoriamento óptico de temperatura. Optou-se por usar as matrizes borossilicato e fosfato devido as suas grandes diferenças estruturais que devem levar a valores distintos da sensibilidade do sensor.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. VIDROS

Em 1932, Zachariasen em seu artigo “O arranjo atômico do vidro”, avalia que a formação estrutural do vidro é proveniente de seu processo de fusão-resfriamento, propondo a definição: “arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresenta uma ausência de simetria e periodicidade”. Para ele este é o fator principal para diferenciar um cristal de um vidro, ou seja, a falta de periodicidade e simetria. (ZACHARIASEN, 1932, p. 2)

A Figura 1 exibe duas categorias de sólidos com arranjos estruturais diferentes com a mesma composição química. O vidro de sílica com uma rede de átomos desordenada apresentando ausência de simetria e organização e uma estrutura cristalina simétrica trigonal do Quartzo. (BERNSTEIN, 2015, p. 7)

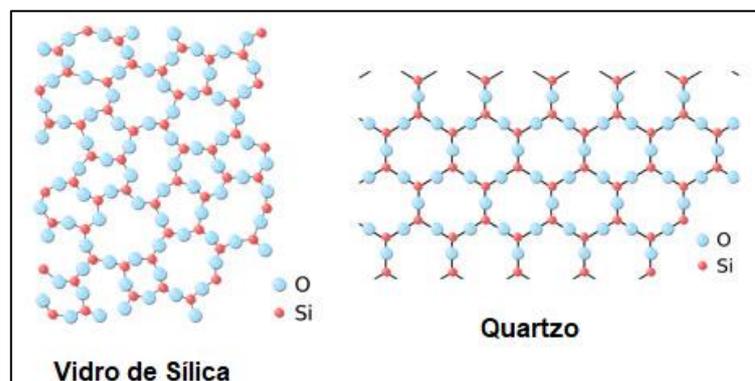


Figura 1 - Estruturas do óxido de silício
Fonte: (BERNSTEIN, 2015)

Outros estudiosos da época de Zachariasen definem vidro como um produto inorgânico fundido, que foi resfriado criticamente sem cristalização formando uma rede tridimensional sem periodicidade. (GUPTA, 1996, p. 3)

Para Shelby, em uma das definições mais atualizadas, afirma que “ Vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de ordem ao longo alcance, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”. (SHELBY, 1997, p. 118)

Índice de Coordenação	Disposição Geométrica	Rc/Ra
3	Triangular	0,155
4	Tetraédrica	0,225
6	Octaédrica	0,414
8	Cúbica	0,732
12	Icosaédrica	0,902

Quadro 1 - Distribuição geométrica em função da razão entre raios e número de coordenação.
Fonte: (ATKINS, 1999)

Uma das primeiras teorias para a formação dos vidros foi elaborada por Goldschmidt (1926), estabelecendo uma relação entre os raios iônicos dos cátions e dos ânions de oxigênio. A distribuição geométrica devido ao número de coordenação e razão entre raios indica um tipo de estrutura, como pode ser visto no Quadro 1.

Para óxidos com estequiometrias do tipo R_mO_n como por exemplo PbO, MgO, CaO, formam facilmente estruturas vítreas, quando a razão entre raios está entre 0,2 e 0,4 (ZACHARIASEN, 1932, p. 1). Neste intervalo a formação tridimensional mais comum é a triangular e tetraédrica. Nesta formação há uma maior tendência de cátions estarem envolvidos de quatro átomos de oxigênio. Para Goldschmidt é a configuração com maior facilidade para formar vidros. Em contrapartida alguns óxidos não seguem este quesito, como o óxido de berílio (BeO) que satisfaz a teoria, porém não forma vidro.

Tentando explicar porque algumas coordenações propiciam a formação de vidros, Zachariasen (1932) afirmou em algumas considerações que os vidros estão coesos pelas mesmas forças que atuam nos cristais, formando uma estrutura tridimensional assimétrica. Avaliando as estruturas formadas e diferentes coordenações, Zachariasen apresentou algumas regras para a formação de vidros:

- Os átomos metálicos devem ter números de oxidação reduzidos;
- Nenhum oxigênio pode ser compartilhado por mais de dois cátions;
- Os poliedros devem se ligar pelos vértices e não por arestas ou faces;
- Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outro poliedro.

Neste contexto foi inserido alguns termos que designam funções para cada tipo de óxido presente na formação de um vidro. Agentes vitrificantes ou formadores de rede, são óxidos capazes de formar vidro. Participam na estrutura vítrea, de maneira isolada ou juntamente com outros óxidos. São capazes de formar forte

ligações covalentes, mesmo tendo caráter iônico, em ligações com um número definido de oxigênios que formam pontes com outros elementos formadores. (ZACHARIASEN, 1932, p. 6) Esses oxigênios que promovem pontes são denominados oxigênios intermediários ou oxigênios ponte (*Bridging Oxygen - BO*), para os que não se ligam com agentes formadores são considerados oxigênios não intermediários ou oxigênios não pontes (*Non-Bridging Oxygen - NBO*), que enfraquecem a estrutura. (GIEHL, 2011, p. 32)

Existem os agentes modificadores de rede, que tem por finalidade romper ou enfraquecer as estruturas vítreas mais complexas (NBO), principalmente com o intuito de reduzir a temperatura de fusão. Estes elementos encontram-se nas famílias dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição. (AKERMAN, 2000, p. 17)

Os agentes Intermediários, atuam como formadores de retículos, como Al_2O_3 dentro de uma matriz de SiO_2 formando AlO_4 , proveniente de uma ligação quimicamente mais estável com o oxigênio, elevando consideravelmente a viscosidade do meio a resistência mecânica. Para Maia (2003) estes não podem formar vidros sozinhos e dependendo do meio podem atuar como agentes modificadores. (LUDWIG, 2009, p. 23)

A formação do vidro, pode ser entendido como a resistência do sistema vítreo ou a dificuldade em sofrer cristalização, durante o resfriamento dos óxidos a partir do material fundido. É uma competição entre a velocidade de resfriamento e a velocidade de cristalização (ALVES & GIMENEZ, 2001, p. 5). A cristalização consiste primeiramente em um processo de nucleação onde são formados alguns pequenos pontos ou aglomerados organizados e são criados ou até mesmo destruídos dependendo das flutuações estruturais produzidas por agitação térmica (ARAÚJO, 1998, p. 2). Se o processo de nucleação for evitado, obtém-se um vidro extremamente amorfo. No caso se houver a formação de alguns núcleos pequenos, de maneira a serem indetectáveis, ainda sim este material pode ser considerado um vidro. (STEIMACHER, 2008, p. 32). O crescimento de cristais por meio da adição de átomos ao núcleo é a segunda etapa e dependente primordialmente de fatores termodinâmicos, como temperatura e tempo.

Ao resfriar o vidro fundido, pode-se precipitar uma ou mais fases cristalinas, dependendo da composição do vidro, promovendo a formação de cristais e se este tempo for prolongado cria-se um material opaco, com características cristalinas

conhecido como vitrocerâmica (MINGARRO V., 1993, p. 3). Estudos cinéticos podem ser realizados por meio de Calorimetria Diferencial de Varredura (*DSC*), que informam de maneira precisa temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalina (T_c) e fusão (T_f) deste vidro. (SIDEL, 2006, p. 31)

Durante o resfriamento do vidro fundido de maneira que se evite a cristalização, a temperatura diminui e a viscosidade se eleva consideravelmente, até um resfriamento total. Durante esse processo a mobilidade dos átomos se restringe formando uma estrutura coesa. A faixa de temperatura em que esse fenômeno ocorre conhecida como de Temperatura de Transição Vítrea (T_g).

A T_g é definida como um intervalo de temperatura onde se tem o início da relaxação estrutural, é uma transição de segunda ordem termodinâmica, onde algumas propriedades como a capacidade térmica, viscosidade e expansão térmica, se comportam de maneira diferente. (ZARZYCKI, 1991, p. 72)

Dois tipos de vidros, com características distintas, estudado nesta dissertação é o vidro borossilicato e o vidro fosfato. Os vidros borossilicatos possuem excelentes propriedades mecânicas, resistência à ataques químicos, alta transparência além de boa estabilidade térmica. Devido a essas características, são utilizados em diversas aplicações como lentes ópticas, dispositivos na indústria eletrônica e principalmente na produção de vidrarias para laboratório. Quando se acrescenta o elemento chumbo, a temperatura de fusão cai consideravelmente, propiciando melhores condições de processabilidade além de novas propostas de aplicação, como na microeletrônica de semicondutores. (BACCARO, 2013, p. 2)

Este sistema apresenta alta transparência na região do infravermelho próximo e visível, baixa energia fonônica, devido a presença do chumbo, isso proporciona uma excelente matriz para comportar elementos como os Terras-Raras (TR) que possuem alta capacidade de emissão radiativa. (DANTAS, 2011, p. 27). (GELLER, 1939, p. 4) A variação do teor dos óxidos pode promover mudanças nas propriedades físicas do vidro, no coeficiente de expansão térmica, nas temperaturas T_g , T_c e fusão (T_f) e principalmente na natureza das ligações presentes do vidro.

Os vidros fosfato são conhecidos por sua biocompatibilidade, elevada transparência, inclusive na região do violeta, e solubilidade em pH's extremos.

Com o advento do laser de estado sólido em 1960, intensificaram-se os estudos sobre este material. Foi observado que vidros de fosfato dopados com TR's possuíam uma emissão significativa, além de baixo coeficiente termo-óptico, quando

comparado com vidros de sílica, desta maneira tornam-se excelentes materiais para a produção de lasers de alta potência. (BROW, 2000, p. 23). Vidros de fosfato apresentam baixa temperatura de fusão, permitindo a inserção de dopantes com maior facilidade de processamento.

A estrutura do vidro de fosfato é predominantemente formada por tetraedros $(\text{PO}_4)^{-3}$, em que o fósforo é coordenado por três átomos de oxigênio, onde cada um realiza uma ponte com as unidades vizinhas, enquanto o quarto oxigênio é duplamente ligado a uma unidade centrais de fósforo. (ALEKSEYEV, 1982, p. 386)

Os óxidos P_2O_5 são considerados formadores de vidros de fosfato, já o CaO e Na_2O atuam como agentes modificadores da estrutura por causa de suas ligações altamente iônicas. Com o aumento da concentração de CaO observa-se um aumento na estabilidade do vidro, elevando sua T_g e sua T_c . (SIMON , MOCUTA., 2004, p. 5) entretanto promove uma elevação em suas propriedades mecânicas, até um limiar. (JAMES ., 2005, p. 4)

2.2. TERRAS RARAS

Os elementos de TR podem ser divididos em 2 grupos. Os Lantanídeos que se iniciam com o elemento Lantânio, de número atômico 57, até o Lutécio, de número atômico 71, apresentando uma característica de preenchimento eletrônico progressivo da subcamada 4f, diferentemente do segundo grupo, denominado Actinídeos, onde são preenchidos a camada 5f à medida que o número atômico se eleva. Os Actinídeos iniciam com o elemento Actínio de número atômico 90, até o elemento Laurêncio de número atômico 103. (DA SILVA, 2006, p. 28)

Um dos primeiros espectros observados de TR exibiu um comportamento peculiar quando comparado a outros átomos de moléculas livres, apresentando linhas espectrais com pequenas distâncias uma das outras e baixa degenerescência, sugerindo que estes íons interagem muito fracamente com o material hospedeiro, como mostrado na Figura 2.

Uma das principais características dos TR, é o fenômeno chamado contração lantanídica. Ocasiona-se à medida que se eleva o número atômico do elemento em contrapartida o valor de seu raio atômico diminui. Isso ocorre devido a uma maior quantidade de carga positiva no núcleo do átomo que proporcionam um

aumento da atração com as camadas da eletrosfera, diminuindo assim, o raio atômico do elemento.

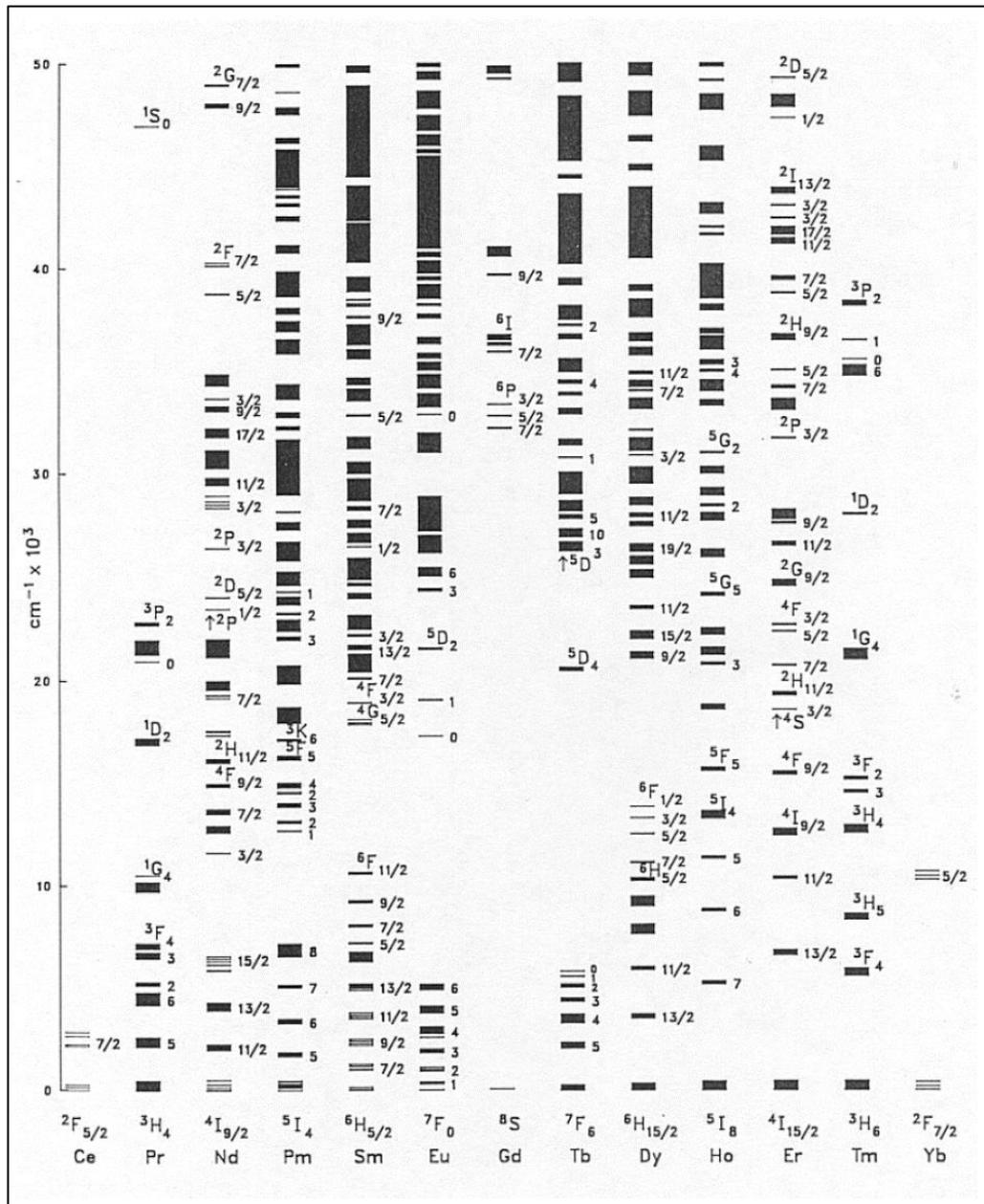


Figura 2 - Níveis energéticos dos principais íons TR,
Fonte: (W.T. CARNALL, 1988)

Esse fenômeno blinda a camada 4f, com as camadas mais externas 6s e 5d tornando-a protegidas para a adição de elétrons. As camadas de valência são responsáveis pelas ligações químicas e a camada 4f, especificadamente, pelas propriedades ópticas desses materiais. Além disso, os íons TR interagem fracamente com o campo cristalino, fato observado pela pequena distância entre as linhas no espectro de átomos ou moléculas livres.

Em virtude dessa proteção e a fraca interação dos íons com o campo cristalino em que estão inseridos, as propriedades ópticas dos TR são extremamente eficazes, conseqüentemente suas aplicações estão entorno dela. (DA SILVA, 2006). Os níveis eletrônicos mais externos, 4f, 5d e 6s possuem praticamente a mesma energia que os TR neutros, isso dificulta na identificação de níveis discretos de energia devido à uma grande sobreposição destes.

Para os Lantanídeos, o nível de ionização mais estável é o trivalente, propiciando uma carga nuclear maior e uma blindagem mais efetiva. Esta blindagem, retarda a influência do campo cristalino externo, que associado com a menor energia do orbital 4f e o preenchimento total das camadas mais externas, proporciona com que os elétrons migrem para as camadas 4f de forma mais efetiva.

A camada 4f é responsável pelos fenômenos ópticos através das transições eletrônicas decorrentes dos níveis discretos de energia dos TR, podendo se degenerar dependendo do grau de influência do campo cristalino externo.

A configuração $4f^n$, apresentada na Figura 3, representa a interação entre o núcleo e o elétron (Hartree). Este nível possui características de um átomo isolado, não sofrendo degenerescência. A interação residual Coulombiana (I) diz respeito a interação entre os elétrons da estrutura atômica. A terceira interação refere-se à interação spin-órbita dos elétrons. Quando inseridos em uma matriz vítrea, os íons de TR apresentam mais de um estado de degenerescência, sobre influência do campo cristalino, degenerando os níveis de energia J. Este desdobramento está geralmente na ordem de 200 cm^{-1} , e é conhecido como efeito Stark.

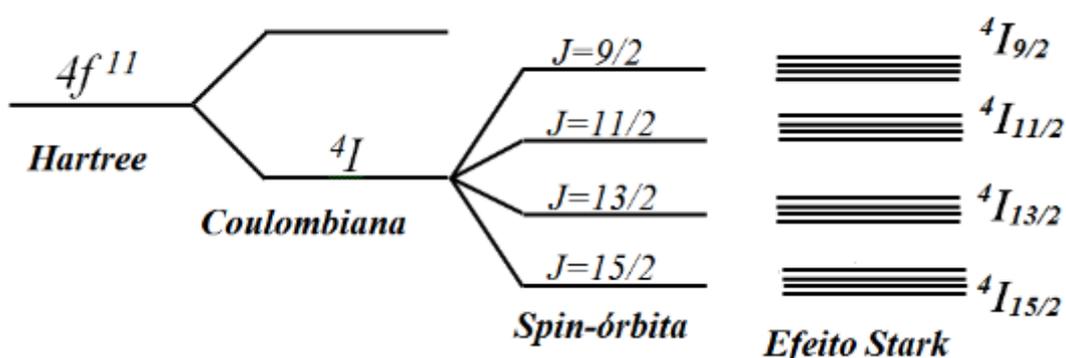


Figura 3 - Esquema de energia da camada 4f do Er^{3+}
Fonte: Autor

2.2.1. Íons de Európio

Os íons de Európio são muito estudados por apresentarem alta luminescência monocromática de cor vermelha. Por meio de seus espectros, pode-se obter informações a respeito do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica. (DE SÁ, 2007, p. 43) O Európio é utilizado na forma de óxido e ao ser inserido em uma matriz vítrea apresentam dois possíveis estados de oxidação (Eu^{3+} e Eu^{2+}), sendo que o estado bivalente é mais difícil de ser encontrado, pela facilidade de oxidação do estado Eu^{2+} .

Vidros dopados com óxidos de Európio apresentam intensas transições provenientes de bandas intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (em que $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). As emissões mais intensas do Eu^{3+} são 615 nm (laranja), 590 nm (amarelo) e 700 nm (vermelho), como apresentada no diagrama de energia da Figura 4. (HERRMANN, FIBIKAR, 2009, p. 12).

A fluorescência do Eu^{3+} é bastante utilizada em telas de TVs em cores, e a linha em 1,06 μm como em aplicações laser, o qual é usado em vários hospedeiros, principalmente vidros (amorfos) e cristais.

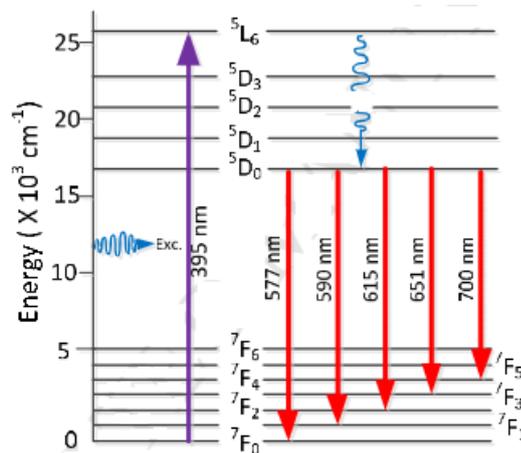


Figura 4 - Diagrama de energia Eu^{3+}
Fonte: (J. Rajagukguk, 2016)

2.2.2. Íons de Érbio

O Érbio é o décimo primeiro elemento pertencente ao grupo dos lantanídeos. É um Terra-Rara, sólido a temperatura ambiente e encontrado na forma de óxido (Er_2O_3). Possui um número atômico 68 e sua configuração eletrônica consiste em $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$. É utilizado para dar coloração rósea à vidros, de maneira que aumentando sua concentração a coloração acentua-se gradativamente. Geralmente, na incorporação em vidros o Érbio apresenta em formato iônico no estado trivalente, por ser mais estável, apesar de existirem estudos com a ionização bivalente. (SILVA D. M., 2007, p. 30). Quando o Érbio está inserido em um vidro, este apresenta-se no estado metaestável Er^{3+} , tendo seu orbital $4f^N$ semipreenchido, perdendo 2 elétrons de sua camada 6s e um elétron da camada 4f. (SILVA, 2007, p. 32)

A Figura 5 apresenta o diagrama de energia do Er^{3+} com acentuadas emissões em 1,5 μm e 2,7 μm , referentes as transições $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, em que o estado $^4I_{15/2}$, corresponde ao estado fundamental. (DE CAMARGO, 2006, p. 5).

A transição correspondente ao 1,5 μm apresenta grande interesse em aplicações de telecomunicação, podendo amplificar sinais nesta região em fibras de sílica e fosfato. Além disso, existem longos tempos de vida devido à grande distância entre o nível emissor $^4I_{13/2}$ para o mais próximo. (HORA, 2006, p. 2)

Para aplicações médico hospitalares, a transição em 2,7 μm é interessante devido a sua banda em de absorção com proximidade a banda de absorção da água. (DE SOUZA, 2013, p. 15)

Os íons de Er^{3+} inseridos em vidros, possuem grande interesse em *up-conversion* para dispositivos e também para a produção de sensores ópticos de temperatura, tendo como transições de interesse envolvendo os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$. Estes níveis sofrem acoplamento térmico proveniente de sua separação de energia na ordem de 800 cm^{-1} . Observando uma variação nas intensidades de emissão dos picos de 534 nm e 565 nm, com a mudança da temperatura. (DE CAMARGO, 2006, p. 3)

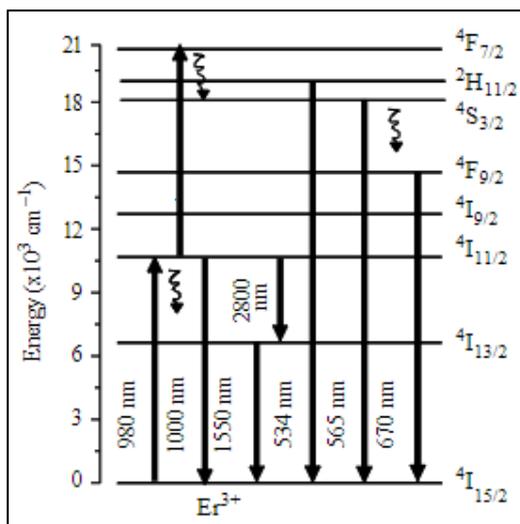


Figura 5 - Diagrama de energia Er^{3+}
 Fonte: (DE CAMARGO, 2006)

2.3. SENSORES DE TEMPERATURA

Conhecer a temperatura de um processo, permite um melhor controle e confiabilidade em diversas operações e atividades como por exemplo a realização de sínteses químicas, a preparação de alimentos, ambientalização de sistemas., garantir a eficácia de alguns dispositivos como um dissipador térmico dentro de uma placa de computador tornando-se fundamental para que este execute as tarefas de maneira segura ou até mesmo prevenir qualquer tipo de alteração biológica.

