



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

FRANCISCO ALISSON DA SILVA TORQUATO

Vidros dopados e co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  para termometria óptica

Cabo de Santo Agostinho - PE

2021

FRANCISCO ALISSON DA SILVA TORQUATO

Vidros dopados e co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  para termometria óptica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física

Área de concentração: Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mohammad Reza Dousti

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Alves de Oliveira

Cabo de Santo Agostinho – PE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

T687v

Torquato, Francisco Alisson da Silva  
Vidros dopados e co-dopados com Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> para termometria óptica / Francisco Alisson da Silva  
Torquato. - 2021.  
112 f. : il.

Orientador: Mohammad Reza Dousti.  
Coorientador: Rafael Alves de Oliveira.  
Inclui referências e apêndice(s).

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2021.

1. Razão de luminescência. 2. Vidros. 3. Termometria óptica. 4. Íons terras-raras. 5. Nanopartículas. I. Dousti, Mohammad Reza, orient. II. Oliveira, Rafael Alves de, coorient. III. Título

CDD 621

---

FRANCISCO ALISSON DA SILVA TORQUATO

Vidros dopados e co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  para termometria óptica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física

Aprovada em: 09/07/2021

Banca Examinadora

---

Orientador- Prof. Dr. Mohammad Reza Dousti (UFRPE)

---

Examinador externo- Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez  
(USP)

---

Examinador interno- Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas (UFRPE)

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Jeová por ter me sustentado quando pensei que iria falhar. Que toda honra e glória sejam dedicadas a Ele!

Agradeço esse ânimo, que brota no chão como jurema verde em meio a seca, a minha família: Aurilândia Rodrigues, Auderlândia Rodrigues, Luzia Rodrigues, Aurélio Silva e Edivandro Torquato. Meus pais e mães que sempre são acalanto e alegria na minha vida!

Pela maestria na condução da pesquisa, sempre com respeito, gentileza e muita parceria, agradeço ao Prof. Dr. Reza Dousti e Prof. Dr. Rafael Alves! Estou igualmente grato por ter participado do Grupo de Óptica de Materiais Funcionais contando com a forte parceria de Itamar Nunes, Anthyê Halerrandro e Leonardo Gonçalves.

Agradeço a todos da UFC-Campus Crateús que me ajudaram de alguma forma durante todas as seleções dos mestrados que tentei! Aline Pinho, Amanda Pires, Felipe Ferreira, Prof. Me. Luís Cândido e Prof. Dr. Luana Viana. Já dizia Belchior: sou um rapaz latino-americano, sem dinheiro no banco, sem parentes importantes, vindo do interior.

Agradeço pela força e amparo que a Prof. Dr. Raimunda Moreira me deu durante o mestrado!

Aos laços fraternos desenvolvidos no mestrado: Jéssica Dantas, Aline Melo, Leonardo Santiago, Felipe Silva, Dassaele Ferreira, Sebastião Pinto, Henrique Silva, Valéria Cristina bem como a todos os colaboradores terceirizados da UACSA que sempre foram solícitos e gentis!

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Carlos Jacinto e ao estudante de Pós-Doc Tasso Sales pelo suporte durante o desenvolvimento da pesquisa no Instituto de Física da UFAL!

Agradeço a FACEPE pela concessão da bolsa que permitiu que este trabalho fosse viável!