Para qualquer medição, é imprescindível a escolha de um bom sensor que garanta precisão, sensibilidade e que trabalhe eficientemente na faixa de temperatura solicitada.

Outra característica fundamental de um bom sensor, está relacionada as condições ambientais de trabalho. Ligas de níquel-ferro por exemplo, são facilmente oxidadas em temperaturas superiores a 535 °C, entretanto os sensores de platina são inertes e podem ser utilizados a temperaturas em torno de 1300 °C (DESMARAIS, BREUER, 2001, p. 3)

Segundo Jah (2015), os sensores podem ser classificados como Termopares; Termômetros de resistência; Termistores; Sensores de silício e Termômetros de radiação.

Para Anacleto (2007) os termômetros são categorizados de duas maneiras, termômetros de contato (mecânicos e elétricos) e os termômetros que não estão em contato físico com o sistema de medição, como os pirômetros.

Um termopar é um dispositivo de medição de temperatura, constituído pela união das extremidades de dois materiais diferentes, condutores ou semicondutores distintos. São classificados conforme a *Instrument Society of America (ISA)*, por meio de letras que estabelece a faixa de temperatura de trabalho. Seu uso é embasado no fenômeno de Seebeck, que consiste em uma diferença de potencial gerada pelo contato entre metais distintos, ao gradiente de temperatura. Os Termômetros de resistência ou termoresistores são sensores produzidos de apenas um único metal e seu funcionamento se dá pela variação de sua resistência elétrica interna em função do gradiente de temperatura. Para os materiais metálicos a resistência elétrica aumenta quase linearmente com a temperatura, diferentemente dos semicondutores.

Os termistores são resistências produzidas com material semicondutor como óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de manganês, sulfato de ferro entre outros. Existem dois tipos de termistores, os NTC (*Negative Temperature Coefficient*) onde a resistência decai com o aumento da temperatura, e os PTC (*Positive Temperature Coefficient*) onde o coeficiente de variação da resistência é positivo com o aumento da temperatura (WILSON, 2005, p. 531).

Alguns tipos de PTC podem ser produzidos de polímeros condutores, utilizando-se de uma mudança de fase do material que proporciona um rápido aumento da resistência elétrica, sendo muito utilizado também como dispositivo de proteção, contra correntes excessivas.

Sensores de silício são produzidos unicamente deste material, utilizado na fabricação de microprocessadores eletrônicos. São considerados sensores eletrônicos, juntamente com sensores por radiação. Apresentam características de resistividade de um semicondutor, em baixas temperaturas apresentam um aumento de resistividade praticamente linear com a temperatura. Alguns dispositivos, podem fornecer uma leitura direta da temperatura, sem a necessidade de qualquer conversor.

Os pirômetros são sensores de radiação térmica no infravermelho (IR) e também são considerados sensores ópticos de temperatura. Sua principal vantagem está na não necessidade de contato físico com o corpo monitorado, desta maneira diminui-se consideravelmente as interferências de contato com o meio, evitando também a necessidade de atingir o equilíbrio térmico entre o corpo e o sensor para se realizar as medições de temperatura. Sua medição é realizada fazendo o uso da emissividade (radiação do corpo negro) dos materiais. Uma câmera de IR aferi a intensidade de radiação com comprimentos de onda no IR convertendo-o em um sinal elétrico, correlacionando com a temperatura absoluta do corpo. (ANACLETO, 2007, p. 73, p. 126)

Um grande problema para essas medições realizadas com pirômetros está em corpos com emissividades próximas a zero (refletor perfeito).

2.4. TERMOMETRIA ÓPTICA

2.4.1. Termometria óptica

Sensores ópticos de temperatura fazem o uso de propriedades ópticas dos materiais para inferir informações a respeito da variação da temperatura, estes apresentam significativas melhorias quando comparados aos sensores tradicionais. Apresentam melhor passividade ao campo eletromagnético, alta sensibilidade, ampla faixa de trabalho, além de diminuição da necessidade de conversão de sinal produzido. (RAI, 2007, p. 297). Estes sensores têm sido utilizados em um vasto campo de aplicações mensurando propriedades como pressão, campo magnético, parâmetros químicos, posicionamento e temperatura.

Para o sensoriamento de temperatura alguns fenômenos físicos são utilizados que permitem uma boa correlação com gradientes térmicos, como interferometria Fabry-Pérot, medidas de troca no comprimento do caminho óptico, pirometria, espalhamento Raman e absorção/fluorescência de TR. (RAI, 2007, p. 2)

Existem inúmeros materiais luminescentes que podem ser utilizados como sensor, como semicondutores de ZnS, CdS e CdZnS, materiais orgânicos, que apresentam “fluorescência molecular”, defeitos extrínsecos, pontos quânticos e íons de TR. (GRATTAN, SUN, 1999, p. 15)

Materiais dopados com TR, são amplamente estudados devido ao grande número de níveis energéticos que apresentam pouco espaçamento entre eles, na ordem da energia térmica, como os íons de Praseodímio, Neodímio, Európio, Érbio, Samário e Ytérbio, apresentam essa característica.

O princípio deste sensor baseia-se na dependência da energia transmitida com a variação da temperatura, levando em conta um comprimento de onda de referência, ou seja, monitora-se um comprimento de onda como padrão e um segundo como o possível sensor, assim é reduzido as possibilidades de medições errôneas.

De acordo com Rai (2007), geralmente é observado uma diminuição da absorção óptica com o aumento da temperatura, devido a um alargamento da transição de absorção e deslocamentos para maiores comprimentos de onda, desta maneira para melhorar a acurácia da medida, utiliza-se dois comprimentos de onda distintos onde é facilmente calculável a razão entre eles em função da temperatura.

2.4.1.2. Técnicas para Termometria

Vários grupos de pesquisa empenham-se no desenvolvimento de materiais que possam ser utilizados como sensores térmicos, possibilitando o desenvolvimento de inúmeras técnicas experimentais para este campo. As principais técnicas que envolvem a termometria e nanotermia podem ser classificadas em três categorias: elétrica, mecânica e óptica.

Sensores de temperatura óticos baseiam-se na mudança das características ópticas inerentes do material sensor como o índice de refração, absorbância ou luminescência em função da variação de temperatura. (BAFFOU, 2012, p. 5)

Por meio da interferometria pode-se obter informações térmicas dos materiais devido a mudança na polarização ou intensidade da luz refletida, assim obtendo mapas de temperatura com resolução de até mK. (CHRISTOFFERSON, 2005, p. 3). Espectroscopia Raman é uma outra técnica que se baseia nos modos vibracionais do material, que são afetados por variação de temperatura. (BEECHEM, 2007, p. 2).

A termometria por infravermelho é uma técnica utilizada para obter imagens térmicas de espécies vivas, analisando a emissividade da superfície por meio de luz

com comprimento de ondas longos ($> 1\mu\text{m}$). (SCHWARTZKOPF-GENSWEIN, 1997, p. 5)

2.4.2.2. Termometria por Luminescência

A luminescência é o fenômeno de emissão de luz, de uma substância qualquer, por meio do decaimento de elétrons, que estavam alocados em estados excitados povoados por meio de uma fonte externa (radiação, calor, quimicamente, etc), para estados de menor energia. (HENDERSON, 2006, p. 420)

As características desta emissão estão relacionadas com as propriedades dos estados eletrônicos envolvidos que muitas vezes são sensibilizados com a temperatura do meio em que a substância está inserida, desta forma pode-se retirar informações de temperatura de determinadas regiões.

Conforme Jaque D. e Vetrone F. (2012), existem alguns parâmetros dos espectros de luminescência que trazem informações relevantes à termometria, como o deslocamento espectral, o formato da banda de emissão, a largura da banda, a polarização, o tempo de vida e a intensidade da fluorescência, como mostrado na Figura 6.

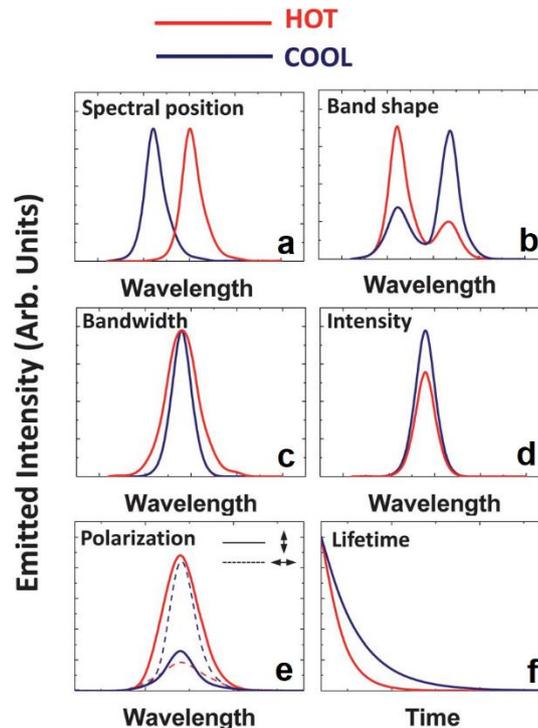


Figura 6 - Parâmetros do espectro de luminescência que se modificam com a variação da temperatura. a) posição espectral; b) forma de banda; c) Largura de banda; d) Intensidade; e) Polarização; f) tempo de vida
Fonte: Adaptado de (D. JAQUE, F. VETRONE, 2012)

2.4.3 Teoria da Razão da Intensidade de Fluorescência (*Fluorescence intensity ratio-FIR*)

A teoria da razão da intensidade de fluorescência (FIR) consiste em relacionar duas intensidades de fluorescência provenientes das transições entre dois níveis energéticos termicamente acoplados.

De acordo com (S. A. WADE, 2003, p. 5), para um sistema submetido a uma constante excitação, a intensidade da fluorescência de um nível de energia específico de um conjunto de íons inseridos em uma matriz, depende de alguns parâmetros como, material hospedeiro, níveis de energias do íon de interesse, dimensões da amostra e o método de excitação empregado.

Mudanças de temperatura no sistema, podem influenciar também na intensidade da emissão por meio de fenômenos não radiativos durante as transições energéticas dos níveis de energia. Assim, informações oriundas de apenas um pico do espectro de fotoluminescência poderia ser usado para a determinação da

temperatura, causando interpretações errôneas da medida. Desta maneira é interessante realizar medições levando em conta outros níveis energéticos que apresentem diferentes comportamentos em função da temperatura, tornando as medidas independentes das flutuações na intensidade de excitação. (WADE S. A., 2003, p. 6)

A distância entre os níveis energéticos estudados nesta técnica deve ser pequena, na ordem de 2000 cm^{-1} , nesta faixa, podem ocorrer, ocupações térmicas de portadores dos níveis acima do estado fundamental além da possibilidade do surgimento de novos estados metaestáveis.

A intensidade de emissão é proporcional a população de cada nível de energia termicamente acoplado e este segue uma distribuição de Boltzmann, conforme a equação 1.

$$\text{FIR} = \frac{I_{j2}}{I_{j1}} = \frac{c_2 g_2 h \nu_2 \beta_2 A_2}{c_1 g_1 h \nu_1 \beta_1 A_1} \exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (1)$$

O termo I_{j2} e I_{j1} refere-se as intensidades da luminescência dos dois estados termicamente acoplados proporcional as áreas das bandas de emissão, g_i é a degenerescência de estado, c_i são respostas do sistema de detecção na faixa de frequência de emissão dos níveis termicamente acoplados podendo ser considerados iguais. $h \nu_i$ é a média da energia do fóton de cada banda, A_i são as taxas de radiação espontânea de cada nível e β_i representa a razão de ramificação dos estados “branching ratios” das transições e ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis termicamente acoplados, representados pelos níveis de energia 1 e 2 da Figura 7. K é a constante de Boltzmann e T é Temperatura absoluta. (S. F. LEÓN-LUIS, 2013, p. 3)

O primeiro termo pré-exponencial da equação 1, pode ser substituído por uma constante B , que representa resumidamente, a quantidade de íons, intensidade da fluorescência, degenerescência de estado, emissão da seção transversal e frequência angular da fluorescência da transição entre os níveis. Assim a equação se torna:

$$\text{FIR} = \frac{I_{j2}}{I_{j1}} = B \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right) \quad (2)$$

Existe uma série de vantagens em utilizar níveis termicamente acoplados para FIR, quando comparado a níveis não acoplados.

Primeiramente a teoria das mudanças relativas da fluorescência de níveis termicamente acoplados é relativamente bem compreendido e o comportamento é mais fácil de prever, adicionalmente a população dos níveis acoplados termicamente é proporcional a população total. Portanto qualquer mudança nesta quantidade de população total é devido a potência da luz de excitação podendo afetar todos os da mesma forma. Tornando essa análise, independente da potência de excitação proporcionando estabilidade ao sensor. (RAI, 2007, p. 6)

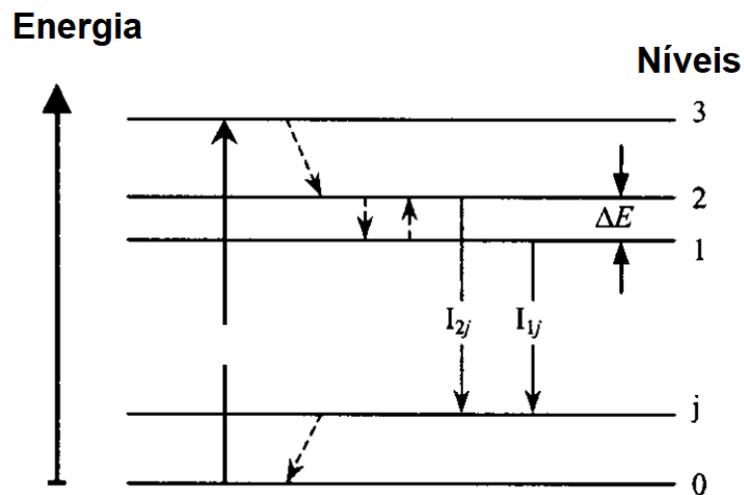


Figura 7 - Linhas tracejadas representam decaimento não radiativo e as linhas contínuas (I_{1j} e I_{2j}) representam a fluorescência.
Fonte: (WADE S. A., 2003)

Um importante parâmetro de um sensor de temperatura é a taxa de variação da FIR em função da temperatura, conhecido como a sensibilidade relativa (S_R), que permite mensurar as características de um bom sensor. (equação 3)

$$S_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = 100 \left(\frac{-\Delta E}{KT^2} \right) (\%K^{-1}) \quad (3)$$

Esta equação sugere que quanto maior for o distanciamento entre os níveis (ΔE) melhor será a sensibilidade, entretanto é importante salientar que o distanciamento excessivo leva ao desacoplamento térmico, desta maneira a população e a intensidade de fluorescência do nível de termalização superior irá

diminuir podendo apresentar problemas práticos na tentativa de medir em baixas potências de excitação. Geralmente a sensibilidade relativa é dada em porcentagem o que explica o fator 100 na equação 3.

Na prática, alguns efeitos causam desvios na FIR, para as medidas feitas pela distribuição de Boltzmann. Como a sobreposição de picos (*overlapping of fluorescence Peaks*), originários de dois níveis individuais termicamente acoplados, luz extraviada (*stray light*) de outros níveis ou até mesmo da fonte de excitação (WADE, 1999, p. 6).

2.4.4. FIR característicos de terras-raras em matrizes.

Os materiais que possuem pares de níveis de energia separados por uma pequena diferença de energia, de modo que possam ser considerados acoplado termicamente, poderiam potencialmente ser usado para monitoramento de temperatura através do método FIR.

Além disso para o desenvolvimento de um sensor outros fatores como disponibilidade e custo, intervalos de temperatura suportados e a facilidade de se obter a fluorescência, são importantes. Assim pode-se afirmar que vidros dopados com íons de TR são materiais que atendem esses requisitos.

Para matrizes vítreas de sílica outros requisitos são necessários para a produção de um sensor além da existência de níveis de energia acoplados termicamente. O par de níveis de energia devem se acoplados seguindo a equação 2. Os níveis de energia com separação menor que 2000 cm^{-1} , para não haver pouca população no nível superior para a transição. A separação deve ser maior que 200 cm^{-1} para evitar uma sobreposição substancial (*overlap*) das duas fluorescências distintas.

É de fundamental importância, que as transições radiativas devam ser maiores do que as transições não radiativas, que diminuem com o aumento da diferença de energia entre os níveis (é preferível que esses níveis estejam acima pelo menos 3000 cm^{-1} de um 3º nível). Para garantir apenas detectores comumente utilizáveis são requeridos que os níveis tenham transições fluorescentes com energias entre 6000 cm^{-1} a $25\ 000\text{ cm}^{-1}$. E por fim, a fluorescência deve ser excitada com fontes de luz disponíveis (diodos, lasers, LED's).

De acordo com algumas pesquisas, apenas oito íons de TR podem ser utilizados para este tipo de aplicação Praseodímio, Neodímio, Samário, Európio, Disprósio, Érbio, Itérbio e Promécio (KAMINSKII, 1981, p. 3) (FRANCE, 1990, p. 4) .

Os níveis de interesse dos sete primeiros íons, juntamente com a fluorescência são apresentados na Figura 8, exceto o Promécio, em que todos os seus isótopos são radiativos, assim torna-se improvável para a utilização como sensor.

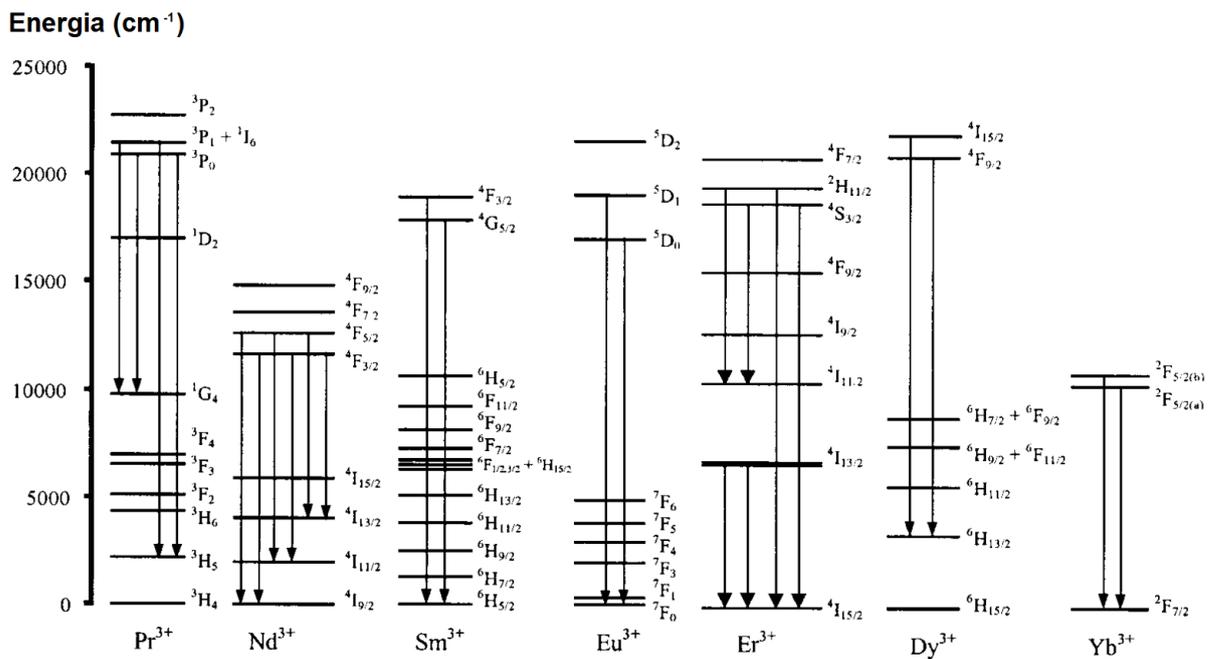


Figura 8 - Níveis energéticos de Íons de TR utilizados para a técnica de FIR.
Fonte: (WADE S. A., 2003)

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que permite identificar as transições térmicas de um material à medida que se varia controladamente a temperatura. Podem ser identificadas temperaturas como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) temperatura de fusão (T_m). (GABBOTT, 2007, p. 68)

A amostra e a referência são encapsuladas e colocada em dois compartimentos separados dentro de uma câmara. Na base de cada compartimento existe um termopar que monitorará a variação temperatura simultaneamente. Durante o ensaio, variações de entalpias ocorrem na amostra e não na referência, propiciando uma discrepância entre os sinais elétricos coletado pelos sensores de temperatura, que são convertidos em variação de energia, dada em mW. Como resultado são obtidos gráficos de variação de potência por temperatura. (GIOLITO, 2004, p. 36)



Figura 9 - Calorimetria exploratória diferencial da Shimadzu DSC 60
Fonte: Autor

As temperaturas de transição dos materiais de estudo, foram determinadas por um DSC da marca Shimadzu, modelo DSC-60 apresentado na Figura 9, alocado

no laboratório de análises do Departamento de Materiais da universidade Tecnológica Federal do Paraná do *campus* de Londrina (UTFPR-LD). A análise foi até a temperatura de 550 °C em uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Foi utilizado um fluxo de gás de arraste de nitrogênio, de 30 ml/min e porta amostras (panelinhas) de alumínio.

3.2. ABSORÇÃO ÓPTICA

A espectrometria de absorção óptica no ultravioleta e visível é uma técnica muito utilizada para determinação analítica de compostos inorgânicos e orgânicos. Investiga as transições eletrônicas entre um estado fundamental para níveis excitados de íons, moléculas, defeitos, pontos quânticos ou impurezas. Este fenômeno se dá pela absorção de uma onda eletromagnética com energia suficiente, correspondente ao intervalo entre aos níveis eletrônicos do material.

A absorção de um fóton de luz realiza a promoção de um elétron de uma banda de valência, para uma banda de condução ou de um nível eletrônico estável para um outro de mais alta energia. (CALLISTER JR, 2013, p. 687).

A absorção de luz na região do ultravioleta (200 nm e 400 nm) e no visível (400 nm e 700 nm) depende do número de íons dentro de uma matriz vítrea, segundo a lei de Beer-Lambert, apresentada na equação 4 que correlaciona a absorvidade da molécula ou coeficiente de absorção (ϵ), concentração do material absorvedor (c) e espessura da amostra (l), assim um material mais espesso tende a absorver mais luz. I_0 é a intensidade da radiação incidente e I é a intensidade da radiação que atravessa a amostra.

$$I=I_0 10^{-\epsilon cl} \quad (4)$$

As medidas de absorção ocorrem em um equipamento chamado espectrofotômetro de absorção Uv-Vis, este registra informações a respeito da transmitância ou absorbância dos materiais em função do comprimento de onda incidente. Este equipamento possui uma fonte de luz com emissão em uma grande faixa espectral, um monocromador recebe este feixe e separa a luz em diversos comprimentos de onda, o feixe é dividido em duas parcelas por meio de um semi-espelho, uma parcela deste feixe incide sobre a amostra e a luz transmitida é coletada e sua intensidade é comparada com a segunda parcela de feixe coletada

no sensor de referência, como apresentado na Figura 10. Desta maneira pode-se gerar gráficos de intensidade de absorção em função do comprimento de onda.

Para cristais semicondutores e vidros as transições podem ser direta com a absorção de um fóton, ou indireta onde há uma interação com fônons da rede.

Os vidros de borossilicato e de fosfato possuem uma elevada absorção próxima a região do ultravioleta, conhecido com o gap óptico da matriz. Os picos principais de absorção referentes as transições eletrônicas dos íons de Eu^{3+} estão em 394 nm e 465 nm. (S. A. LOURENÇO, 2011, p. 2). O processo de cristalização da matriz vítrea também pode ser acompanhado observando o deslocamento do gap óptico ou com o surgimento de bandas no visível provenientes da formação de nanocristais. (SERQUEIRA E. O., 2010, p. 89)

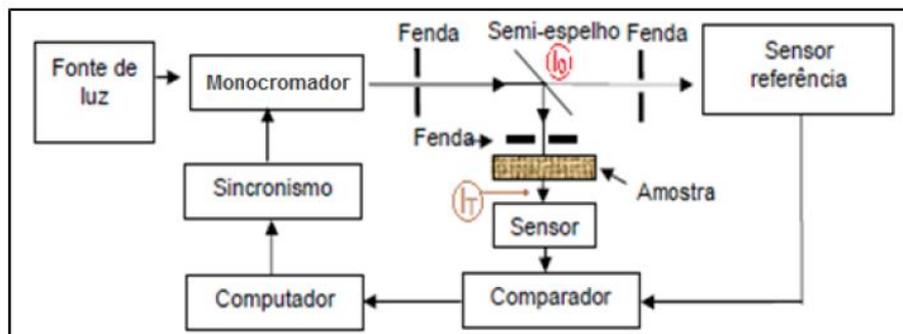


Figura 10 - Esquema de um equipamento de absorção óptica
Fonte: Autor



Figura 11 - Espectrofotômetro de Absorção óptica Biochrom modelo Libra L60
Fonte: Autor

Os vidros dopados foram analisados em um espectrofotômetro de absorção Uv-Vis da Biochrom modelo Libra L60, apresentado pela Figura 11. As análises por Absorção Óptica (AO) foram realizadas no laboratório multiusuários da UTFPR-LD. Foi utilizado uma faixa de 190 nm até 1100 nm com resolução de 1 nm.

3.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

O processo de luminescência se dá pela absorção de energia e posterior emissão de radiação eletromagnética, esta absorção energética pode ser de várias maneiras, por meio de um feixe de elétrons (catodoluminescência), processos químicos (quimioluminescência), estimulação por calor (termoluminescência), radiação eletromagnética no Uv, Visível e Infravermelho (fotoluminescência), entre outras. (GAFT, 2005, p.365)

A luminescência também pode ser classificada conforme o tempo entre os processos de decaimento eletrônico, como pode ser observado no diagrama de Perrin-Jablonski da Figura 12.

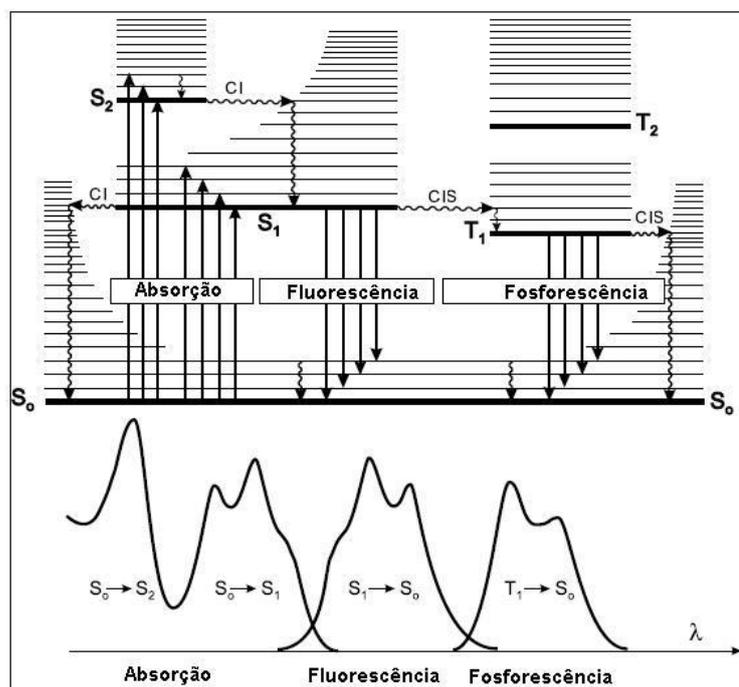


Figura 12 - Diagrama de Perrin-Jablonski.

Fonte: (SILVA M. A., 2009, p. 81)

As emissões na faixa espectral visível também podem ser classificadas como fluorescência (transição S_1 para S_0), quando as transições ocorrem entre

estados singletos de mesma configuração em que o elétron decai mais rapidamente, ou fosforescência quando os estados relacionados a transição possuem configuração distinta, ou seja, o elétron migra de um estado singlete para um estado tripleto em um cruzamento intersistemas (S_1 para T_1), decaindo posteriormente para o estado fundamental S_0 . Este processo possui uma baixa eficiência apresentando um elevado tempo de vida. (SILVA M. A., 2009, p. 81)

A técnica de fotoluminescência consiste em direcionar para o material, um feixe luminoso focalizado, em uma angulação predeterminada, com comprimento de onda específico que promova a excitação eletrônica do material estudado.

Este feixe atravessa filtros de densidade neutra afim de controlar sua intensidade, é modulado mecanicamente por um chopper que permite a passagem de luz em uma frequência preestabelecida. A amostra é posicionada dentro de um dispositivo conhecido como criostato, capaz de modificar a temperatura do sistema. A emissão da amostra é coletada por um detector CCD ou um monocromador.

Para o monocromador, uma grade de difração permite identificar os comprimentos de onda emitidos pela amostra, este sinal é detectado por uma fotomultiplicadora e amplificado por um amplificador síncrono (lock-in).

A temperatura do criostato é modificada por meio de resistências elétricas ou com a inserção de nitrogênio líquido em uma câmara de resfriamento e vácuo afim de reduzir a temperatura, como mostrado na Figura 13.

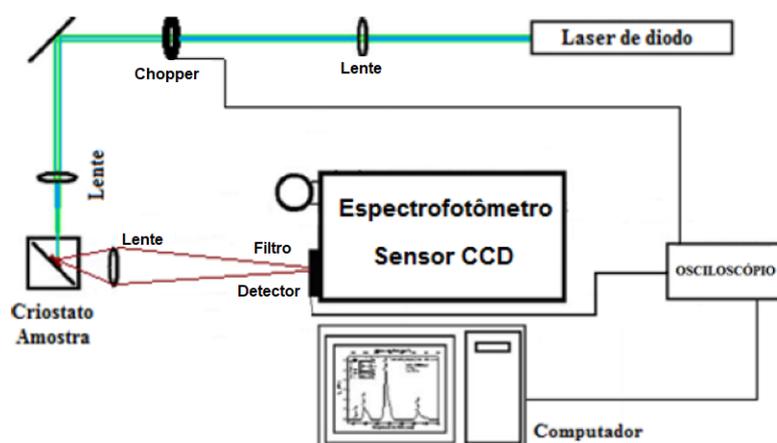


Figura 13 - Sistema de fotoluminescência e tempo de vida
Fonte: Autor

As medidas de PL das amostras dopadas com Európio, foram realizadas no laboratório de optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Foi

utilizado uma radiação incidente proveniente de uma fonte de luz branca (Xenônio de 300 W) e um monocromador que permite selecionar o comprimento de onda adequado. Com o auxílio de espelhos e lentes convergentes esse feixe de luz foi direcionado para a amostra dentro do criostato.

A temperatura dessas medidas variou de 280 K até 340 K. A radiação emitida pela amostra foi direcionada a um sensor CCD da marca Ocean Optics conforme a Figura 14a. Estudos de tempo de vida foram realizados utilizando um chopper, acoplado a um osciloscópio.

Para as medidas de PL das amostras dopadas com Érbio, o sistema utilizado estava alocado no laboratório de Dispositivos Fotônicos e Nanoestruturados da Universidade Tecnológica Federal do Paraná foi utilizado um laser de diodo, com a emissão de luz polarizada, em 405 nm, de 100 mW, incidindo sobre a amostra em um ângulo com a normal a superfície da amostra de aproximadamente 45°. As amostras foram colocadas em um criostato, variando a temperatura de -100 °C até 200 °C.

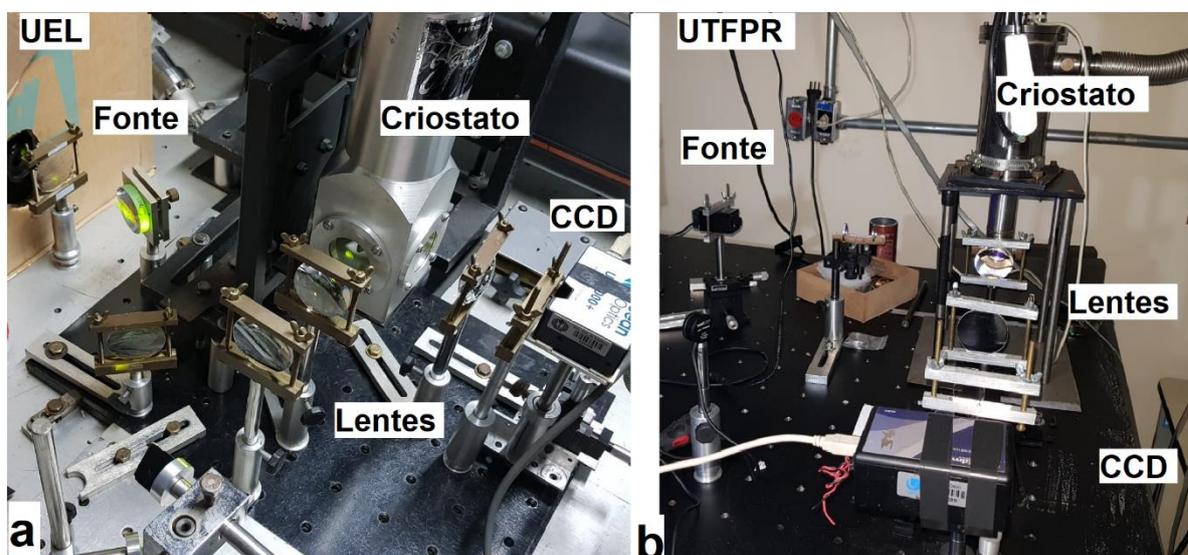


Figura 14 – a) Sistema de medida de Fotoluminescência no laboratório de filmes finos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. b) Sistema de medida de fotoluminescência do laboratório de optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina
Fonte: Autor

A intensidade do sinal foi ajustada e controlada por meio de filtros de densidade neutra de forma que a luminescência da amostra pudesse ser detectada por um sensor CCD 58303 da *Edmund Optics™*, sem extrapolar sua escala de detecção. Lentes convergentes foram usadas para capturar a luminescência da

amostra e focalizar sobre o sensor CCD. O sinal capturado pela CCD é enviado a um computador que constrói um gráfico relacionando a intensidade da luz emitida pela amostra pelo comprimento de onda em um intervalo de 400 nm à 1150 nm, como mostra a Figura 14b

3.4 TEMPO DE VIDA

O tempo de vida é conhecido como o tempo em que um elétron permanece em um estado até que ele decaia emitindo um fóton, considerando que não ocorra nenhum processo de perda de energia.

Esta técnica permite mensurar o tempo de decaimento a partir da intensidade da luminescência em função do tempo de corte da excitação.

Para realizar esta medida, utiliza-se mesmo esquema da técnica de fotoluminescência, entretanto evidencia-se um equipamento conhecido como *chopper* que atua barrando o feixe que incide na amostra de maneira periódica. Este equipamento é configurado em uma frequência que permita identificar o decaimento radiativo do material.

O sinal oscilante emitido pela amostra é detectado e enviado a um osciloscópio, que registra a intensidade do sinal em função do tempo, permitindo ajustes exponenciais decrescente, em que o coeficiente deste expoente é o inverso do tempo de vida, como apresentado na Equação 5, onde A é uma constante, t é o tempo e τ é o tempo de relaxação.

$$I(t) = A \exp(-t/\tau) \quad (5)$$

3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia no IR faz o uso de uma radiação com energia suficiente para interagir com mecanismos vibracionais das moléculas. Esta interação permite identificar vibrações como estiramento, deformação angular e torção entre as ligações químicas.

O espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) utiliza uma unidade interferométrica onde um feixe de banda larga é emitido em um divisor de feixe em 45 °, refletindo parte da luz para um espelho fixo (em 90° da

fonte luminosa) e parte para um espelho móvel (a frente da fonte luminosa), que durante sua movimentação, permite que ocorra interferências construtivas e destrutivas de ondas promovendo um feixe resultante que é direcionado a amostra. Assim são modulados diferentes comprimentos de onda em taxas diferentes obtendo um interferograma que por meio de uma operação de transformada de Fourier obtém-se um espectro natural de IR, permitindo caracterizar alguns agrupamentos moleculares que compõem os vidros. (CANEVAROLO, 2003, p. 18)

A técnica de IR trabalha em uma ampla faixa espectral que pode ser classificada em infravermelho próximo (0,75 μm até 2,5 μm) infravermelho médio (2,5 μm até 14,9 μm) e infravermelho distante (15 μm até 1000 μm) (HOLLER, 2009, p. 278)

Para a realização desta análise, foi utilizado um equipamento de Infravermelho por transformada de Fourier da marca Perkin Elmer modelo *Spectrum Two*, alocado no laboratório de análise do Departamento de Materiais da UTFPR-LD, mostrado na Figura 15. Os vidros produzidos devem ser pulverizados em um almofariz de ágata. O pó é misturado em uma proporção de 98 de Brometo de potássio (KBr) para 2 de pó de vidro, são secos e prensados em um molde cilíndrico, produzindo uma pastilha.

A faixa de análise foi de 400 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 1 cm^{-1} e 4 acumulações.



**Figura 15 - FTIR do laboratório de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Fonte: Autor**

Os resultados de DSC, AO, PL, e IV , inclusive as análises em função da temperatura, foram tratadas em um programa matemático. Assim, foi possível

construir curvas espectrais que trouxeram dados relevantes sobre as características ópticas das amostras vítreas dopadas com os Terras Raras em função da temperatura com a finalidade de aplicações em sensores térmicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho foram produzidas matrizes vítreas de chumbo borossilicato (SBP) e matrizes de fosfato (NaCaPO_4) dopadas com íons de Európio e Érbio, pela técnica de fusão de óxidos.

O processo de fusão das matrizes e as dopagens foram feitas em um forno muflado da marca Yung de modelo 1217, observado na Figura 16a.

Para as matrizes de SBP, os óxidos precursores de SiO_2 (99,0%), B_2O_3 (99,0%) e PbO (99,0%), comprados da pela empresa Sigma-Aldrich. Esses materiais foram pesados em uma balança analítica (Marca Bioscale 220) e misturados em um almofariz de ágata, na proporção $[35(\text{SiO}_2) + 35(\text{B}_2\text{O}_3) + 30 (\text{PbO}_2)] + x\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $x\text{Er}_2\text{O}_3$, onde $x = 0,0 \%$, $0,5 \%$, $1,0 \%$ e $3,0 \%$.

Os precursores foram colocados em um cadinho de parcela e aquecidos em uma taxa de $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $800 \text{ }^\circ\text{C}$, essa temperatura foi mantida por 30 minutos. Após este patamar elevou-se a temperatura à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, por 1 hora até a fusão. Em seguida, o material fundido foi vertido sobre um molde cilíndrico de alumínio, confeccionado por torneamento, aquecido a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 16b) e resfriado. O molde possui uma cavidade cilíndrica de aproximadamente 1 cm^2 e altura de 2 mm. Foi utilizado com a finalidade de resfriar rapidamente (*Quenching*) o vidro fundido e padronizar as dimensões das amostras.



Figura 16 – a) Forno mufla da marca Yung. b) Molde de alumínio utilizado na fusão dos vidros

Fonte: Autor

As matrizes de fosfato (NaCaPO_4) foram produzidas a partir dos precursores Na_2CO_3 (99,0%), CaCO_3 (99,0%), P_2O_5 (99,0%) fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich do Brasil, com a seguinte composição estequiométrica, $[1(\text{Na}_2\text{O}) + 1(\text{CaO}) + 4(\text{P}_2\text{O}_5)] + x\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $x\text{Er}_2\text{O}_3$, onde $x = 0,0 \%$, $0,5 \%$, $1,0 \%$ e $3,0 \%$.

Para a síntese por fusão, os precursores de NaCaPO_4 , foram aquecidos em uma taxa de $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para todos os patamares. O primeiro patamar foi de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora para eliminar a umidade, o segundo patamar à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantido por 1 hora para promover a decomposição térmica dos carbonatos e por fim temperatura foi elevada até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, até a fusão do vidro por 1 hora, vertendo por fim, o vidro no molde de alumínio aquecido a $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dois conjuntos de matrizes SBP e fosfato, foram dopadas com Eu_2O_3 (99,9%) e Er_2O_3 (99,9%) fornecidos pela Sigma-Aldrich, com as seguintes proporções molares da tabela 1, totalizando 14 amostras. Para cada amostra foi consumido um total de 7 gramas de reagentes.

Após as dopagens, todas amostras foram tratadas em temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea (T_g), por 1 hora, com o intuito de aliviar as tensões internas do vidro, em seguida, passaram por um processo de lixamento, utilizando lixas d'água (granulometrias de 150, 600, 1200 e 2000) da marca 3M e polidas com o intuito de remover qualquer tipo de rugosidade superficial, que por ventura possam atrapalhar as medidas ópticas.

Tabela 1 - Conjunto de amostras produzidas

		% molar de Eu^{3+}			% molar de Er^{3+}		
SBP	Matriz	0,5	1,0	3,0	0,5	1,0	3,0
Fosfato	Matriz	0,5	1,0	3,0	0,5	1,0	3,0

Fonte: Autor

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ÉRBIO

5.1.1. SÍNTESE

A Figura 17 apresenta as amostras de fosfato e SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} . As amostras de fosfato fundiram a temperaturas mais baixas e exibiram melhor moldabilidade comparada a matriz de SBP, além de elevada transparência. Foi observado algumas bolhas nas amostras 0,5% e 1,0% de Er^{3+} , provenientes do processo de moldagem do material fundido, fator que não influencia nas análises ópticas.

As matrizes vítreas de SBP apresentaram uma coloração amarelada devido a elevada concentração de chumbo na matriz, que facilitou na redução da temperatura de fusão. A coloração de todas as amostras se intensificou com o aumento da concentração de Érbio.

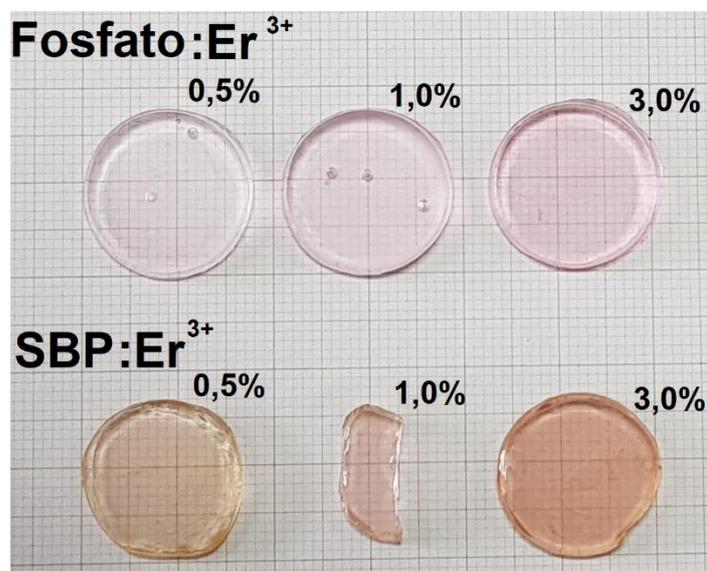


Figura 17 - Amostras de Fosfato e SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% e Er^{3+} .
Fonte: Autor

5.1.2. Medidas de DSC

As análises de DSC foram realizadas para as três concentrações de Er^{3+} nas matrizes de SBP e Fosfato, identificando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperaturas cristalização (T_c) para posterior tratamento térmico.

A Figura 18a, apresenta o resultado de DSC das amostras de SBP dopadas com Er^{3+} . Foi identificado uma variação nas temperaturas de transição que podem ser associados a mudança estrutural do vidro por meio das diferentes concentrações de íons de Er^{3+} inseridos na matriz de SBP, promovendo uma modificação na T_g e T_c . É observado um deslocamento para maiores temperaturas para a amostra com maior concentração deste íon na matriz, isso significa que o Érbio atua como um agente modificador da matriz vítrea de SBP, aumentando a rigidez do material.

Na região entre 400 °C e 450 °C, um comportamento endotérmico alterando a linha base, está associado a T_g do material. Os picos de cristalização exotérmicos para esta matriz, são muito sutis, inferindo a necessidade de um tempo elevado ou maiores temperaturas para o tratamento térmico afim de promover a cristalização. As temperaturas obtidas para tratamento térmico das amostras de 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} foram 536 °C, 520 °C e 555 °C respectivamente. (A. KHANNA, 2014, p. 5)

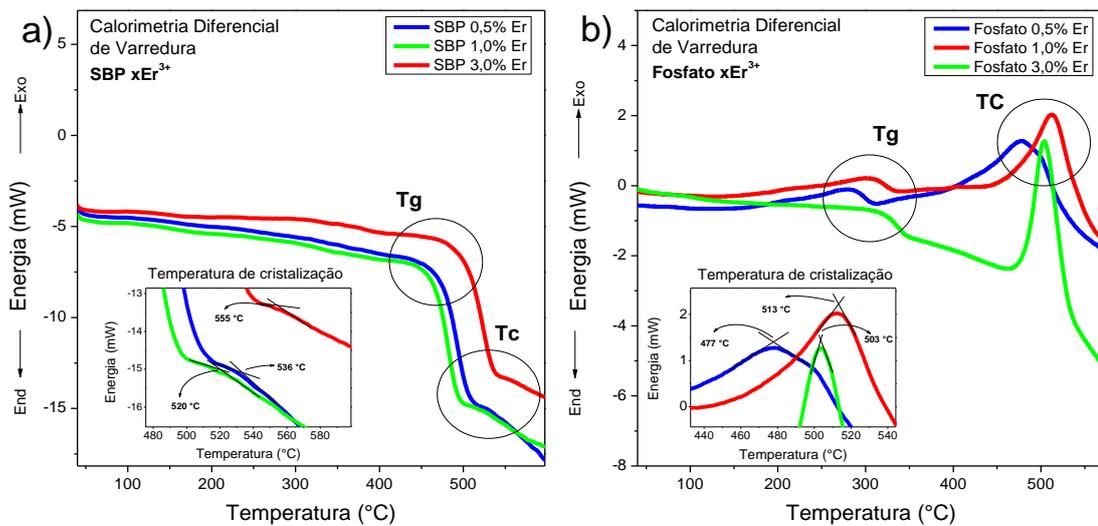


Figura 18 - a) DSC da matriz SBP dopada com íons de Er^{3+} . b) DSC da matriz SBP dopada com íons de Er^{3+}
Fonte: Autor

A Figura 18b apresenta os resultados de DSC para as amostras de fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} . A T_g para as três amostras de fosfato dopadas, situa-se em uma faixa de 250 °C até 350 °C. Os picos de exotérmicos intensos, referentes à temperatura de cristalização apresentam temperaturas de 477 °C, 513 °C e 503 °C para as amostras de 0,5%, 1,0% e 3,0 % de Er^{3+} , respectivamente.

Diferentemente para a matriz de SBP os íons de Er^{3+} inseridos nos vidros de fosfato não promovem um deslocamento da T_g e T_c para maiores temperaturas, porém a amplitude e a definição dos picos de T_c foram mais evidentes, sugerindo que esta matriz apresenta maior facilidade em cristalizar durante o tratamento térmico.

5.1.3. Medidas de Absorção Uv-Vis

A Figura 19a apresenta o espectro de absorção óptica Uv-Vis a temperatura ambiente, das amostras de SBP dopadas com diferentes concentrações de Er^{3+} e da matriz. Dez picos referentes de absorção óptica dos íons de Er^{3+} foram identificados entre a faixa de 375 nm até 1100 nm. Para as regiões abaixo de 460 nm é observado um aumento brusco da intensidade da absorção, referente ao gap óptico da matriz vítrea. Os valores de gap óptico são encontrados pelo método de Wood e Tauc, por meio do cruzamento entre duas retas tangenciais a linha base e a linha da banda de absorção da matriz, como indicado da Figura 19 (linhas trastejadas), estes valores estão em uma faixa de energia de 3,0020 eV à 3,1074 eV. (D. L. WOOD, 1972, p. 5).

No *inset* da Figura 19^a, monitorando o pico em 521 nm, foi observado um aumento das intensidades dos picos de absorção à medida que se eleva a concentração de íons de Er^{3+} , certificando a incorporação dos íons à matriz vítrea. Ao extrapolar esta curva pode-se prever um comportamento de saturação óptica para maiores concentrações.

Os picos identificados, estão em 377 nm, 407 nm, 440 nm, 450 nm, 488 nm, 521 nm, 545 nm, 651 nm, 797 nm e 976 nm referentes as transições do estado fundamental $^4I_{15/2}$, para os estados $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^2F_{3/2}$, $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^2S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$ $^4I_{11/2}$, respectivamente. As transições são exemplificadas por meio de setas azuis ascendentes no diagrama de Energia de Er^{3+} (MANZANI, et. al., 2017, p. 2)

A Figura 20a apresenta um espectro de absorção óptica com características de análise similares ao espectro anterior, entretanto realizado para as amostras vítreas de matriz fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} .