## RESUMO

A termometria óptica baseada em níveis termicamente acoplados é uma técnica vantajosa se comparada ao uso de sensores térmicos de contato, sujeitos a forte interferência de campos eletromagnéticos, bem como de pirômetros, que demonstram forte dependência da emissividade do corpo em análise. Neste contexto, a atual dissertação estudou o desempenho de três vidros como sensores ópticos de temperatura utilizando a técnica de razão de intensidade da luminescência (RIL), sendo um deles codopados com  $\text{Nd}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ , outro com nanopartículas (NPs) de prata e érbio e o último com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . As técnicas de caracterização utilizadas foram espectroscopia de fluorescência em função da temperatura, difratometria de raio-x, espectroscopia de absorção no UV-Vis e microscopia eletrônica de transmissão. Em vidros de zinco teluretos codopados com  $\text{Er}^{3+}$  e NPs de prata, nós confirmamos a presença de nanopartículas de Ag com tamanho médio de  $12 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$  que contribuíram com o aumento significativo das emissões em todo espectro visível sob concentração de 1% em mol de AgCl. O aumento do campo local e da transferência de energia não-radiativa entre as NPs de Ag e o  $\text{Er}^{3+}$  são as principais justificativas para o aumento da luminescência. Neste caso, constatamos que as NPs de Ag elevaram a sensibilidade térmica absoluta ( $S_A$ ) máxima de  $1,94 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  para  $2,79 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  em 446 K. Já em vidros de tungstênio sódio fosfato codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , o aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  elevou a sensibilidade térmica relativa ( $S_R$ ) de  $779,2/T^2$  (Amostra com 10% em mol de  $\text{PbF}_2$ ) para  $1053,4/T^2$  (Amostra com 50% em mol de  $\text{PbF}_2$ ). Além disso, mais  $\text{PbF}_2$  levou a aumento contínuo da  $S_A$  no intervalo de temperatura estudado. Isto porque o aumento de  $\text{PbF}_2$  reduziu o decaimento multifônon em direção ao nível  $^4F_{9/2}$  e favoreceu o acoplamento térmico na amostra com 50% em mol de  $\text{PbF}_2$ . Por fim, em análise comparativa entre uma vitrocerâmica de aluminossilicato e seu vidro precursor codopados com  $\text{Ce}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ , verificamos que RIL entre as transições  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  e  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  gera  $S_R=1331/T^2$  na amostra vítrea. Adicionalmente, ao analisar as emissões do  $\text{Nd}^{3+}$  entre 850 nm-1500 nm em função da temperatura, constatamos o surgimento de uma emissão em 1200 nm ( $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ), entendido a partir do acoplamento térmico entre os níveis  $^4F_{5/2}$  e  $^4F_{3/2}$ . Usando a RIL entre  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  e  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ , alcançamos uma  $S_A=3,1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  em 450,15 K e uma  $S_R = 1496,3/T^2$  na vitrocerâmica. Portanto, as três classes de vidro são candidatos promissores para a confecção de sensores térmicos com suas respectivas mudanças de composição química e tratamento térmico.

**Palavras-chave:** Razão de luminescência, vidros, termometria óptica, nanopartículas, terras-raras.

## ABSTRACT

The optical thermometry based on thermally coupled levels has proven to be an advantageous technique when compared to the use of thermal contact sensors, which undergo strong interference from electromagnetic fields, as well as pyrometers, which show a strong dependence on the emissivity of the body under analysis. In this context, the current dissertation studied the performance of three glasses doped with ytterbium, erbium, and neodymium as thermal sensors through the luminescence intensity ratio (LIR) technique. The glass samples were characterized by temperature-dependent fluorescence spectroscopy, x-ray diffractometry, UV-Vis absorption spectroscopy, and transmission electron microscopy. In  $\text{Er}^{3+}/\text{Ag}$  nanoparticles codoped zinc telluride glasses, we confirmed the presence of Ag nanoparticles with an average size of  $12 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$  that contributed to a significant increase in emissions in the entire visible spectrum at a concentration of 1% mol of AgCl. The increase in the local field and the transfer of non-radiative energy between Ag NPs and  $\text{Er}^{3+}$  are the main reasons for the increase in luminescence. In this case, the presence of Ag NPs enhanced the maximum of absolute sensitivity from  $1.94 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (Ag-free) to  $2.79 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (1% mol AgCl) at 446 K. In  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped tungsten sodium phosphate glass, the increase in the  $\text{PbF}_2$  concentration raised the relative sensitivity ( $S_R$ ) from  $779.2/T^2$  (10% mol  $\text{PbF}_2$ ) to  $1053.4/T^2$  (50% mol  $\text{PbF}_2$ ). Furthermore, more  $\text{PbF}_2$  led to a continuous increase in  $S_A$  in the studied temperature range. This improvement can be justified by the increase in  $\text{PbF}_2$  reducing the multiphoton decay toward the  $^4\text{F}_{9/2}$  level and favoring thermal coupling. Finally, in a comparative analysis between a  $\text{Ce}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ -codoped aluminosilicate glass-ceramic and glass, we verified that the LIR between the  $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  and  $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  transitions have generated  $S_R = 1331/T^2$  in the glass sample. Furthermore, when analyzing the emissions of the  $\text{Nd}^{3+}$  between 850 nm- 1500 nm as a function of temperature, we have verified an enhancement in the emission at 1200 nm ( $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ), probably as a consequence of thermal coupling between the  $^4\text{F}_{5/2}$  and  $^4\text{F}_{3/2}$  levels. Using the LIR between  $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  and  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ , we reached  $S_A = 3.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  at 450.15 K and  $S_R = 1496.3/T^2$  in aluminosilicate glass-ceramic sample. Therefore, the three glass classes are promising candidates for developing the thermal sensors with their respective changes in chemical composition and heat treatment.