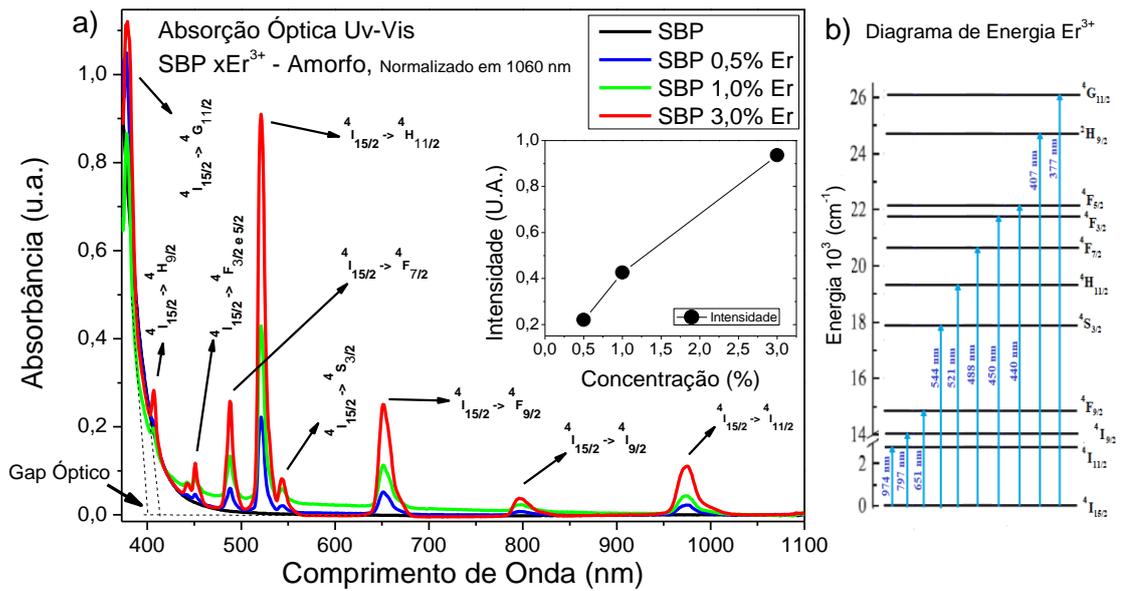


Figura 19 – a) Absorção Óptica Uv-Vis das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er³⁺. Inset exibe a intensidade do pico de 521 nm em função da concentração de íons de Er³⁺. b) Diagrama de energia para o Er³⁺.
Fonte: Autor

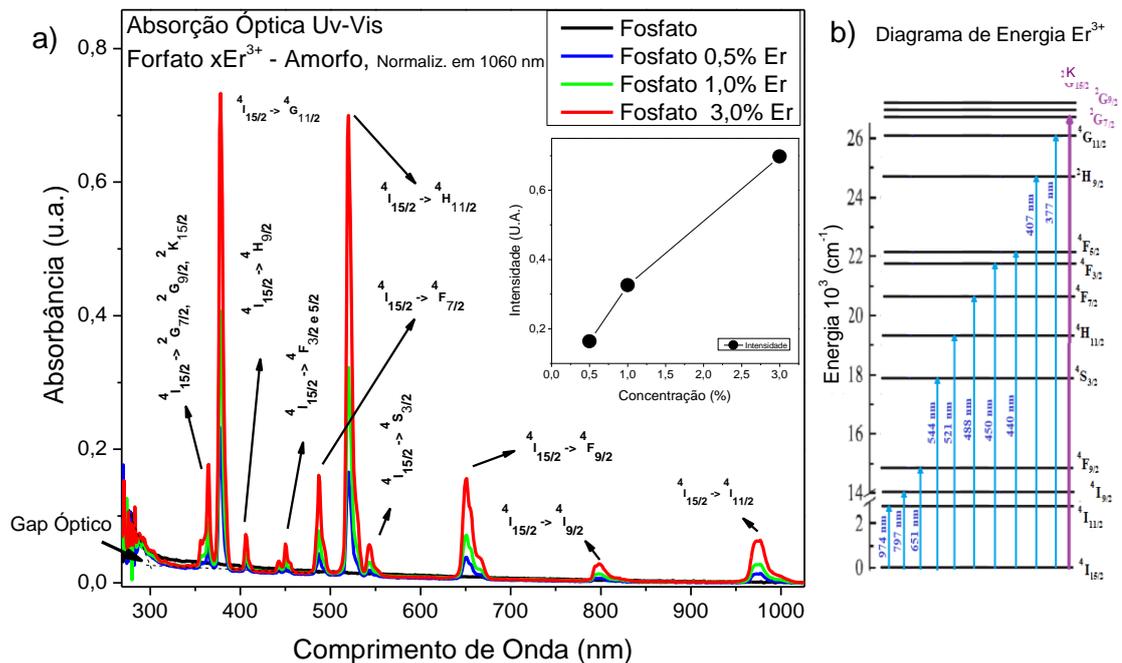


Figura 20 – a) Absorção Óptica Uv-Vis das amostras de Fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er³⁺. Inset exibe a intensidade em 521 nm, em função da concentração de íons de Er³⁺. b) Diagrama de energia para o Er³⁺.
Fonte: Autor

Foram identificados treze picos de absorção óptica em uma faixa de 270 nm até 1020 nm. Três novas transições foram reconhecidas, devido à baixa absorção da matriz nas regiões Uv, estão situadas nos picos de 364 nm, 359 nm e 355 nm

referentes as transições do estado fundamental $^4I_{15/2}$, para os níveis mais energéticos $^2G_{7/2}$, $^2G_{9/2}$ e $^2K_{15/2}$, indicadas pela seta ascendente de cor violeta no diagrama de energia do Er^{3+} da Figura 20b. O *inset* da Figura 20a apresenta o comportamento dos picos de absorção em função da concentração do íon de Er^{3+} inferindo também um possível ponto de saturação para concentrações elevadas.

5.1.4. Medidas de Fotoluminescência

5.1.4.1. Em função da concentração dos íons de Er^{3+}

A Figura 21a apresenta o espectro de fotoluminescência (PL) das amostras de SBP dopadas com as três concentrações estudadas. Essas análises foram realizadas a temperatura ambiente excitadas com um laser de 405 nm com potência de 100 mW.

Foram identificados dois picos em 531 nm e 545 nm, separados por apenas 616 cm^{-1} , referentes as transições termicamente sensíveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ para o nível de menor energia $^4I_{15/2}$. Pode-se observar um aspecto de bandas para estes sinais obtidos, devido a degenerescência destes estados em subníveis Stark, causados pela interferência do campo cristalino da matriz hospedeira. Estudos realizados em vidros de fluorboratos dopados com Er^{3+} , por meio da técnica de fotoluminescência por excitação, comprovam a existência de dois subcomponentes Stark para o nível $^4S_{3/2}$ e seis subcomponentes para o nível $^2H_{11/2}$, (A. KUMAR, 2002, p. 6).

O *inset* da Figura 21a apresenta as intensidades dos picos da PL em função da concentração. É observado que as intensidades aumentam significativamente com a concentração de Er^{3+} , entretanto não apresentando um comportamento linear, sugerindo um possível ponto de saturação da intensidade para concentrações maiores, assim como nos resultados de absorção.

Dois picos menos intensos, em 600 nm e 645 nm, são observados para a amostra com menor concentração de Er^{3+} , referente aos decaimentos radiativos dos níveis $^4F_{9/2}$ e $^4I_{9/2}$ para o nível fundamental $^4I_{15/2}$, como pode-se observar pelo diagrama da Figura 21b. Estas emissões se dão pela alta energia de fônons desta matriz permitindo uma relaxação entre os estados $^4S_{3/2}$ e os de menor energia, possibilitando posteriormente as fracas emissões radiativas na região do vermelho.

Com o aumento da concentração do íon, a distância interatômica diminui, proporcionando transferências de energia não radiativa como o processo de relaxação cruzada, assim a intensidade desses picos diminui para concentrações de 1,0% e 3,0% e Er^{3+} . (C.R. Kesavulu H. K., 2016)

É importante ressaltar, que não ocorre nenhuma mudança considerável na posição dos picos com a variação da concentração, entretanto evidencia-se uma mudança no aspecto das bandas, principalmente da banda de emissão ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, na região de maior energia. Este efeito sugere que a variação da concentração influencia nos processos de transferência de energia entre íons. Esse fenômeno se dá pela forte interferência proveniente da sobreposição entre os picos de emissão dos estados excitados de um íon (doador de energia) e os picos de absorção (aceitadores de energia) dos estados fundamentais de outro íon, indicando uma possibilidade de reabsorção de fótons, que são diretamente dependentes das forças do oscilador das transições envolvidas. (S. F. LEÓN-LUIS U. R.-M., 2012, p. 4)

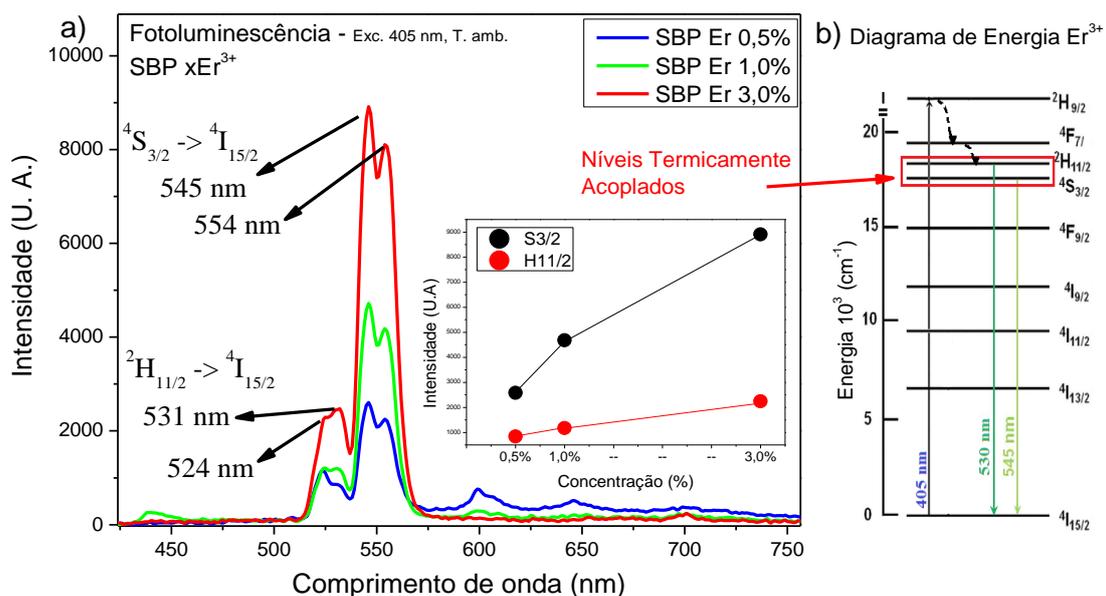


Figura 21 – a) Fotoluminescência de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} . Inset exibe a intensidade em função da concentração de íons de Er^{3+} . b) Diagrama de energia para o Er^{3+} . Fonte: Autor

A Figura 22a exibe o espectro de PL para as amostras de matriz fosfato dopadas com as três concentrações de Er^{3+} , a temperatura ambiente e excitada com laser de 405 nm com potência de 100 mW. As emissões observadas referem-se as mesmas transições radiativas decorrentes a matriz de SBP da Figura 21a, as intensidades em função da concentração (*inset* da Figura 22a) sugerem um platô

limite de inserção de íons à matriz com menor concentração quando comparada a matriz de SBP.

Transições relacionadas aos níveis menos energéticos como $^4F_{9/2}$ não foram observadas, provavelmente devido a baixa energia fonônica da matriz de SBP compara com a de Fosfato, que dificulta relaxações para os níveis de energia abaixo de $^4S_{3/2}$.

Um deslocamento de todos os picos para maiores energias foi encontrado, indicando que para a matriz fosfato a influência menor do campo cristalino, quando comparado a matriz de SBP. Uma perturbação externa forte do campo cristalino, induz um deslocamento do nível de energia para comprimentos de onda maiores, segundo a teoria do campo cristalino. (R. REISFELD, 1972, p. 6)

A Figura 22b apresenta o diagrama de energia para a amostra de fosfato dopada com Er^{3+} .

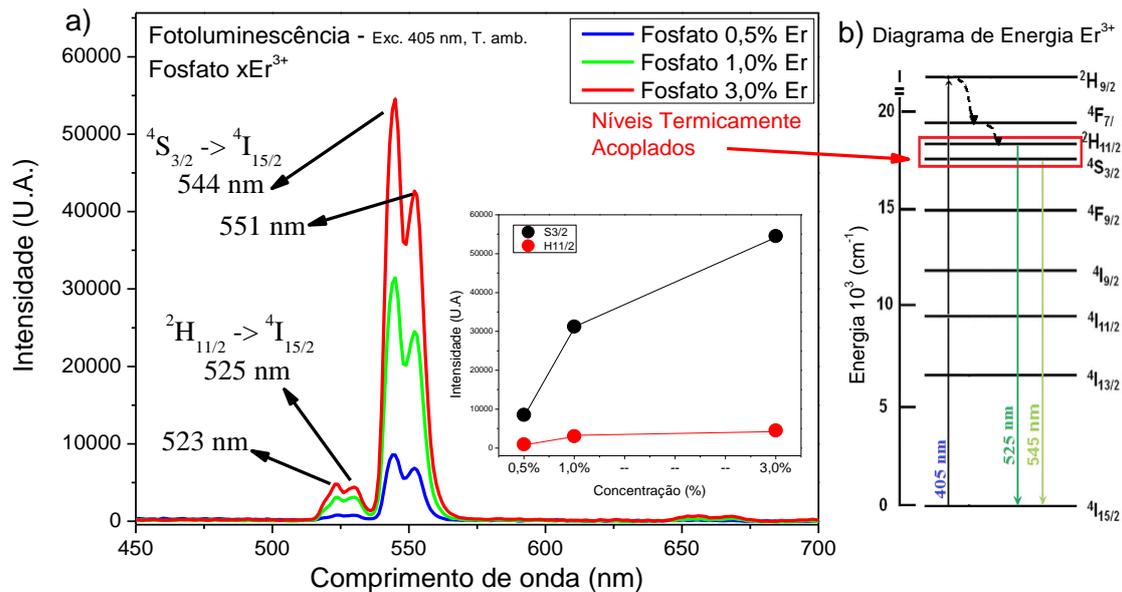


Figura 22 – a) Fotoluminescência de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} . Inset exibe a intensidade em função da concentração de íons de Er^{3+} . b) Diagrama de energia para o Er^{3+} .
Fonte: Autor

5.4.1.2 Em Função da Temperatura

A Figura 23a, 23b e 23c apresenta o espectro de PL para a amostra de SBP dopada com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} respectivamente, em função da temperatura que varia de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após a excitação em 405 nm, decaimentos não radiativos provenientes de processos de relaxação por múltiplos fônons, a partir do nível $^2H_{9/2}$ ocorrem até os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ como apresentado no diagrama energético da Figura 21b. Estes níveis termicamente acoplados, apresentam um pequeno espaçamento de aproximadamente 616 cm^{-1} permitindo facilmente que os portadores do nível inferior, preencham o nível superior por meio do aquecimento do sistema, desse modo, percebe-se um aumento gradual da intensidade de emissão em $^2H_{11/2}$ e uma redução significativa das emissões do nível $^4S_{3/2}$.

Com o aumento da temperatura o comportamento oposto das intensidades dos picos, se torna mais evidente, intensificando assim, a razão entre eles. Estes comportamentos são regidos por uma distribuição populacional do tipo Boltzmann, facilmente calculável.

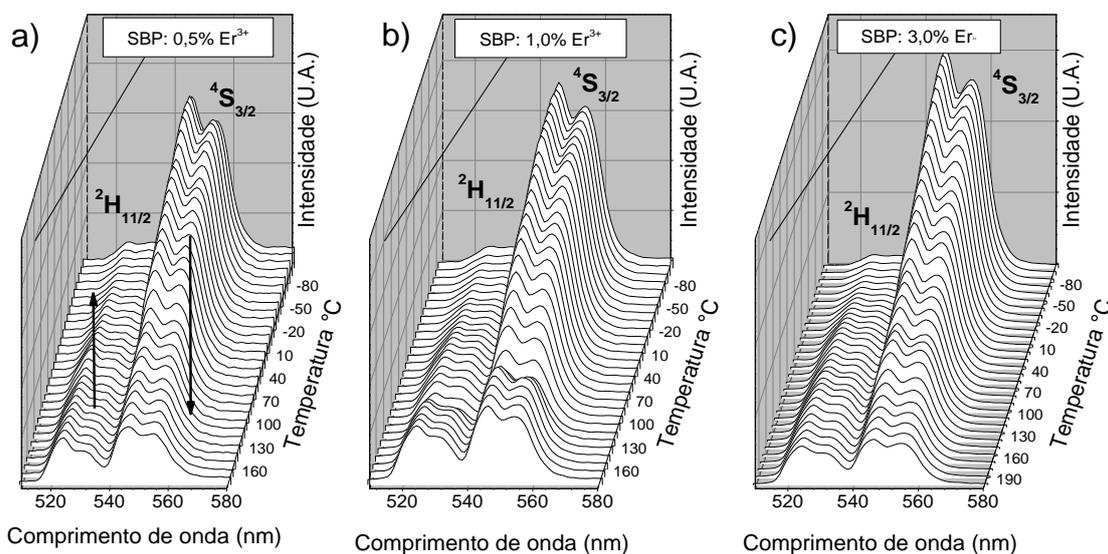


Figura 23 - Fotoluminescência em função da temperatura (-100 °C até 180 °C) da amostra de SBP dopada: a) 0,5%; b) 1,0% e c) 3,0% Er³⁺. Intensidade dos picos referentes as transições $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$.

Fonte: Autor

Para a amostra dopada com 3,0% de Er³⁺ o pico em 545 nm relacionado a transição $^4S_{3/2}$ diminui em torno de 73% enquanto o pico de 531 nm referente a transição $^2H_{11/2}$ aumenta 309%.

A intensidade de 531 nm para amostra de 0,5% apresentou um aumento de 151% enquanto a intensidade de 545 nm uma redução de 64%.

A amostra de 1,0% de Er³⁺ apresentou um aumento de 276% da intensidade do pico em 531 nm, por outro lado o pico em 545 nm reduziu a intensidade em 57% com o aumento da temperatura.

As intensidades da PL em função da temperatura são apresentadas na Figura 24a. A intensidade da emissão do pico em 531 nm é sempre menor do que o pico em 545 nm para as 3 amostras estudadas, para a faixa de temperatura estudada. Foi observado uma temperatura de ativação térmica por volta de 185 K (-88 °C) para as 3 concentrações, indicando que o processo de acoplamento térmico ocorre a partir desta temperatura.

A razão entre as áreas integradas (FIR) destes níveis termicamente acoplados é proporcional as populações relativas entre os níveis, permitindo identificar posteriormente qual a taxa da FIR em função da temperatura, segundo a Equação 4. Possibilitando encontrar valores de sensibilidade das amostras.

A Figura 24b apresenta os resultados de FIR (esferas sólidas) e do ajuste, pela equação de Boltzmann (linhas preta), para as amostras de 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} . A amostra de 3,0% de Er^{3+} exibiu maior disparidade entre os valores percentuais de intensidade de emissão, nas faixas de temperatura estudada. Com o ajuste (Equação 3) foi encontrado valores de ΔE de 1056 cm^{-1} (19), 983 cm^{-1} (28) e 800 cm^{-1} (20), para as amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} respectivamente. Além de valores da Cte B que foram: 12,71 (0,78), 11,70 (1,04) e 7,27 (0,46) para as amostras dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} respectivamente.

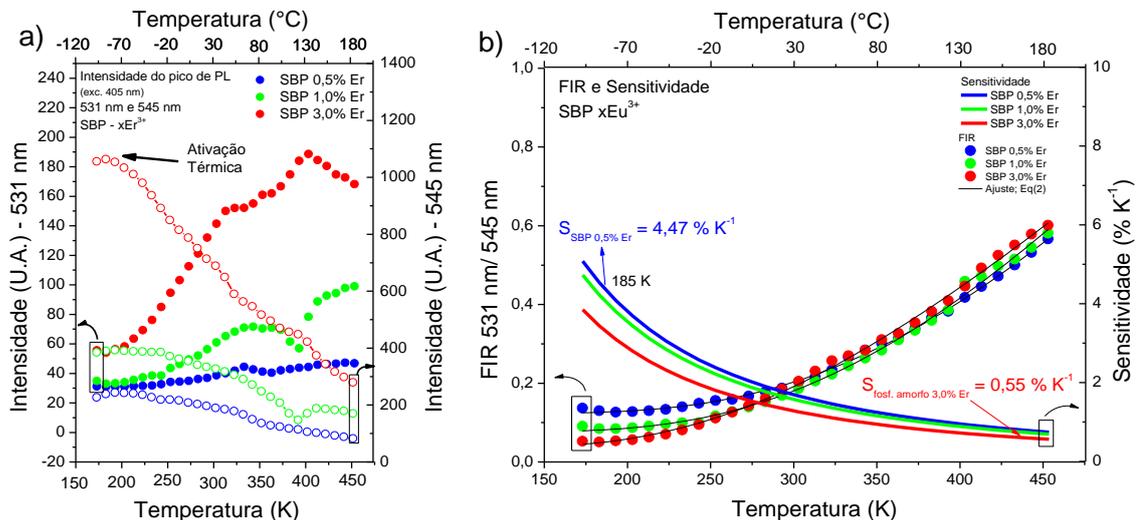


Figura 24 - a) Intensidade da PL, das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} em função da temperatura. b) FIR (eixo esquerda) e Sensibilidade (eixo direita) em função da temperatura (K) das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} .

Fonte: Autor

Foram identificados valores máximos de sensibilidade para amostras de SBP com baixas concentrações de Er^{3+} e menores temperaturas, $S_{0,5\% \text{Er}^{3+}}(185 \text{ K}) = 4,47 \text{ \%K}^{-1}$ e valores mínimos para de $S_{3,0\% \text{Er}^{3+}}(440 \text{ K}) = 0,55 \text{ \%K}^{-1}$ para amostras com maior concentração e temperaturas de $170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Segundo (S. F. LEÓN-LUIS U. R.-M., 2012) estes valores de B e ΔE indicam que a concentração influencia diretamente nos resultados de sensibilidade indicando processos de transferência de energia entre íons.

A Figura 25a, 25b e 25c apresenta o espectro de PL para a amostra de fosfato dopada com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} em função da temperatura que varia de $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ até $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

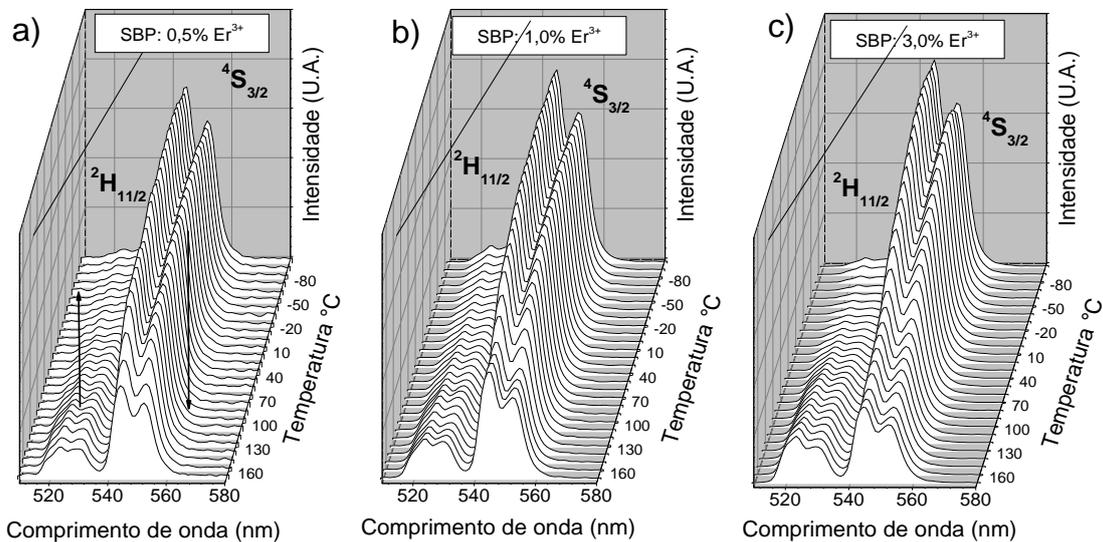


Figura 25 - Fotoluminescência em função da temperatura ($-100 \text{ }^\circ\text{C}$ até $180 \text{ }^\circ\text{C}$) da amostra de Fosfato dopada com a) 0,5%; b) 1,0% e c) 3,0% Er^{3+} . Intensidade dos picos referentes as transições ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$

Fonte: Autor

Um comportamento similar é observado para as amostras de matriz vítrea de fosfato dopadas com Er^{3+} para as três concentrações estudadas. A amostra com 0,5% de Er^{3+} (Figura 25a) apresenta um aumento na intensidade da PL de 262% para o pico em 530 nm e uma redução de 35% para o pico em 545 nm com o aumento da temperatura. Para a amostra de 1,0% de Er^{3+} o pico em 530 nm aumenta 255% e reduz 57% para o pico em 545 nm (Figura 25b). Por fim para a amostra dopada com 3,0% de Er^{3+} , houve uma intensificação desses valores com um aumento na intensidade da PL em 775% para o pico em 530 nm e uma significativa redução para o pico em 545 nm de 63% a medida que se eleva a temperatura, (Figura 25c). Esses resultados indicam que para a matriz de fosfato, a

variação da temperatura influencia mais significativamente os resultados da PL comparado com a matriz de SBP.

A Figura 26a apresenta as intensidades dos picos em 530 nm e 545 nm na faixa de temperatura de -100 °C até 170 °C, foi observado uma temperatura de ativação térmica de 205 K (-68 °C). Com esses valores de intensidades, foi produzido uma razão entre esses sinais (FIR) e ajustado com a equação de Boltzmann. A FIR e a sensibilidade para as amostras de Fosfato dopadas com Er^{3+} são apresentadas na Figura 26b.

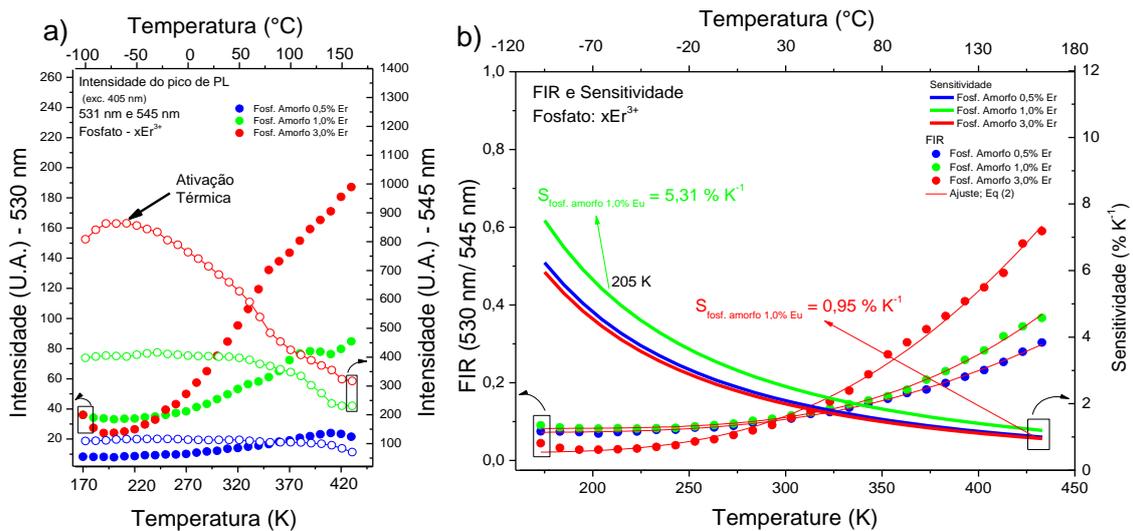


Figura 26 - a) Intensidade da PL, das amostras de Fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} em função da temperatura. b) FIR (eixo esquerda) e Sensibilidade (eixo direita) em função da temperatura (K) das amostras de Fosfato com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Er^{3+} .

Fonte: Autor

Os valores obtidos de ΔE e da constante B para as amostras de fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% Er^{3+} foram 1297 cm^{-1} (23), 1581 cm^{-1} (35), 1238 cm^{-1} (40) e 16,91 (1,33), 56,14 (3,57), 35,74 (4,48) respectivamente.

Foram obtidos valores máximos de sensibilidade para a amostra de 1,0% de Er^{3+} em temperaturas baixas $S_{1,0\% \text{Er}}(-68 \text{ °C}, 205 \text{ K}) = 5,31 \text{ \%K}^{-1}$ e o menor valor de sensibilidade foi encontrado para a amostra de 3,0% de Er^{3+} , $S_{3,0\% \text{Er}}(170 \text{ °C}) = 0,95 \text{ \%K}^{-1}$.

Os valores até aqui definidos como sensibilidade estão relacionados com a taxa de variação relativa da FIR em função da temperatura. Entretanto, pode-se encontrar valores absolutos dessas taxas, apenas pelo diferencial da FIR em função da temperatura.

$$S = 100 \text{ FIR} \left(-\frac{\Delta E}{KT^2} \right) (\%K^{-1}) \quad (5)$$

A Figura 27a e 27b apresentam resultados de sensibilidade absoluta em função da temperatura absoluta para as amostras dopadas com Er^{3+} em matrizes vítreas de SBP e Fosfato respectivamente. Para a matriz de SBP o aumento da concentração de Er^{3+} influencia negativamente na resposta de sensibilidade do sensor de temperatura, como mostrado no *Inset* da Figura 27a, para temperaturas mais baixas. Foi encontrado valores máximos de sensibilidade absoluta para a amostra com menor concentração de Er^{3+} nas temperaturas próximas a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (170 K). Aqui pode-se observar dois comportamentos distintos da sensibilidade em faixas distintas de temperatura. Até 200 K a sensibilidade diminui com o aumento da temperatura e para maiores temperaturas ela aumenta. Este comportamento é semelhante para as duas matrizes.

A Tabela 2 apresenta alguns valores de sensibilidade absoluta máxima em algumas faixas de temperatura, para diferentes matrizes vítreas dopadas com Er^{3+} . Como pode ser observado, tanto os sensores de temperatura de SBP quanto de Fosfato apresentaram excelentes resultados de sensibilidade, para a faixa de temperatura estudada.

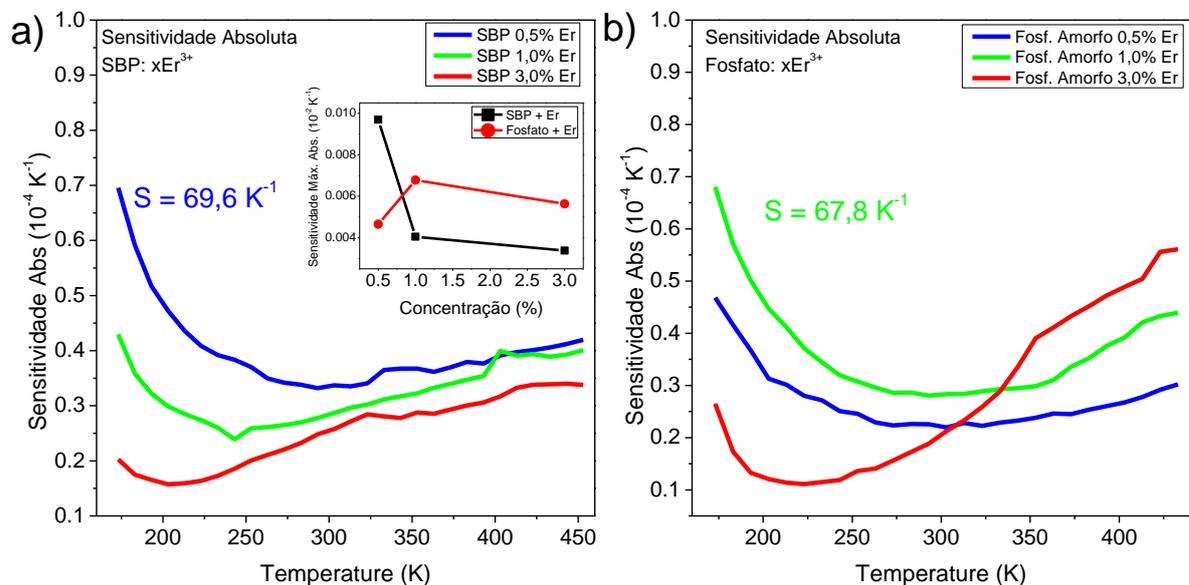


Figura 27 - Sensibilidade absoluta. a) SBP dopada com Er^{3+} b) Fosfato dopada com Er^{3+}
Fonte: Autor

Tabela 2 – Valores máximos de sensibilidade absoluta para algumas matrizes vítreas dopadas com Érbio. Apresentando a faixa analisada e o comprimento de onda de excitação.

Matrizes - TR	$S_{MAX} (x10^{-4} K^{-1})$	$T_{MAX} (K)$	T. Faixa (K)	$\lambda_{exc} (nm)$	Ref.
Er ³⁺ :2CaO _ Al ₂ O ₃ vidro	159	645	150 - 762	488	(S. F. LEÓN-LUIS U. R.-M., 2016)
Er ³⁺ /Yb ³⁺ :SrWO ₄	145	403	300-518	980	(A. PANDEY, 2015)
Er ³⁺ /Yb ³⁺ : CaMoO ₄	143	573	303-875	980	(F. HUANG, 2015)
Er ³⁺ /fibra de sílica	130	873	293-873	800	(E. MAURICE, 1995)
Er ³⁺ :fluorofosfato vidro	79	630	273-773	488	(S. F. LEÓN-LUIS, 2013)
Er ³⁺ /sílica vidro	23	296	296-673	978	(C. LI, 2017)
Er ³⁺ :fluorzirconato vidro	6	300	100-300	805	(Z. P. KAI, 2003)
0,5Er ³⁺ /Pb-borossilicato	69,6	173	173-473	405	Autor
1,0Er ³⁺ /Fosfato	67,8	173	173-473	405	Autor

O processo de emissão radiativa envolvendo as principais transições $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ para o estado fundamental, emitem fótons de igual ou menor energia aos dos estados de absorção de outros íons. Os picos de absorção referentes as transições do estado fundamental em 521 nm e 544 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$), estão ligeiramente sobrepostos aos picos de PL relacionados aos níveis termicamente acoplados como apresentado na Figura 28a, indicando uma grande possibilidade de ocorrer transferência de energia entre íons. O Diagrama de energia da Figura 28b apresenta o mecanismo de transferência de energia por reabsorção, isso se dá pela proximidade entre os íons para as amostras de maior concentração. Esse comportamento, diminui a eficiência do sensor de temperatura, reduzindo os valores de sensibilidade.

Para as amostras de SBP, o aumento da concentração de íons, não promove um deslocamento dos picos, entretanto uma mudança é observada no perfil da banda de maior energia ($^2H_{11/2}$). Para as bandas de emissão relacionada ao nível $^4S_{3/2}$ apenas observa-se uma pequena mudança na intensidade dos picos. Desta maneira é evidenciado claramente que a concentração dos íons proporciona de alguma maneira um aumento na transferência de energia entre eles. (S. F. LEÓN-LUIS U. R.-M., 2012)

Como dito anteriormente, esse fenômeno depende diretamente das forças do oscilador (oscillator strength) das transições envolvidas e da proximidade entre os íons. Para as amostras de fosfato este comportamento não é evidenciado.

O processo de decaimento pode ser explicado por meio de curvas provenientes da espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo. Quando a concentração de íons é pequena, cada átomo se comporta como um centro isolado de emissão, apresentando curvas de decaimento simples que podem ser expressados por uma única exponencial decrescente, na qual apresenta informações de processos puramente radiativos como emissão espontânea ou não radiativos como decaimento por multifônons. (S. F. LEÓN-LUIS, 2013)

A medida que a concentração aumenta, os íons podem interagir entre si, fornecendo energia diretamente, por meios não radiativos ou pela emissão de fótons que são reabsorvidos, como mostrados no diagrama de energia da Figura 28b. A Figura 29a e 29b mostram curvas de decaimento, realizadas a temperatura ambiente, entre os níveis $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, para as concentrações de 1,0% e 3,0% de Er^{3+} em matrizes vítreas de SBP e fosfato, respectivamente.

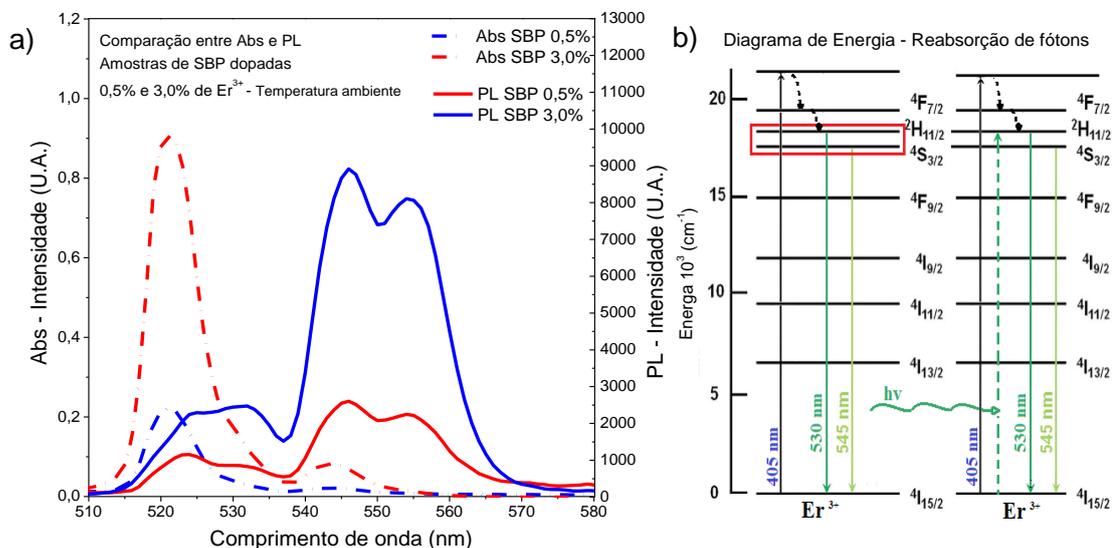


Figura 28 – a) Comparação entre Abs e PL das amostras de SBP dopadas com 0,5% e 3,0% de Er^{3+} . b) Diagrama de energia de dois íons próximos indicando um processo de transferência de energia.

Fonte: Autor

. O decaimento do sinal foi ajustado por apenas uma função exponencial decrescente para as amostras de baixa concentração, representada pelos pontos circulares de mesma coloração das curvas, indicando a presença de apenas um

único canal não-radiativo. Para as amostras de SBP dopadas com 1,0% e 3,0% de Er^{3+} o tempo de vida foi calculado em 776 (8) μs e 111 (37) μs , respectivamente (redução de 85%). Para as amostras de fosfato dopadas com 1,0% e 3,0% de Er^{3+} os tempos de vida foram de 1080 (8) μs e 266 (37) μs (redução de 75%), respectivamente.

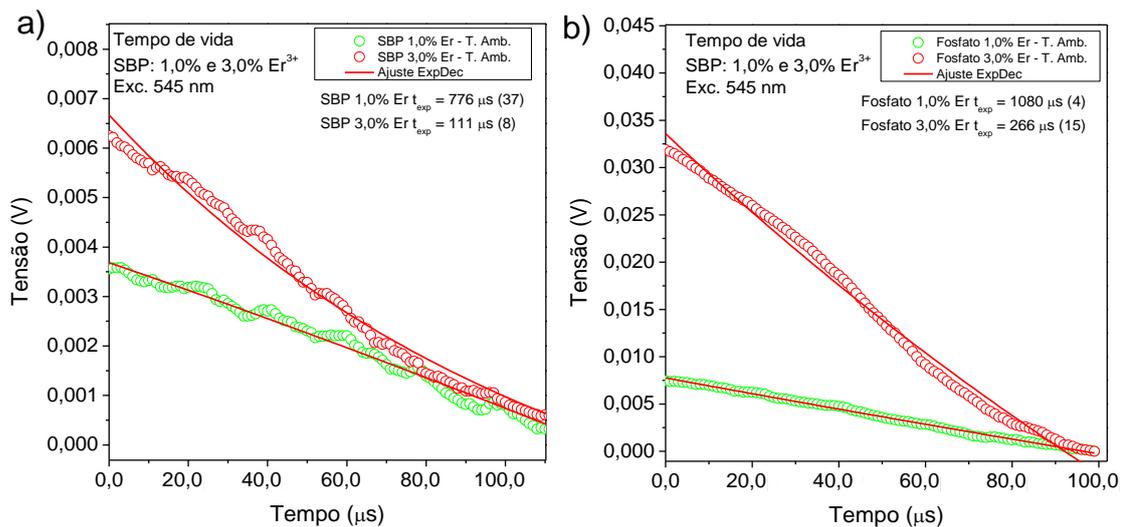


Figura 29 - Fotoluminescência resolvida no tempo. a) amostras de SBP com 1,0% e 3,0% de Er^{3+} . b) amostras de Fosfato com 1,0% e 3,0% de Er^{3+} .

Fonte: Autor

A Figura 30a e Figura 30b exibem espectros de FTIR das possíveis estruturas formadas nas matrizes vítreas de SBP e fosfato respectivamente, dopadas com 1,0% de Er^{3+} e Eu^{3+} . Uma banda entre 3400 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} é atribuída a grupos hidroxila (OH) ligados a sílica no interior da matriz vítrea de SBP e grupos (OH) ligados as estruturas fosfato. Comparativamente, observa-se que para o vidro SBP temos muito menos estruturas de OH que para os vidros Fosfatos. Para o espectro da Figura 30a, foi evidenciado uma forte banda entre 1300 e 1600 cm^{-1} que está relacionada a relaxação assimétrica de ligações B-O das unidades BO_3 . A banda entre 1020 e 950 cm^{-1} é atribuída a vibração do tipo *stretching* das ligações de B-O-Si. Uma absorção em 715 cm^{-1} está relacionada as ligações das estruturas de diborato (B-O-B), em que ambos os boro fazem parte de uma estrutura tetraédrica coordenada com estruturas de triborato. (A. K. YADAV, 2015, p. 3)

Vidros de chumbo borossilicato apresentam agrupamentos de diboratos para concentrações baixas de sílica. Para borossilicatos alcalinos com concentração próximas a 35% de sílica evidencia-se a formação de *non-bridging oxygen* elevando

a resistência do vidro comparado ao de baixo teor de sílica aumentando também o grau de assimetria do sistema. (KONIJNENDIJK, 1975, p.123),

As ligações Si-O em 450 cm^{-1} estão associadas a vibrações do tipo *rocking*. (S. A. LOURENÇO, 2011, p. 5) Segundo Yadav (2015, p.3) as ligações entre Si e os cátions metálico apresentam sinais próximos a 444 cm^{-1} , estes sinais não foram monitorados ao resultado.

A Figura 30b apresenta o espectro de FTIR para as amostras de Fosfato. Picos próximos a 1240 cm^{-1} são atribuídos a vibração stretching das ligações de P=O, do grupo Q^3 associados aos sítios tetraédricos existentes apenas nas fases amorfas, essas bandas existem apenas para vidros com alta concentração de P_2O_5 . Picos entre 1000 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} estão relacionados as vibrações stretching assimétrica das ligações P-O-P. Essas ligações deslocam-se para menores energias a medida que aumenta a concentração de íons à matriz hospedeira, devido a mudança no ângulo de ligação da cadeia P-O-P, que apresentam como ligações muito sensíveis a modificações na rede. Isso ocorre devido substituição dos cátions de Ca^{2+} pelos íons de TR^{3+} . Os TR^{3+} estão ligados a três P-O⁻ ao invés de uma rede formada por dois P-O⁻ ligados ao Ca^{2+} , essa tendência de substituição se dá pela diferença de eletronegatividade entre os elementos Er^{3+} (1,24) e Ca^{2+} (1,00) é menor entre P (2,19) e Ca^{2+} (1,00).

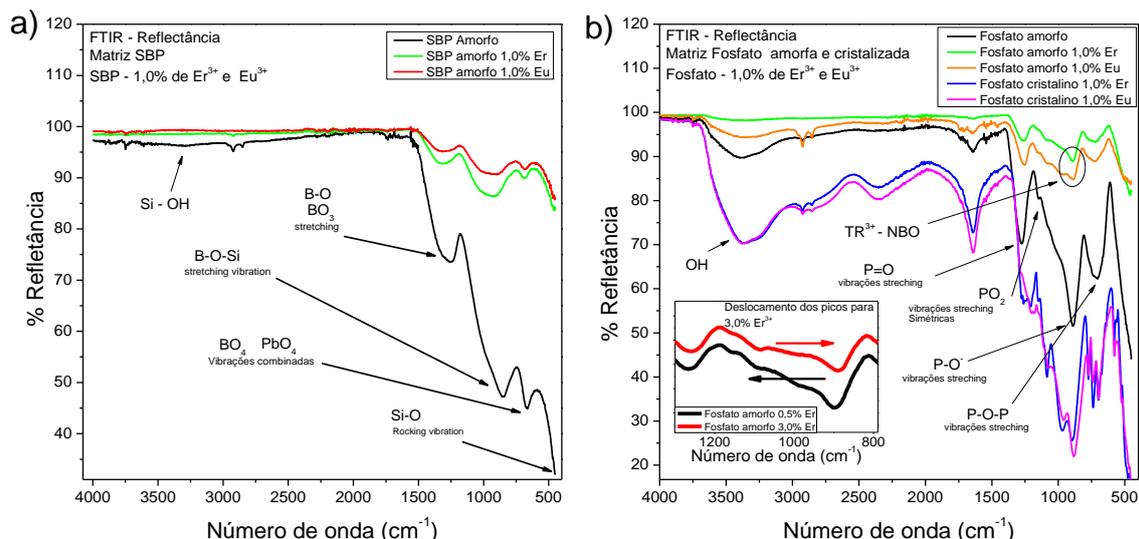


Figura 30 - Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR (Refletância). a) Matriz vítrea SBP e amostras com 1,0% de Er^{3+} e Eu^{3+} . b) Matriz vítrea Fosfato e amostras com 1,0% de Er^{3+} e Eu^{3+} .

Fonte: Autor

O pico próximo a 900 cm^{-1} é devido a vibração stretching das ligações de P-O. Para as amostras dopadas, um deslocamento para menores energias é observado a estes picos e está associada a ligação entre TR^{3+} aos *non-bridging oxygen (NBO)*. Vibrações entre 770 cm^{-1} e 780 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais simétricos das ligações P-O-P, esses modos aumentam a resistência do vidro e aumentam o grau de simetria do sistema. Os vidros fosfatos possuem ligação tetraédrica de forma que a simetria em torno do íon de Er^{3+} ou Eu^{3+} é bastante diferente da estrutura formada em torno dos íons de em matriz SBP. Assim, a sensibilidade deve ser diferente entre estas duas matrizes.

Por FTIR as amostras cristalizadas apresentaram um aumento na intensidade do sinal de refletância, principalmente na região entre 3400 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} que está associada a ligações OH à estrutura da das amostras, evidenciando um aumento na característica higroscopicidade da amostra, afetando os modos vibracionais das moléculas.

Entre 530 cm^{-1} e 550 cm^{-1} são encontrados sinais referentes as ligações do tipo bending de O-P-O. (A. A. RASID, 2006, p. 5)

Comparando os valores de ΔE obtidos do ajuste da Equação do FIR vemos que os valores estão entre 800 e 1200 cm^{-1} . Comparando com a Figura as transições obtidas da Figura 20, vemos claramente que a amostra de Fosfato apresenta mais tipos de estruturas nesta região de energia que a matriz SBP. Assim, a energia de ativação térmica para bombear o portadores do nível $^4\text{S}_{3/2}$ para o nível $^2\text{H}_{11/2}$ do íon de Er^{3+} poderá ser usado para ativar estados de vibração da matriz, diminuindo a eficiência da transferência para o nível $^2\text{H}_{11/2}$ e como consequência a sensibilidade.

5.2. EUROPIO

Os vidros de SBP e fosfato dopados com 0,5%, 1,0% e 3,0% não apresentaram diferenças em seus processos de síntese com relação as amostras dopadas com Érbio. Como observado na Figura 31, as amostras de fosfato apresentaram excelente transparência, além de boa rigidez que permitiu o manuseio e uma preparação superficial eficaz para as análises ópticas.