**Keywords:** Luminescence ratio, glasses, Optical thermometry, Nanoparticles, Rare-earths.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da transição vítrea.....	18
Figura 2 – Estrutura de um vidro sódio silicato.....	19
Figura 3 – Representação esquemática dos grupos ortofosfato, pirofosfato e metafosfato.....	20
Figura 4 – Representação esquemática dos grupos formados pelo óxido de telúrio....	21
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura atômica dos íons terras raras.....	22
Figura 6 – Representação esquemática da magnitude dos efeitos interatômicos e do campo ligante na configuração $4f^n$ .....	26
Figura 7 – Diagrama parcial de energia dos íons $Nd^{3+}$ , $Yb^{3+}$ e $Er^{3+}$ .....	27
Figura 8 – Relaxação cruzada entre íons $Nd^{3+}$ .....	31
Figura 9 – CAE por adição de fótons através de transferência de energia. (a) Usando um sensibilizador e (b) Entre íons ativadores .....	32
Figura 10 – CAE por absorção do estado excitado.....	33
Figura 11 – Mecanismo de razão de luminescência do tipo I .....	35
Figura 12 – Mecanismo de razão de luminescência do tipo II .....	35
Figura 13 – Mecanismo tipo III: acoplamento térmico entre os níveis A e B.....	36
Figura 14 – Interação do feixe de elétrons com a amostra na MET .....	46
Figura 15 – Interação da luz com a amostra na espectroscopia de absorção no UV-VIS.....	47
Figura 16 – Arranjo experimental para as medidas do espectro de emissão.....	50
Figura 17 – Curvas características de excitação e de emissão no tempo.....	51
Figura 18 – Histograma gerado pela contagem de fótons na fluorescência resolvida no tempo através do método TSPC.....	52
Figura 19 – (a) Configuração experimental para a realização das medidas de termometria óptica. (b) Fluorímetro usado nas medidas. ....	53
Figura 20 – Ilustração da ressonância de plasmon de superfície localizado.....	55
Figura 21 – Padrões de difração da amostra $Er_1$ e $Er_1Ag_1$ junto ao difratograma das NPs de prata.....	56
Figura 22 – (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão com escala de 5 nm. (b) Distribuição do tamanho das nanopartículas. ....	57



Figura 23 – Espectros de absorção no Uv-Vis para as amostras Er1 e Er1Ag1.....	59
Figura 24 – (a) Espectros de emissão sob excitação laser de 980 nm (230 mW) para as amostras Er1, Er1Ag1 e Er1Ag2. (b) Descrição dos possíveis mecanismos para a CAE.....	60
Figura 25 – Curvas de decaimento do tempo de vida da emissão 559 nm ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) sob excitação laser de 480 nm. ....	62
Figura 26 – Variação dos espectros de luminescência normalizados em função da temperatura. (a) amostra Er1 e (b) amostra Er1Ag1.....	64
Figura 27 – Deconvolução das bandas de emissão luminescente referentes a (a) amostra Er1 e (b) amostra Er1Ag1. ....	65
Figura 28 – Mono-log do ajuste linear da razão de fluorescência usando as metodologias $R_A$ e $R_I$ para (a) amostra Er1 e (b) amostra Er1Ag1.....	66
Figura 29 – Comparativo da razão de fluorescência pela área entre as amostras Er1 e Er1Ag1.....	68
Figura 30 – Sensibilidade absoluta e relativa. (a) Amostra Er1 e (b) Amostra Er1Ag1. ....	70
Figura 31 – Espectro de absorção das amostras 10Pb e 50Pb.....	73
Figura 32 – Espectro de emissão para a amostra (a)10Pb e (b) 50Pb. ....	73
Figura 33 – Decaimento da emissão $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm) para as amostras 50Pb e 10Pb sob excitação de 480 nm.....	75
Figura 34 – Diagrama parcial de energia dos íons $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ .....	76
Figura 35 – Espectro de emissão normalizado em função da temperatura das amostras (a) 10Pb e (b) 50Pb sob excitação laser de 980 nm.....	77
Figura 36 – Gráfico Mono-log da razão de luminescência em função do inverso da temperatura para a amostra (a) 10Pb e (b)50Pb.....	79
Figura 37 – Razão F/H em função da temperatura para as amostras 10Pb e 50Pb produzida sob excitação laser de 980 nm.....	81
Figura 38 – Sensibilidade absoluta, representada pela curva preta, e sensibilidade relativa, simbolizada pela curva azul, das amostras (a) 10Pb e (b) 50Pb entre 300 K e 446 K.....	83
Figura 39 – Diagrama parcial dos níveis de energia do $Nd^{3+}$ .....	86