A Figura 32a apresenta as medidas de DSC realizadas para as 3 concentrações de Eu^{3+} nas matrizes de SBP. Foi identificado um deslocamento da Tg para maiores temperaturas a medida que se eleva a concentração do íon de Eu^{3+} no vidro. As temperaturas de Tc estão em 548 °C, 536 °C e 561 °C para as amostras de 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} respectivamente, sugerindo que ocorreu uma modificação estrutural do vidro com a variação da quantidade de íons na matriz. A Figura 32b apresenta o resultado de DSC para as amostras de Fosfato dopadas com Eu^{3+} . Houve um deslocamento progressivo dos valores de Tg e Tc para maiores temperaturas com o aumento da concentração do íon de Eu^{3+} . As temperaturas de Tc foram 448 °C, 492 °C e 522 °C para as amostras de 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} .

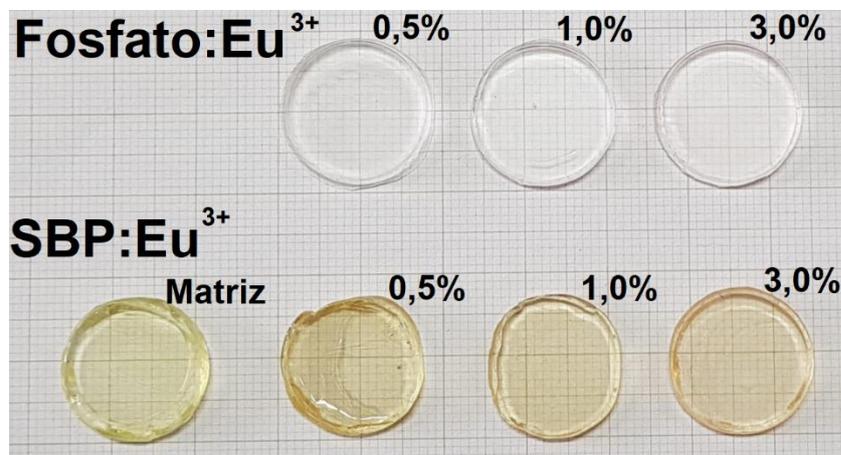


Figura 31 - Amostras de Fosfato e SBP dopadas com 0,5%; 1,0% e 3,0% de Eu^{3+}

Fonte: Autor

Os picos de Tc para as amostras de fosfato apresentaram maior intensidade para amostras com maior concentração de Eu^{3+} , sugerindo que processos termodinâmicos de cristalização apresentem maior facilidade.

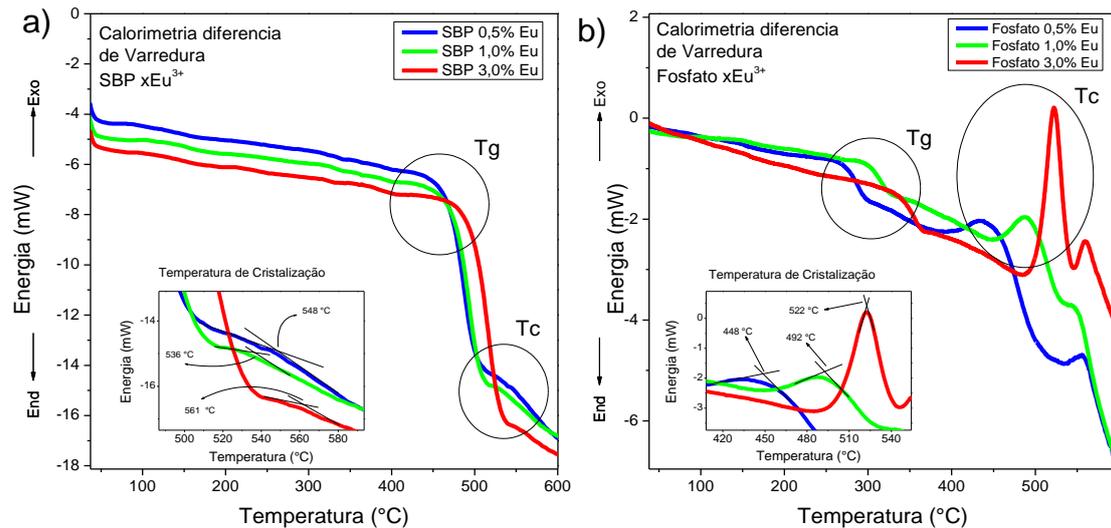


Figura 32 - a) DSC da matriz SBP dopada com íons de Eu^{3+} . b) DSC da matriz SBP dopada com íons de Eu^{3+}

Fonte: Autor

A Figura 33a exibe o espectro de absorção da matriz vítrea de SBP, dopado de 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} em uma faixa de 300 nm até 1200 nm. Primeiramente é observado que a matriz vítrea SBP (curva preta) exibe uma excelente transparência na região do visível, com gap óptico em 409 nm (3,03 eV). Foi possível observar o aumento da intensidade entre picos de absorção a medida que se eleva a concentração dos íons de Eu^{3+} na matriz vítrea, indicando que os íons foram incorporados na matriz. Foram identificadas transições provenientes do estado fundamental ${}^7\text{F}_0$ para os níveis mais energéticos ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$ referentes aos picos em 394 nm, 465 nm, 532 nm, 587 nm. Transições do estado ${}^7\text{F}_1$ para os ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$ nos picos em 525 nm e 578 nm. Estas transições estão exemplificadas no diagrama de energia da Figura 33b, com setas ascendentes azuis relacionadas ao processo de absorção óptica.

A Figura 34a apresenta o espectro de absorção óptica da matriz vítrea de Fosfato dopado de 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} , sob as mesmas condições de análise das amostras de SBP. Foram identificadas nove transições provenientes do estado fundamental ${}^7\text{F}_0$ para os níveis mais energéticos ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{G}_4$, ${}^5\text{G}_2$, ${}^5\text{G}_4$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$, referentes aos picos em 360 nm, 373 nm, 382 nm, 395 nm, 412 nm, 465 nm, 526 nm e 576 nm, respectivamente. Três novas transições foram identificadas (setas ascendentes violetas da Figura 35b). O pico em 533 nm é associado à transição ${}^7\text{F}_1$ para o nível ${}^5\text{D}_1$. (G. WALRAND, 1998, p. 2)

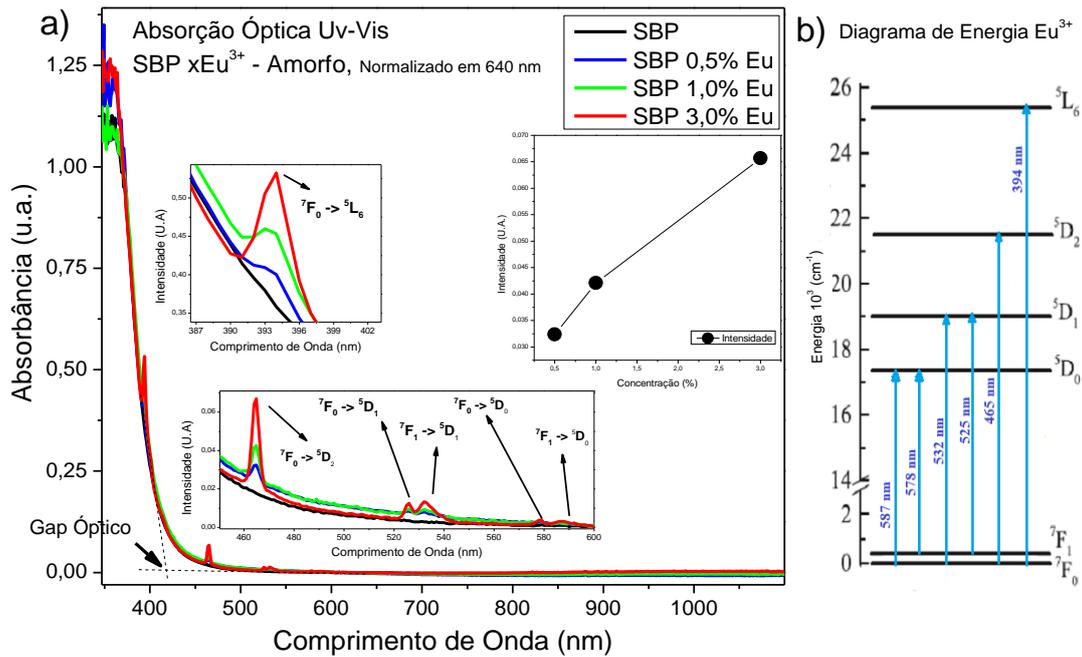


Figura 33 - a) Absorção Óptica Uv-Vis das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu³⁺. Inset exibe a intensidade do pico em 364 nm, em função da concentração de íons de Er³⁺. b) Diagrama de energia para o Er³⁺.

Fonte: Autor

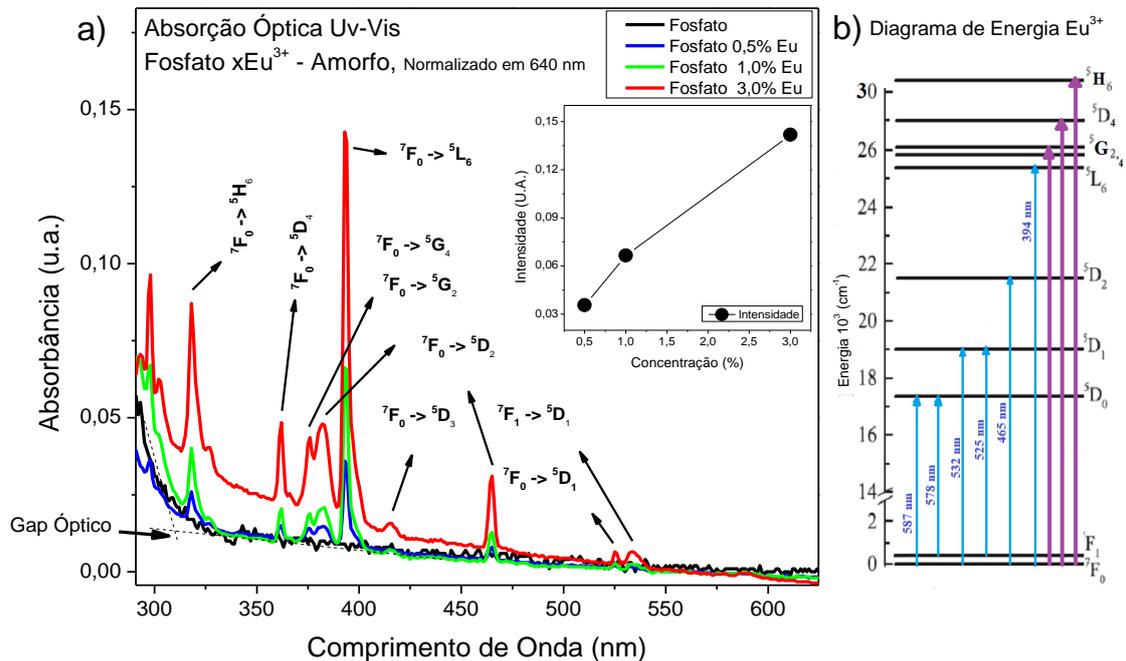


Figura 34 - a) Absorção Óptica Uv-Vis das amostras de Fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu³⁺. Inset exibe a intensidade do pico em 364 nm, em função da concentração de íons de Eu³⁺. b) Diagrama de energia para o Eu³⁺.

Fonte: Autor

A transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) apresentou maior intensidade do que a transição por dipolo magnético ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (533 nm). A mais intensa absorção em 395

nm, refere-se à transição do estado fundamental 7F_0 para o nível 5L_6 . De acordo com a regra de seleção, esta transição é considerada proibida.

As transições de interesse, correlatas ao estudo de termometria envolvem o pico de absorção de 576 nm referente a transição proibida por spin, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (576 nm) e a transição ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$, não foi evidenciada pelo espectro de absorção.

O *Inset* das Figuras 33a e Figura 34a apresentam a intensidade em função da concentração de íons na matriz, para as amostras de SBP e fosfato. É observado um comportamento similar de uma possível saturação na intensidade para concentrações maiores.

As Figuras 35a e 36a apresentam os espectros de fotoluminescência, com excitação em 405 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), em função da concentração da matriz vítrea de SBP e Fosfato respectivamente, dopado com 0,5 %, 1,0% e 3,0 % de Eu^{3+} , em uma faixa de 550 nm até 740 nm.

Para as duas matrizes foram identificadas cinco transições em 578 nm, 590 nm, 612 nm, 655 nm e 702 nm relacionadas as emissões provenientes da camada 5D_0 para as camadas 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 e 7F_4 respectivamente. Estas emissões são proveniente de interações de dipolo elétrico e dipolo magnético das transições entre os níveis 4f-4f (M. GÖKÇEA, 2017, p. 2). As emissões se intensificam à medida que aumentou a concentração do íon de Eu^{3+} na matriz de SBP.

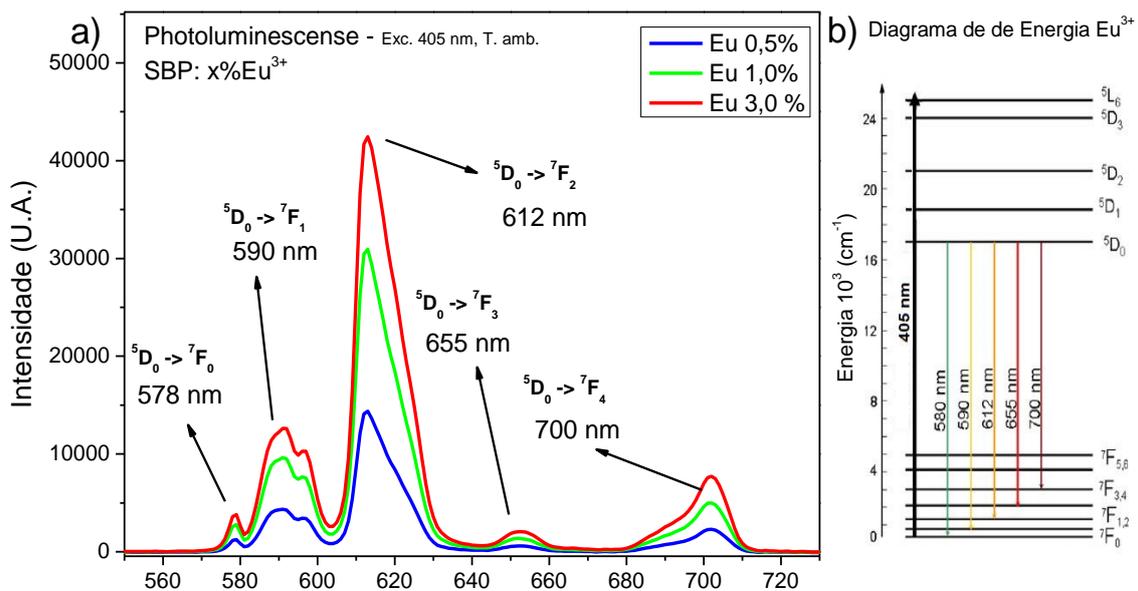


Figura 35 - a) Fotoluminescência de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} . *Inset* exibe a intensidade do pico em 612 nm, em função da concentração de íons de Eu^{3+} . b) Diagrama de energia para o Eu^{3+} .

Fonte: Autor

A emissão mais intensa (612 nm) é referente a transição de dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Esta transição é extremamente sensível ao ambiente, podendo deslocar-se ou modificar o formato da banda de emissão, por causa de pequenas alterações no campo cristalino, como uma mudança na composição química ou variação da temperatura. Diferentemente, observa-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591 nm) que é independente da simetria do local apresentando caráter de dipolo magnético.

O pico em 700 nm refere-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, que está associada a natureza dipolo-magnética e depende fracamente do meio cristalino do vidro, apresentando uma intensidade moderada comparada aos demais picos.

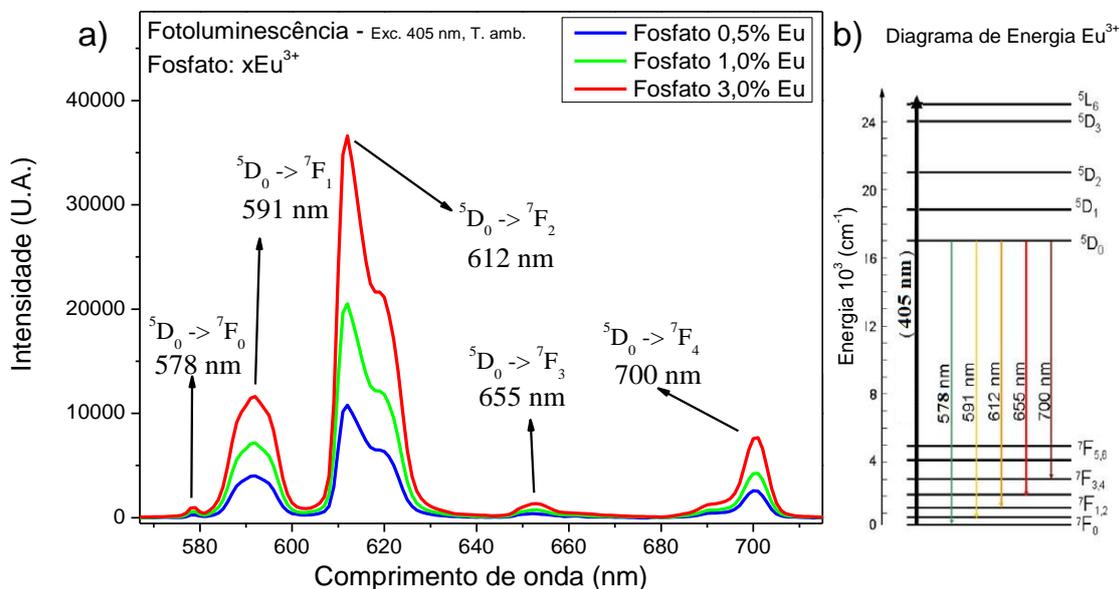


Figura 36 - a) Fotoluminescência de Fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} . Inset exibe a intensidade em função da concentração de íons de Eu^{3+} . b) Diagrama de energia para o Eu^{3+} .

Fonte: Autor

Os diagramas de energia dessas transições estão apresentados nas Figuras 35b para a matriz de SBP e 36b para a matriz de fosfato. Uma seta ascendente refere-se à excitação em 405 nm e as cinco transições decrescentes estão relacionadas as emissões envolvendo a camada 5D_0 para as camadas 4F_J .

A Figura 37a apresenta espectros de fotoluminescência da amostra de SBP dopada com 3% de Eu^{3+} variando a temperatura numa faixa de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ até $200\text{ }^\circ\text{C}$. Foi observado um aumento progressivo na intensidade dos 3 principais picos (590 nm, 612 nm e 702 nm) até a temperatura de $75\text{ }^\circ\text{C}$. Para temperaturas mais

elevadas as intensidades da PL mantem-se em um platô e decrescem para temperaturas a cima de 160 °C. As intensidades desses picos, apresentam comportamentos idênticos para a faixa de temperatura estudada e esta característica se repete para as demais concentrações de Eu^{3+} . Desta maneira, há uma grande limitação em correlacionar os sinais de emissão em função da variação da temperatura, impossibilitando a aplicação da técnica de FIR.

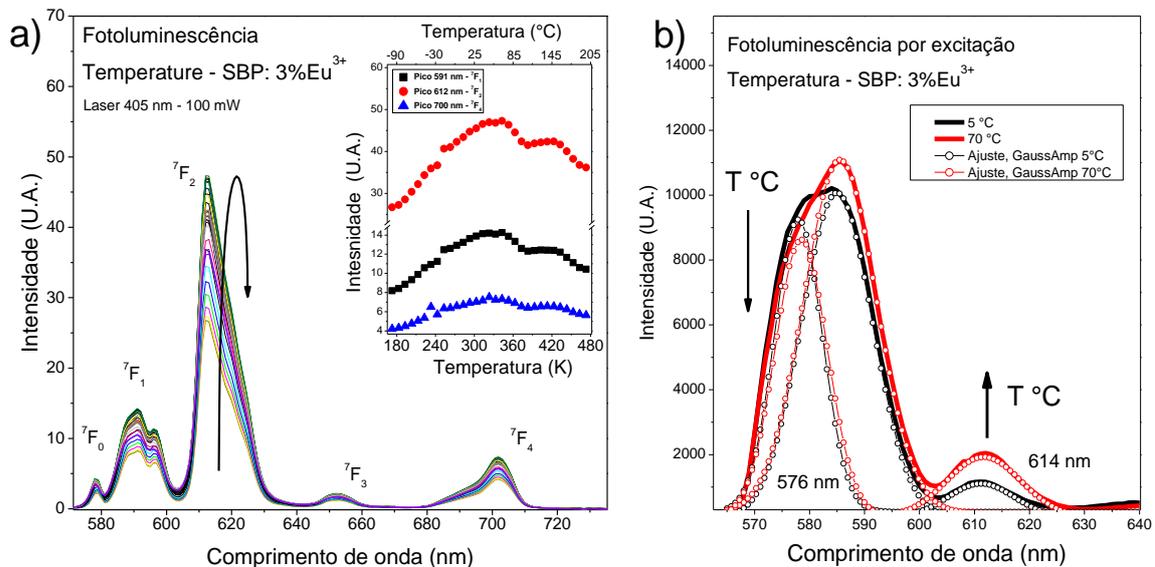


Figura 37 - a) PL da matriz de SBP: 3% Eu^{3+} em função da temperatura. *Inset* representa as intensidades das PL's dos picos em 591nm, 612nm e 700nm em função da temperatura. b) PLE, com detecção em 700nm, do vidro de SBP dopado com 3% Eu^{3+} em temperaturas de 5 °C até 70 °C.

Fonte: Autor

É de se esperar a dificuldade em aplicar a técnica de FIR para este íon, haja vista que o modelo necessita de estados acoplados termicamente. Como em nosso caso, as emissões detectadas provem do mesmo estado $^5\text{D}_0$, não temos este acoplamento. Uma possibilidade é usar a emissão do estado $^5\text{D}_1$. Trabalhos anteriores tem usado estes níveis de energia termicamente acoplados ($^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$), que são separados por aproximadamente 1750 cm^{-1} (M. DEJNEKA, 1995, p. 7). O monitoramento da fluorescências em função da temperatura do estado $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 620 nm e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ em 540 nm foi estudado primeiramente por Kusama em 1976 (KUSAMA, 1976, p. 3). Como resultado foi obtido baixos valores de sensibilidade e sobreposições de fluorescência.

Uma característica importante de sensores de temperatura é a detectividade, isto é, o quanto de sinal de luminescência se pode detectar em uma dada temperatura. Como a transição $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ possui baixa probabilidade de ocorrer, este

signal de luminescência possui baixa intensidade em altas temperaturas. Assim, sensores de temperatura envolvendo estes estados apresentam baixa sensibilidade e detetividade para temperaturas acima de 300 K. (S. A. WADE, 2003, p. 8)

Em nosso caso a transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ não foi detectada. Outra possibilidade de usar o íon de Eu^{3+} para sensoriamento de temperatura foi proposta recentemente, por Sousa e colaboradores. (A. S. SOUZA, 2016) Neste caso o sinal de luminescência é monitorado da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ quando os elétrons são excitados dos níveis Stark 7F_1 e 7F_2 termicamente acoplados. Assim, nesta técnica é necessário o uso de dois comprimentos de onda de excitações diferentes. A Figura 38 ilustra esta configuração.

Neste contexto, a Figura 37b apresenta o espectro de excitação da amostra de SBP dopada com 3% de Eu^{3+} na temperatura de 5°C e 70°C monitorado em 700 nm. Esta faixa de temperatura foi escolhida com o intuito de direcionar estes vidros dopados com Eu^{3+} para sensoriamento de sistemas biológicos e biomédicos, devido a faixa espectral de emissão não absorvível pelos tecidos orgânicos. (A. S. SOUZA A. E., 2016, p. 10).

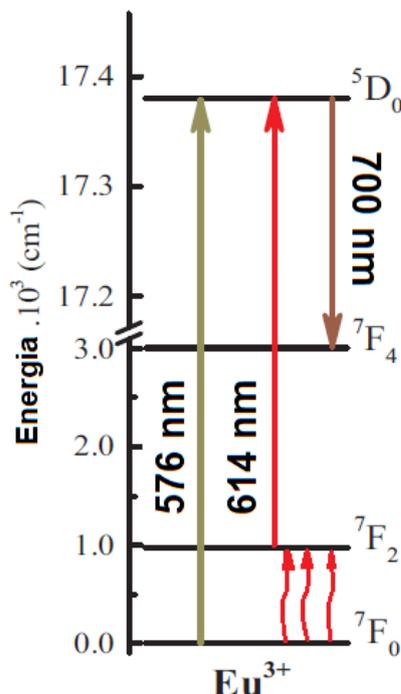


Figura 38 - Diagrama de energia para vidros dopados com Eu^{3+} excitados com duas linhas em 576 nm e 614 nm, monitorados em 700 nm.

Fonte: Autor

Na Figura 37b, a gaussiana referente a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (pico 576 nm), apresenta uma diminuição da intensidade de aproximadamente 8,1 % quando a temperatura aumenta de 5°C para 70 °C, um comportamento oposto é observado para a gaussiana que representa a transição ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ (Pico 612 nm), com um aumento de aproximadamente 59,3 %. Este efeito ocorre, devido ao acoplamento térmico entre as duas camadas 7F_0 e 7F_2 permitindo que os portadores do nível menos energética, migrem para o nível acima a medida que a temperatura é elevada. Este fenômeno é interessante pois apresenta um comportamento aplicável para a técnica de FIR, levando em consideração picos separados por apenas 1075 cm^{-1} e pode ser observado pelo diagrama energético da Figura 38.

As Figuras 39a e 39b apresentam os espectros de fotoluminescência, monitorados em 700 nm, para a amostra de SBP dopado com 3% e Eu^{3+} em função da variação da temperatura de 5 °C até 70 °C, para excitação em 576 nm e 614 nm respectivamente. Quando excitado em comprimento de onda de 576 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$), a medida que se eleva a temperatura de 5°C para 70°C observa-se uma redução de aproximadamente 6,1% na intensidade. Para fotoluminescência com excitação em 614 nm (${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$) este comportamento se inverte apresentando um aumento de intensidade de 75,9%. Esta resposta juntamente com a PLE da Figura 37b, confirma a migração de portadores da camada 7F_0 para com a camada 7F_2 , que são termicamente acoplados. Estudos referentes ao acoplamento térmico entre os níveis 7F_0 e 7F_1 afirmam que essas trocas eletrônicas, não são eficientes, apresentando baixos valores de sensibilidade. (A. S. SOUZA, 2016)

A Figura 39c apresenta a intensidade do pico de 700 nm com excitação em 576 nm (eixo das ordenadas no lado esquerdo) e 614 nm (eixo das ordenadas no lado da direita) para as amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} em função da temperatura de 5 °C até 70 °C.

Para a amostra de SBP dopada com 0,5% de Eu^{3+} o sinal em 700 nm aumentou na excitação de 614nm, por volta de 46% com o aumento da temperatura e diminuiu 5,0% para a excitação em 576nm. Para a amostra de SBP dopada com 3,0% de Eu^{3+} houve uma intensificação desta variação, para a excitação em 614nm o sinal monitorado em 700 nm apresentou um aumento de 73,5 % e uma redução de 6,0% para a excitação em 576 nm com o aumento da temperatura. Este resultado informa que aumentando a concentração, as emissões se tornam-se mais sensíveis a variação de temperatura, melhorando as características de sensoriamento térmico.

Considerando que a sensibilidade desta amostra apresentou grande variação com a concentração de íons de Eu^{3+} , não apresentando comportamento de saturação no intervalo de 0,5 a 3,0 %, foram acrescentadas duas novas concentrações, 5,0% e 7,0% de Eu^{3+} . Estes resultados são apresentados na Figura 40.

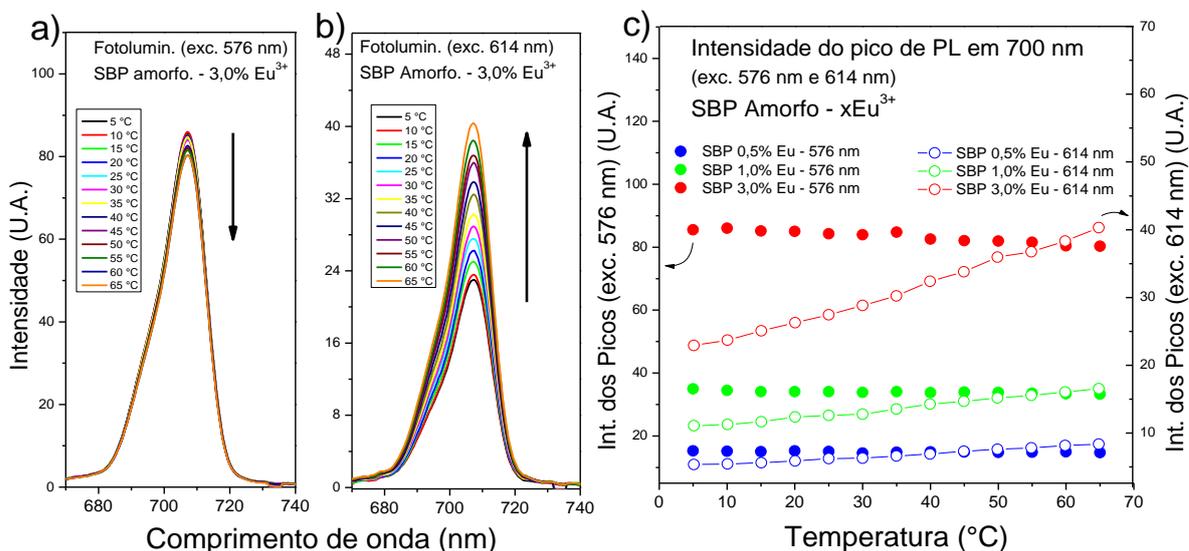


Figura 39 – a) Fluorescência em função da temperatura para a mostra de SBP dopada com 3% de Eu^{3+} monitorada em 700 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) com excitação em: a) 576 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$), b) 614 nm ($^7\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{D}_0$). c) Intensidade dos picos de emissão das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} em função da temperatura.

Fonte: Autor

Esses dados experimentais foram ajustados pela equação 2 (linha trastejada), na faixa de temperatura de 5 °C até 70 °C. É observado que a medida em que a concentração aumenta, os valores de FIR reduzem. É observado também que o aumento da concentração promove uma inclinação mais acentuada a curva, interferindo os valores de ΔE e da constante B.

Com o ajuste pode-se identificar que os valores de ΔE e o fator pré-exponencial B aumentam a medida que a concentração se eleva, B = 2,57 (0,14); 4,22 (0,21); 10,94 (0,87); 11,53 (0,44) e 19,62 (0,86) para as amostras de 0,5% 7,0%. Para a amostra de 0,5% de Eu^{3+} o valor de ΔE foi de 377 (12) cm^{-1} e para a amostra 3,0% Eu^{3+} foi obtido o valor máximo de $\Delta E = 890$ (17) cm^{-1} . Os valores de sensibilidade relativas máximos foram obtidos na amostra de 7,0% de Er^{3+} , de aproximadamente 1,63 %K⁻¹. Sabe-se que aumentando a concentração deste íon em uma matriz vítrea de sílica, eleva-se a quantidade de ligações covalentes Eu-O, proporcionando a formação de não pontes de oxigênio, que elevam a assimetria do

sistema, esta condição permite melhorias na sensibilidade do sistema a variação de temperatura. (M. GÖKÇEA, 2017)

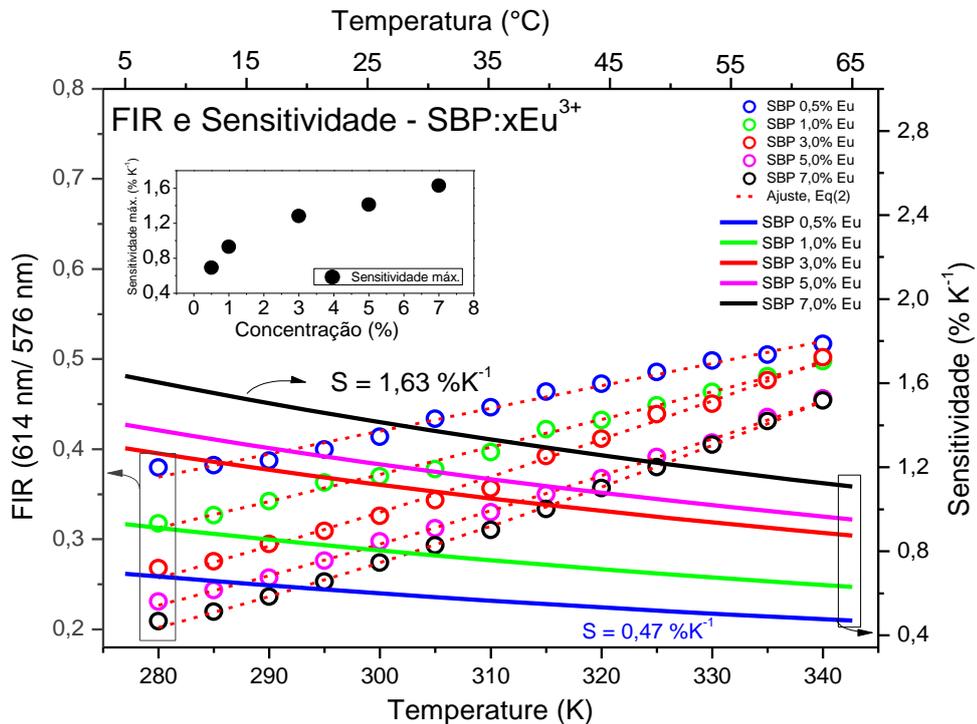


Figura 40 – FIR das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0%, 3,0%, 5,0% e 7,0% de Eu³⁺ (eixo esquerdo). Sensitividade das amostras
 Fonte: Autor

A Figura 41a apresenta o comportamento do pico de emissão em 700 nm, da amostra de fosfato dopada com 3,0% de Eu³⁺ excitada em 576 nm, em função da variação da temperatura de 5°C até 70 °C. É observado que o sinal não apresenta variação considerável em função do aumento da temperatura. A Figura 41b, refere-se ao monitoramento da intensidade de emissão em 700 nm, excitado em 614 nm. Nota-se que há um aumento do sinal em aproximadamente 83 %.

Para as amostras de fosfato dopadas com 0,5% e 1,0% de Eu³⁺, o aumento de sinal em 700 nm excitado em 614 nm é de 72 % e 80 % respectivamente. As intensidades dos picos referentes as transições ⁵D₀ → ⁷F₄ (700 nm) excitadas em 576 nm e 614 nm, em função da temperatura, são apresentadas na Figura 41c.

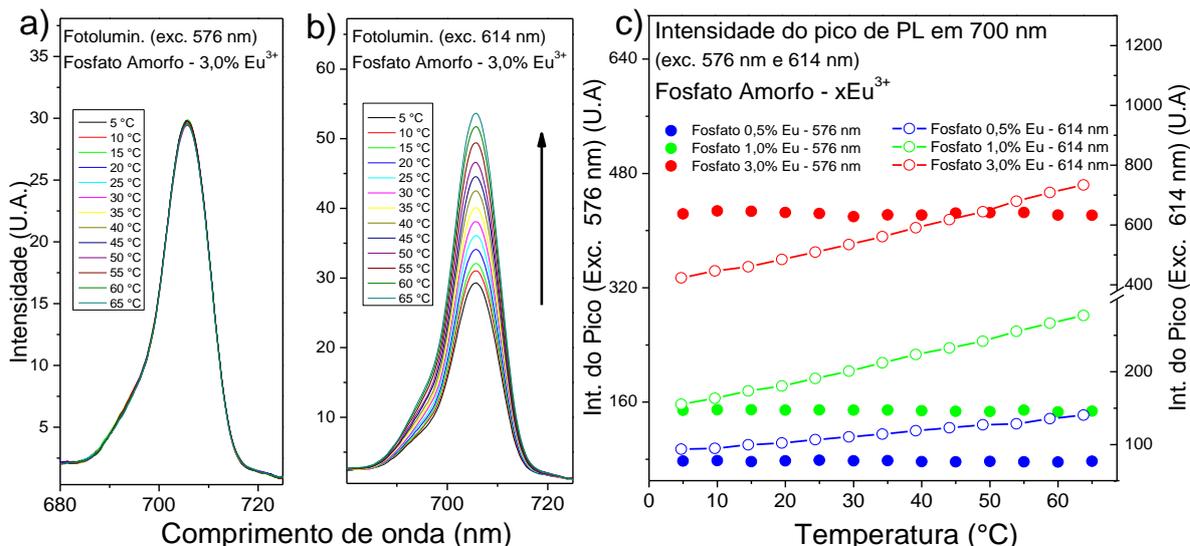


Figura 41 - a) Fluorescência em função da temperatura para a mostra de Fosfato dopada com 3% de Eu^{3+} monitorada em 700 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) com excitação em: a) 576 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$), b) 614 nm (${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_0$). c) Intensidade dos picos de emissão das amostras de SBP dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} em função da temperatura
Fonte: Autor

A Figura 42 mostra os valores de FIR para as amostras de fosfato dopadas com as três concentrações de estudo de Eu^{3+} . Foi observado que para a amostra dopada com 1,0% de Eu^{3+} apresentou uma maior inclinação na curva de FIR, permitindo valores máximos de $\Delta E = 684 \text{ cm}^{-1}$ e da constante pré-exponencial B de 31,32 (1,13).

Os valores de sensibilidade para esta amostra de fosfato dopadas com 1,0% de Eu^{3+} são apresentadas na Figura 42 no eixo da direita. Os valores máximos de sensibilidade encontrados, foram de $1,25 \text{ \%K}^{-1}$, para temperaturas de 5°C .

Os valores mínimos de sensibilidade foram encontrados para a amostra de fosfato dopada com 0,5% de Eu^{3+} à temperatura de 70°C .

A Figura 43a e 43b apresenta os resultados de tempo de vida para as amostras de SBP e fosfato respectivamente, dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} . São mostrados os decaimentos referente ao estado excitado ${}^5\text{D}_0$ para o estado ${}^7\text{F}_4$ com excitação em 614 nm. O decaimento do sinal foi ajustado por apenas uma função exponencial decrescente, representada por uma linha preta, indicando a presença de apenas um único canal não-radiativo.

Para a matriz vítrea SBP, os tempos de vida das amostras dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} , são 1,65 ms, 1,59 ms e 1,53 ms respectivamente. Para a matriz vítrea de fosfato os tempos de vida para as amostras dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu^{3+} , são 2,82 ms, 2,32 ms e 2,42 ms respectivamente.

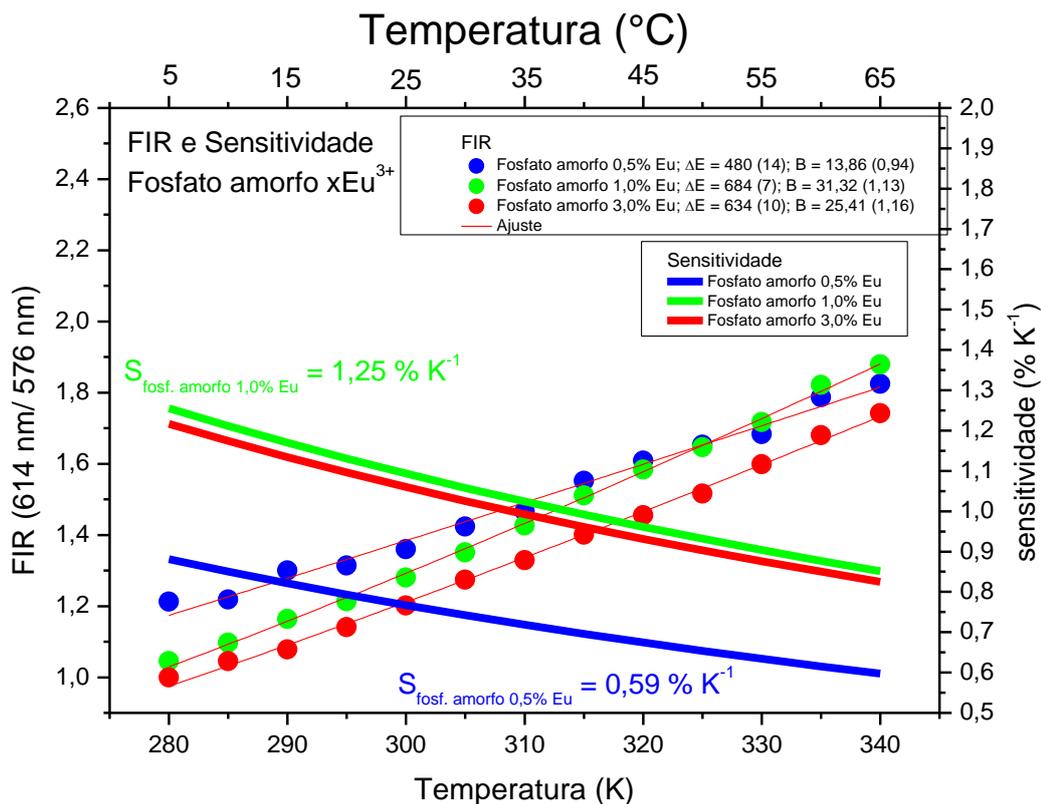


Figura 42 - FIR das amostras de fosfato dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu³⁺ (eixo esquerdo). Sensitividade das amostras
Fonte: Autor

Para a amostra de SBP a variação de temperatura não modifica o tempo de vida, indicando que os mecanismos de decaimento não radiativo são negligenciáveis para essa faixa de temperatura. Entretanto para a amostra de fosfato o aumento da temperatura de 5°C para 70 °C reduz o tempo de vida do estado excitado como mostra nos *Inset* das Figuras 43a e 43b.

A alta simetria ao entorno do íon, para as amostras de Fosfato, além do maior grau de covalência entre o íons e oxigênios, é maior quando comparado as amostras de SBP. Esta informação é convergente com os altos valores dos parâmetros Ω_2 , provenientes da teoria de Judd-Offelt, encontrados em alguns estudos com matrizes vítreas de fosfato, isso, diminui a degenerescência dos estados 7F_J interfere negativamente para aplicações em termometria, reduzindo a sensibilidade.

Para a amostra de fosfato, é observado que a variação da concentração não influencia linearmente com a probabilidade de transferência de energia. (K. Linganna, 2012), mas a temperatura modifica os mecanismos de relaxação radiativa,

afetando a característica do sensor durante o seu uso para essa faixa de temperatura.

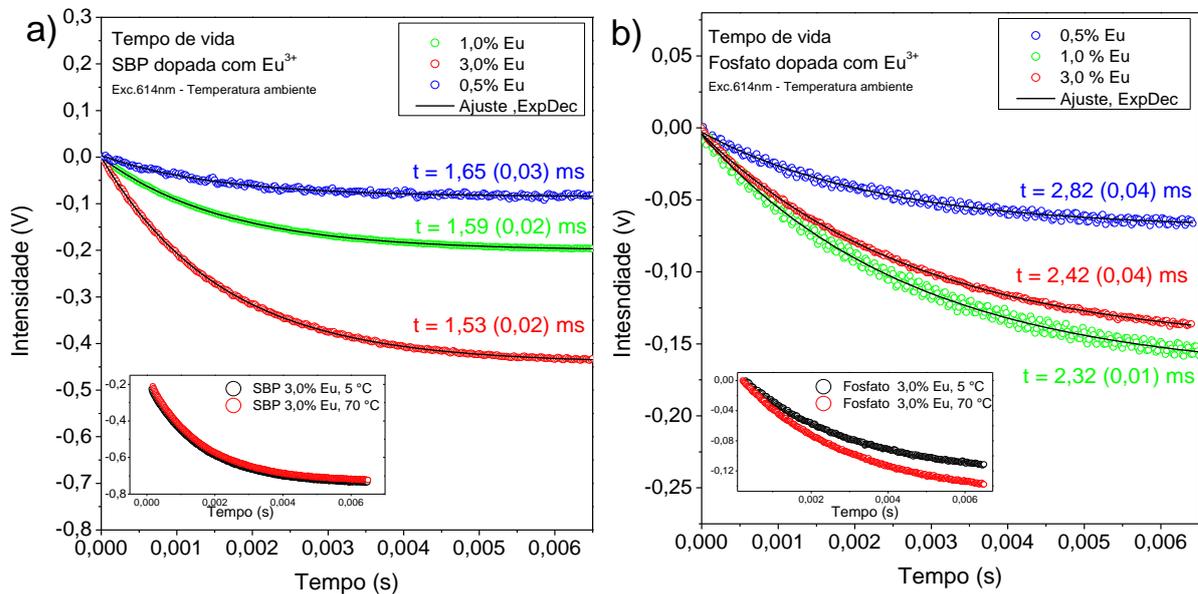


Figura 43 - Tempo de vida das amostras vítreas dopadas com 0,5%, 1,0% e 3,0% de Eu³⁺. Inset amostra de 3,0% na temperatura 5 °C (curva preta) e 70 °C (curva vermelha). a) SBP. b) Fosfato. Fonte: Autor

Tabela 3 – Tipo de Sensores e seus valores máximos de sensibilidade relativa.

Sensores	λ exc. (nm)	Temperatura (K)	$S_{R.}$ (10^{-2} K^{-1})	Ref.
YVO ₄ :Eu	614 – 618	293-333	0,1	(I. E. KOLESNIKOV, 2016)
YAG:Nd	940	283-343	0,15	(A. BENAYAS, 2015)
ZnO:Er	520 – 570	273-473	0,52	(X. WANG, 2007)
Gd ₂ O ₃ :Er, Yb	523 - 548	300-900	0,12	(S. K. SINGH, 2009)
CaF ₂ :Tm, Yb	790	298-323	0,25	(N. DONG, 2011)
Y ₂ O ₃ :Ho,Yb,Zn	465 – 491	300-700	0,23	(A. PANDEYA, 2013)
NaGdF ₄ :Tm,Yb,Eu	500 – 650	100-300	0,22	(Z. SHUHONG, 2014)
5,0 Eu ³⁺ :Y ₂ O ₃ - Nano	576-614	280-340	1,68	(C. MORASSUTI, 2018)
7,0Eu ³⁺ /Pb-borossilicato	576-614	280-340	1,63	Autor
1,0Eu ³⁺ /Fosfato	576-614	280-340	1,25	Autor

Fonte: Autor

A tabela 3 apresenta valores de sensibilidade relativa para algumas matrizes dopadas com TR. A matriz YVO₄ foi analisada na faixa de temperatura biológica de 20 a 60 °C apresentando um valor máximo de sensibilidade relativa de 1,0 %K⁻¹. Para as amostras de SBP e fosfato estudadas neste trabalho, foram obtidos valores

superiores de $1,29 \%K^{-1}$ e $1,25 \%K^{-1}$, indicando excelentes matrizes para aplicações em termometria óptica nas faixas de temperatura biológica.

6. CONCLUSÕES

A matriz de SBP apresentou maior viscosidade durante a moldagem, já para a matriz fosfato a fusão ocorreu a temperaturas mais baixas, apresentando excelente moldabilidade e elevada transparência. O aumento da concentração do íon de Er^{3+} intensificou a coloração nos vidros de fosfato, comportamento diferente dos vidros dopados com Eu^{3+} .

As análises de DSC informaram que a inserção dos íons influenciou estruturalmente as matrizes vítreas, deslocando as temperaturas de transição térmicas. Íons de Er^{3+} aumentaram a rigidez da matriz, aumentando a T_g e T_c do material.

O espectro de absorção para as amostras dopadas com Er^{3+} apresentaram treze picos de absorção, sendo um mais intenso em 407 nm referente a transições do estado fundamental $^4I_{15/2}$, para o estado $^4G_{11/2}$.

A fotoluminescência apresentou dois picos em 531 nm e 545 nm, separados por apenas 616 cm^{-1} , referentes as transições termicamente sensíveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ para o nível de menor energia $^4I_{15/2}$. Essa pequena distância entre os níveis, permite facilmente que os portadores do nível inferior, preencham o nível superior por meio do aquecimento do sistema, desse modo, percebe-se um aumento gradual da intensidade de emissão em $^2H_{11/2}$ e uma redução significativa das emissões do nível $^4S_{3/2}$, com o aumento da temperatura.

Foram obtidos valores máximos de sensibilidade para a amostra SBP dopadas com 0,5% de Er^{3+} de fosfato dopadas com 1,0% de Er^{3+} em temperaturas baixas $S_{0,5\%Er} = 4,47 \text{ \%K}^{-1}$ $S_{1,0\%Er} = 5,31 \text{ \%K}^{-1}$

O aumento da concentração dos íons de Er^{3+} permite uma aproximação entre os íons, facilitando processos de transferência de energia. Esse fenômeno pode ser observado através da sobreposição dos picos de emissão dos estados excitados de um íon (doador de energia) e dos picos de absorção (aceitadores de energia) dos estados fundamentais de outro íon, sugerindo uma possibilidade de reabsorção de fótons.

As amostras dopadas com Eu^{3+} caracterizadas por absorção Uv-Vis apresentaram nove transições provenientes do estado fundamental 7F_0 para os níveis mais energéticos, sendo que a transição envolvendo 5L_6 em 395 nm apresentou sinal mais intenso

Os resultados de PL para as duas matrizes apresentaram cinco emissões da camada D_0 para as camadas 7F_J . Suas intensidades variaram uniformemente para todas as transições em função da temperatura, dificultando a aplicação da técnica de FIR. Os resultados da PLE apresentaram absorções em 576 nm e 614 nm, referentes as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ e ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ respectivamente. Com o aumento da temperatura de 5 °C para 70 °C a intensidade do pico em 576 nm diminui 8,1% em quanto a intensidade do pico em 614 nm aumenta 53 %, sugerindo que os portadores estejam migrando do nível 4F_0 para o nível 4F_2 , assim pode-se estudar a técnica de FIR pelo decaimento ${}^5D_0 \rightarrow {}^4F_4$, monitorando o pico em 700 nm.

Os níveis termicamente acoplados 7F_0 e 7F_2 dos íons de Eu^{3+} foram estudados para nas matrizes vítreas SBP e fosfato. E apresentaram valores de crescentes de sensibilidade para as amostras de SBP, com uma sensibilidade máxima de $1,63 \text{ \%K}^{-1}$ para a amostra de 7,0% de Eu^{3+} e $1,25 \text{ \%K}^{-1}$ para a mostra de fosfato dopada com 1,0% de Eu^{3+} .

A alta simetria entorno no íon, para as amostras de fosfato, além do maior grau de covalência entre o íons e oxigênios, é maior quando comparado as amostras de SBP, diminuindo os valores de sensibilidade.

7. TRABALHOS FUTUROS

Para explicar profundamente a influência do campo cristalino sobre as características ópticas dos íons de Terras Raras inseridos em matrizes vítreas, é utilizado a teoria de Judd-Ofelt. Esta teoria foi criada em 1962 pelos físicos Brian R Judd e George S. Ofelt e descreve o comportamento das transições eletrônicas que envolvem as camadas 4f-4f dos elementos de Terras Raras.

Será aplicado a teoria para matrizes de fosfato e SBP por meio da análise dos espectros de Absorção Uv-Vis e Índice de refração, com esses dados, pode-se encontrar valores referentes a fatores relacionados a características de simetria que envolvem os íons de TR, afim de escolher qual matriz é ideal para a aplicação em termometria óptica.

Tratamentos térmicos nas temperaturas de cristalização serão realizados variando o tempo afim de estudar a contribuição de cristais na emissão das amostras em função da temperatura. Serão realizadas análises de difratometria de raios-x afim de identificar a estrutura formada e correlaciona-la com o comportamento óptico da vitroceramica.

Para este trabalho foram realizadas dopagens de até 3,0%, podendo ser extrapoladas para as amostras de Eu^{3+} afim de encontrar um ponto de saturação da sensibilidade térmica ideal para a construção de um sensor óptico. Para as matrizes vítreas dopadas com Er^{3+} , novas concentrações serão propostas abaixo de 0,5% para propor um sensor com alta sensibilidade.

BIBLIOGRAFIA

SIMONAND, A.; MOCUTA, T. **Glass Formation And Dissolution Properties Of Na₂O-CaO-P₂O₅ Glasses In Simulated Body FluidS.** *Romanian Reports in Physics*, 3 (56), 2014, 424 - 429.

RASID, A. A.; SAHAR, M. R. **Characterization On Optical And Physical Properties Of P₂O₅-Na₂O-CaO-Er₂O₃ Glass.** *Conference: Seminar on 'Advanced Optical Crystals for Electro-Optic Applications*, 2007, 180(10). 58-70.

BENAYAS, A.; Et. Al. **Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers.** *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(5), 687-694.

HERRMANN, A.; FIBIKAR, S.; EHRT, D. **Time-resolved fluorescence measurements on Eu³⁺- and Eu²⁺ - doped glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 35(6), 2093-2101.

KHANNA, A.; SAINI, A.; CHEN, B.; TIARA, B. **Structural characterization of PbO-B₂O₃-SiO₂ glasses.** *Phys. Chem. Glasses*. 2014, 55(2), 65-73.

KUMAR, A.; RAI, D. K.; RAI, S. B. **Optical properties of Er³⁺ ions doped in oxyfluoroborate glass.** *Spectrochimica Acta Part A*. 2002, 58(14), 3067-3075.

NOMMEOTS-NOMM, A.; BOETTI, N. G.; SALMINEN, T.; MASSERA, J. **Luminescence of Er³⁺ doped oxyfluoride phosphate glasses and glass-ceramics.** *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, 751(30), 224-230.

PANDEY, A.; RAI, V. K.; KUMAR, V.; SWART, H. C. **Upconversion based temperature sensing ability of Er³⁺-Yb³⁺ codoped SrWO₄: An optical heating phosphor.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 209(31), 352-358.

PANDEYA, A.; RAI, V. K. **Improved luminescence and temperature sensing performance of Ho³⁺-Yb³⁺-Zn²⁺:Y₂O₃ phosphor.** *Dalton Transactions*, 2013, 42(30), 7-11.

SOUZA, A. S.; Et. Al. **Highly-sensitive Eu³⁺ ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration.** *Nanoscale*. 2016, 8, 5327-5333.

AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedade do Vidro.** Centro Técnico de Elaboração de Vidros (CEVET). 2002.

ALEKSEYEV, N. E.; ET. AL. **Phosphate Laser Glass.** Moscow: FBIS. 1982.

O. ALVES, I. M. GIMENEZ. **Vidros.** Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola. 9-19, 2001.

KAUR, A.; KHANNA, A.; GONALES, F. **DSC and Raman Studies of Silver Borotellurite Glasses.** *American Institute of Physics*. 2016, 1731(1), 1-3.

ANACLETO, Alcinda M. C. Temperatura e sua medição. 2007. 73 f. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto, 2007.

ARAÚJO, E. B. **Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 1998, 20(3), 359-362.

P. W. ATKINS, **Físico-Química.** Rio de Janeiro: LTC. 1999

BACCARO, M. G.; et. al. **Analysis of structural modifications in gamma-irradiated PbO B2O3 SiO2 glasses by FTIR spectroscopy.** *Isvier - Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2007, 260(2), 613-318.

BAFFOU, G. E.; et. al. **Thermal imaging of nanostructures by quantitative optical phase analysis.** *Acs Nano*, 2012, 6(3), 2452-2458.

BEECHEM, T. E.; GRAHAM S.; KEARNEY S. P.; PHINNEY L. M.; SERRANO JR. **Simultaneous mapping of temperature and stress in microdevices using micro-Raman spectroscopy.** *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78(6), 1-9.

BENAYAS, A. E.; ESCUDER, E.; JAQUE, D. **High-resolution confocal fluorescence thermalimaging of tightly pumped microchip Nd:YAG laser ceramics.** *Applied Physics B-Lasers and Optics*. 2012, 107 (3),697-701.

BERNSTEIN, R. (2015). *Vision Learning*. Retrieved Janeiro 19, 2018. Disponível em: <https://www.visionlearning.com/en/library/Chemistry/1/Properties-of-Solids/209>. Acesso em: 02 ago. 2018.

BERTHOU, H.; JÖRGENSEN, C. K. **Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence.** *Optics Letters*. 1990, 15(19), 1100-1102.

BLAIR, L. R.; BEALS, M. D. **The System Na₂O–P₂O₅–Al₂O₃–B₂O₃ as a Possible Base for Low-Temperature Titania-Opacified Porcelain Enamels.** *Journal of the American Ceramic Society*. 1951, (14), 103-110.

BRITES, C. D. S.; et. al. **Thermometry at the nanoscale.** *Nanoscale*, 2012, 4(16), 4799–4829.

BROW, R. K. **Review: the structure of simple phosphate glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 263(264), 1-28.

Li, C.; DONG, B.; MING, C.; LEI, M. **Application to Temperature Sensor Based on Green Up-conversion of Er³⁺ Doped Silicate Glass.** *Sensors*, 2017, 7(11),2652-2659.

KESAVULU, C. R.; ET. AL. **Influence of Er³⁺ ion concentration on optical and photoluminescence properties of Er³⁺-doped gadolinium-calcium silica borate glasses.** *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 590-598.

CAI, Z. P.; XIAO, L.; XU, H. Y.; MORTIER, M. Point temperature sensor based on green decay in an Er:ZBLALiP microsphere. *Journal of Luminescence*, 2009, 129(12), 1994-1996.

CALLISTER JR, R. G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2013

CANEVAROLO, S. V. (2003, p. 18). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2003

CHILDS, P. J. GREWOOD J. R.; LONG, C. A. **Review of temperature measurement**. *Review of Scientific Instruments*. 2000, (71), 2959-2978.

CHRISTOFFERSON, J. A.; SHAKOURI, A. **Thermoreflectance based thermal microscope**. *Review of Scientific Instruments*, 2005, (76), 534-540.

JAUQUE, D.; VETRONE, F. **Luminescence nanothermometry**. *Nanoscale*. 2012, 4 (15), 4301-4326.

WOOD, D. L.; TAUC, J. **Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors**. *Physical Review B*, 1972, 5(8), 3144-3151.

DA SILVA, C. J. **Caracterização Termo-Óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica**. 2005, 232 p. Tese de Doutorado. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

DE CAMARGO, A. S. **Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er³⁺ -doped PLZT transparent ceramics**. *Solid State Communication*. 2006.

DE SÁ LUIZ, J. E. **Estudo das propriedades espectroscópicas de matrizes de urânio dopadas com európio. transferência de energia entre o UO²⁺ e o EU³⁺**. 2007, 115 p. Dissertação de Mestrado. São Paulo: IPEN.

DE SOUZA, L. C. **Estudo das Propriedades Ópticas e Estruturais dos Vidros de Borossilicatos Dopados Com Érbio e Prata**. 2013, 148 p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de fora. 2013.

DESMARAI, B. (2001). *Sensors Online*. Retrieved from How to Select and Use the Right Temperature Sensor. <http://archives.sensorsmag.com/articles/0101/24/index.htm>. Acesso em: 04 mai. 2018.

Dong N-N, P. M.; et. al. **NIR-to-NIR two-photon excited CaF₂: Tm³⁺, Yb³⁺ nanoparticles: multifunctional nanoprobes for highly penetrating fluorescence bio-imaging.** *ACS Nano* 5, 2011, 5(11), 8665–8671.

Maurice, E.; MONNOM, G.; OSTROWSKY, D. P.; BAXTER, G. W. **High dynamic range temperature point sensor using green fluorescence intensity ratio in erbium-doped silica fiber.** *Journal of Lightwave Technology*, 1995, 13(7), 1349-1353.

ESTRATÉGICOS, C. D. *Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030. Panorama Mundial.* MCTI. Brasília. 2013.

F. HUANG, Y. G. ET. AL. **Yb³⁺/Er³⁺ co-doped CaMoO₄: a promising green upconversion phosphor for optical temperature sensing.** *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 639, 325-329.

FRANCE, P. W. et. al. **Fluoride Glass Optical Fibers.** *Blackie.* Boca Raton (Flórida), 1990.

GABBOTT, P. *Principles and Applications of Thermal Analysis* (Vol. 1). Blackwell. Oxford. 2008.

GAFT, M. **Modern luminescence spectroscopy of minerals: with 199 figures and 31 tables.** Berlin. Springer. 2005.

GELLER, R. F.; BUNTING, E. N. **The system PbO-B₂O₃-SiO₂.** *National Bureau of Standards*, 1939, (23), 275-283.

GIEHL, J. M. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas e vidros de Telúrio.** 2011, 214 p. Tese de Doutorado. Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

GIOLITO, M. I. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial.** Giz Editorial. 2004.

Gorller Walrand C, B. K.. Hand book on the physics and chemistry of rare earths. 25, 101- 264, 1998.

GORVENIA, C. R. **Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados com Érbio e Túlio para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda**. 2004. 281 p. Tese de Doutorado. Instituto de Física. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004

GRANDHEA, B. C.; et, al. **Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{NaCaPO}_4\text{:Eu}$ phosphors prepared in a non-reducing**. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509, 7937–7942.

GRATTAN, K. T. V.; SUN, T. **Fiber optic sensor technology: an overview**. *Sensors and Actuator*, 1999, 82(3), 40 - 61.

GUPTA, P. K. **Non-crystalline solids: glasses and amorphous solid**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 195, 158-164.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. London: Oxford Science Publications. Oxford. 2006.

HEYES, A. S.; SEEFELDT, S.; FEIST, J. P. **Two-colour phosphor thermometry for surface temperature measurement**. *Optics and Laser Technology*. 2006, 38(4),257-265.

HOLLER, F. S. **Princípio de Análise Instrumental (6 ed., Vol. 1)**. Bookman. Porto Alegre. 2009.

Hora, W. **Novos vidros de germanato dopados com Érbio para aplicações em 1500 nm**. São Paulo: Fatec-SP. 2006

KOLESNIKOV, I. E.; et. al. **Ratiometric thermal sensing based on Eu^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles**. *J. Nanopart* , 2016. 354.

ISHIWADA, N.; FUJIOKA, S.; UEDA, T.; YOKOMORI T. **Co-doped $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ multicolor emitting phosphors for thermometry**. *Optics Letters*. 2011, 36(5), 760-762.

RAJAGUKGUK, J.; et. al. **Structural and optical characteristics of Eu^{3+} ions in sodium-lead-zinc-lithium-borat.** *Journal of Molecular Structure*. 2016, (1121), 180-187.

JAMES, S. **Introduction to Glass Science and Technology.** Royal Society of Chemistry. 2005

JHA, C. M. ***Thermal Sensors: Principles and Applications for Semiconductor Industries.*** New York: Springer-Verlag. 2015.

LINGANNA K.; JAYSANKAR, C. Optical properties of Eu^{3+} ions in phosphate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, (97), 788-797.

KAMINSKII, A. A. **Laser Crystals: Their Physics and Applications.** *Springer*, Moscou. 1981.

KONIJNENDIJK, W. L. **The Structure Of Borosilicate Glasses.** Technische Hogeschool Eindhoven. 1975. 123.

KUSAMA, H.; SOVERS, O. J.; YOSHIOKA T. **Line shift method for phosphor temperature measurements.** *Japanese Journal of Applied Physics*, 1976, 15(12), 2349-2358.

LOURENÇO. S. A.; DANTAS, N. O.; SERQUEIRA, E. O.; AYTA, W. E. F.; ANDRRADE A. A.; FILADELPHO M. C.; SAMPAIO, J. A.; BELL, M. J. V.; PEREIRA DA SILVA M. A. **Eu^{3+} photoluminescence enhancement due to thermal energy transfer in Eu_2O_3 -doped $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2$ glasses system.** *Journal of Luminescence*, 2011, 131(5), 850-855.

LOURENÇO S.A., LAURETO, E.; ANDRADE, A. A.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O. **Efficient energy transfer mediated by intrinsic SiO_2 nanocrystals in Eu^{3+} -doped lead borosilicate glasses.** *Materials Chemistry and Physics*. 2013, (139), 471-477.

LUDWIG, Z. M. **Esmaltes cerâmicos 1.** Juiz de Fora. 2009.

DEJNEKA, M.; SNITZER, E.; RIMANN, R. E. **Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu³⁺ in fluoride glasses.** *Journal of Luminescence*. 1995, (65(5), 227-245.

GÖKÇEA, M. et. al. **Investigation of europium concentration dependence on the luminescent properties of borogermanate glasses.** *Journal of Luminescence*. 2017, (192), 263–268.

MANZANI, D.; PETRUCI, J. F. DA S.; NIGOGHSSIAN, K.; CARDOSO, A. A. **A portable luminescent thermometer based on green upconversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glass.** *Nature*, 2017, 7(41596).

MCCABE, M. K.; HERNANDEZ, M. **Molecular Thermometry.** *Pediatric Research*. 2010, 67(5), 469-475.

MINGARRO, V. **Materiales vitrocerámicos: El proceso vitrocerámico.** *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1993, 57-163.

MORASSUTIA C. Y., NUNES, L. A. O.; LIMA, S. M. **Eu³⁺- doped aluminophosphate glass for ratiometric thermometer based on the excited state absorption.** *Journal of Luminescence*. 2018, (193), 39-43.

NAKABEPPU, O. E. **Scanning thermal imaging microscopy using composite cantilever probes.** *Applied Physics Letters*, 1995, 66(694), 694-696.

NETZSCH. *netzsch-thermal-analysis*. Retrieved from www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/landing-pages/principio-funcional-de-um-fluxo-de-calor-dsc/. Acesso em: 09 de fev. 2018.

OKABE, K.; INADA, N.; GOTA, G.; HARADA, Y.; FUNATSU, T.; & USHIYAMA, S. **Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy.** *Nature Communications*, 2012, 1-9.

OSWALDO LUIZ ALVES, I. D. **Vidros.** 2001. 10.

PASTORIL, J. C. Avaliação Das Propriedades Luminescentes Do Sistema Vítreo Aluminossilicato De Cálcio Dopado Com Európio Por Meio De Espectroscopia De

Excitação E Emissão Óptica. 2015, 183 p. *Dissertação de mestrado*. Centro de ciências Exatas. Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2015.

PERRIN-JABLONSKI. *researchgate.net*. Retrieved from www.researchgate.net/figure/Figura-2-8-Diagrama-de-Perrin-Jablonski-e-a-ilustracao-da-posicao-relativa-dos-esp_fig2_312570866. Acesso em: 10 de fev. 2018.

REISFELD, R.; ECKSTEIN, Y. **Absorption and Emission Spectra of Thulium and Erbium in Borate and Phosphate Glasse**. *Journal Of Solid State Chemistry*, 1972, 5(2), 174-185.

RAI, V. K. **Temperature sensors and optical sensors**. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2007, 88(2), 297-303.

WADE, S. A.; COLLINS, S. F.; BAXTER, G. W. **Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing**. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94, 4743-4745.

LEÓN-LUIS, S. F. et. al. **Role of the host matrix on the thermal sensitivity of Er³⁺ luminescence in optical temperature sensors**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 147,176-186.

LEÓN-LUIS, S. F. et. al. **Effects of Er³⁺ concentration on thermal sensitivity in optical temperature fluorotellurite glass sensors**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176, 1167– 1175.

LEÓN-LUIS, S. F. et. al. **2CaO.Al₂O₃:Er³⁺ glass: An efficient optical temperature sensor**. *Journal of Luminescence*, 2016, 272-279.

LEÓN-LUIS, S. F. et. al. **Er³⁺/Yb³⁺ codoped Gd₂O₃ nano-phosphor for optical thermometry**. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009, 16-20.

S. THONGLEM, E. A. **Effects of CaO on Properties of P₂O₅-CaO-Na₂O Glasses and Glass Ceramics**. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2010, 20(3), 173-177.

SADAT, S.; TAN, A.; CHUA; Y. J., REDDY, P. **Nanoscale Thermometry Using Point Contact Thermocouples**. *American Chemical Society*, 2010, 10(7), 2613–2617.

SAMUEL, B. M. **O vidro e sua fabricação**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

SANTOS, D. et. al. **Optical thermometry through infrared excited upconversion fluorescence emission in Er/sup 3+/- and Er/sup 3+/-Yb/sup 3+/-doped chalcogenide glasses**. *Journal of Quantum Electronics*, 1999, 35(3), 395-399.

SCHWARTZKOPF-GENSWEIN, K. A.; STOOKEY, J. M. **The use of infrared thermography to assess inflammation associated with hot-iron and freeze branding in cattle**. *Canadian Journal of Animal Science*, 1997, 577-583.

SERQUEIRA, E. O. **Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd³⁺ nos sistema vítreo SNAB (SiO₂ - Na₂O₃ - Al₂O₃ – B₂O₃) nanestruturados com nanocristais de CdS**. 2010. 217 p. Instituto de Física. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2010.

SHELBY, J. **Introduction glass science and technology**. The Royal Society of Chemistry. Nova Iroque. 1997.

SIDEL, S. M. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x)Li₂O-80TeO₂-xWO₃**. 2006, 93 p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia- Universidade Estadual Paulista. Ilha solteira. 2006.

SILVA, D. M. **Produção e Caracterização de Materiais Vítreos de Germanato com nanopartículas Metálicas e íons de Érbio Para Aplicações em Fotônica**. 2007, 108 p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.

SILVA, M. A. **Propriedades ópticas de filmes finos de meh-ppv e bdmo-ppv depositados sobre diferentes tipos de substratos**. 2009, 81 p. Tese de Doutorado. Instituto de Física. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2009.

SIMON, V.; MOCUTA, H. **Glass formation and dissolution properties of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses in simulated body fluids.** *Romanian Reports in Physics*, 2004, 56 (3), 424-429.

Souza, A. S.; et. al. **High-sensitive Eu^{3+} ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration.** *Royal Society of Chemistry*, 2016, (9), 1-21.

STEIMACHER, A. **Desenvolvimento e Caracterização de Vidros de aluminossilicatos de cálcio dopados com Nd^{3+} .** 2008, 135 p. Tese de Doutorado. Instituto de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

SUDARSAN, V. S.; Shrikhande, V. K.; Kothiyal, G. P.; Kulshreshtha, S. K. **Structural aspects of B_2O_3 -substituted $(\text{PbO})_{0.5}(\text{SiO}_2)_{0.5}$ glasses.** *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002, 14(25), 6553–6565.

VOLKMANN, H. **Ernst Abbe and his work.** *Applied Optics*. 1966, 5(11), 1720-1731.

VOLOKITINA, P. L.; LOIKO, P.; DYMSHITS, O.; ZHILIN, A. **Transparent glass-ceramics with $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ nanocrystals for green phosphors.** *Journal of Physics*, 2017, 917. 1-4.

CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K.; RANA, R. S. **A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF_3 .** *Argonne National Laboratory*. 1988, 90(7), 3445-3457.

WADE, S. A. **Temperature measurement using rare earth doped fibre fluorescence.** 1999, 179 p. Tese de Doutorado. Escola de comunicação. Universidade Victória. Melborn, Austrália, 1999.

WALKER, G. W.; SUNDAR, V. C.; RUDZINSKI, C. M.; WUN, A. W. BAWENDI, M. G.; NOCERA, D. G. **Quantum-dot optical temperature probes.** *Applied Physics Letters*. 2003, (83), 3555-3557.

WILSON, J. **Sensor Technology Handbook.** Elsevier. 2005

WANG, X. ET. AL. **Effect of Annealing on Upconversion Luminescence of ZnO:Er³⁺ Nanocrystals and High Thermal Sensitivity.** *The Journal of Physical Chemistry C.* 2007, 111(41), 15119-15124.

SADDEEK, Y. B.; ALY, K. A.; BASHIER, S. A. **Optical study of lead borosilicate glasses.** *Physica B.* 2010, 405(10), 2407-2412.

LEDEMI, Y.; et. al. **White light and multicolor emission tuning intriply doped Yb³⁺/Tm³⁺/Er³⁺ novel fluoro-phosphate transparent glass-ceramics.** *Journal of Materials Chemistry C,* 2014, (25), 5046.

YADAV A. K., G. C. **Structural and optical studies of Fe₂O₃ doped barium strontium titanate borosilicate glasses.** *Indian Journal of Pure & Applied Physics.* 2015, 52(1), 42-48.

CAI, Z. P.; XU, H. Y. **Point temperature sensor based on green upconversion emission in an Er:ZBLALiP microsphere.** *Sensors and Actuators A: Physical,* 2003, 108(1), 187-192.

SHUHONG, Z. et. al. **Lanthanide-doped NaGdF₄ core-shell nanoparticles for non-contact self-referencing temperature sensors.** *Nanoscale,* 2014, 5675-5679.

ZACHARIASEN, W. **The atomic arrangement in glass.** *Journal of the american chemical society.* 1932, 54, 3841-3851.

ZARZYCKI, J.; SCOTT, W. D.; MASSART, C. **Glasses and the vitreous state.** New York: Cambridge University Press. Cambridge, 1991.