Figura 40 – Espectro de emissão sob excitação por lâmpada Xênon em 584 nm normalizado pelo pico de da emissão da transição ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ para o (a) Vidro aluminossilicato e (b) Vitrocerâmica de aluminossilicato.....	87
Figura 41 – Razão de fluorescência em função do inverso da temperatura para (a) Vidro de aluminossilicato e (b) Vitrocerâmica de aluminossilicato.....	89
Figura 42 – Curva da sensibilidade absoluta e da sensibilidade relativa para o vidro de aluminossilicato.....	90
Figura 43 – Espectro de emissão sob excitação <i>laser</i> ( $13,4 \text{ W/cm}^2$ ) em 800 nm normalizado pelo pico de da emissão da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ para o (a) Vidro aluminossilicato e (b) Vitrocerâmica de aluminossilicato.....	91
Figura 44 – Diagrama parcial de energia do $\text{Nd}^{3+}$ .....	93
Figura 45 – (a) Ajuste exponencial das razões de luminescência $R_V$ e $R_{VC}$ com a temperatura. (b) Mono-log da razão de fluorescência em função do inverso da temperatura.....	94
Figura 46 – Mono-log das razões de luminescência em função do inverso da temperatura sob diferentes potências do laser para (a) Vidro de aluminossilicato e (b) Vitrocerâmica de aluminossilicato. ....	95
Figura 47 – Comparação da sensibilidade absoluta para o vidro e vitrocerâmica de aluminossilicato.....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição eletrônica do Er, Nd e Yb.....	22
Tabela 2 – Composição das amostras do vidro de tungstênio sódio fosfato.....	45
Tabela 3 – Composição das amostras do vidro zinco telureto.....	45
Tabela 4 – Valores das curvas da $S_R$ , máximo da $S_A$ e comprimento de onda de excitação para diferentes hospedeiros dopados com $Er^{3+}$ e co-dopados com $Er^{3+}/Yb^{3+}$ aplicados em termometria óptica usando a razão das áreas dos níveis termicamente acoplados.....	71
Tabela 5 – Valores da constante C e da diferença de energia para diferentes matrizes vítreas usadas como sensor de temperatura sendo co-dopadas com $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ .....	80
Tabela 6 – Comparação dos valores de $S_R$ para diferentes matrizes vítreas usadas como sensor de temperatura pelo método de RIL.....	84
Tabela 7 – Valores das curvas da sensibilidade relativa para o acoplamento térmico dos níveis ${}^4F_{7/2}$ e ${}^4F_{5/2}$ para diferentes matrizes.....	90

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 OBJETIVO GERAL .....	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	16
2.1 INTRODUÇÃO .....	16
2.2 VIDRO: DEFINIÇÕES E CONCEITOS. ....	17
2.2.1 Transição vítrea .....	17
2.2.2 Estrutura química .....	18
2.3 ÍONS TERRAS-RARAS .....	21
2.3.1 Transições 4f-4f: um breve histórico .....	23
2.3.2 Diagrama de energia dos íons $TR^{3+}$ .....	25
2.4 EMISSÃO RADIATIVA E PROCESSOS NÃO-RADIATIVOS .....	27
2.4.1 Mecanismo radiativo e não-radiativo.....	28
2.4.2 Transferência de energia .....	30
2.5 MECANISMOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA.....	31
2.5.1 CAE por Adição de fótons .....	32
2.5.2 CAE por absorção do estado excitado .....	33
2.6 TERMOMETRIA ÓPTICA .....	33
2.6.1 Razão de luminescência aplicada a termometria óptica .....	34
2.6.2 Termometria óptica a partir do acoplamento térmico .....	36
2.6.3 Parâmetros termométricos .....	38
2.6.4 Sensores térmicos dopados e codopados com $Er^{3+}$ , $Yb^{3+}$ e $Nd^{3+}$ .....	40
2.6.5 Vidros dopados e co-dopados com $Er^{3+}$ , $Nd^{3+}$ e $Yb^{3+}$ .....	42
2.6.6 Teoria de Judd-Ofelt e termometria óptica .....	43
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	44
3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS .....	44
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	45
3.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão .....	46
3.2.2 Espectroscopia de absorção UV-VIS .....	47
3.2.3 Difratomia de raio-x .....	49
3.2.4 Fotoluminescência e tempo de vida .....	49

3.2.5 Medidas de termometria óptica .....	52
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	54
4.1 – VIDROS DE ZINCO TELURETO CO-DOPADOS COM ÉRBITO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM TERMOMETRIA ÓPTICA .....	54
4.1.1 Identificação das nanopartículas .....	56
4.1.2 Espectro de absorção no UV-Vis .....	58
4.1.3 Espectro de emissão e tempo de vida .....	59
4.1.4 Termometria óptica .....	62
4.1.5 Influência das Ag NPs no acoplamento térmico .....	67
4.1.6 Sensibilidade relativa e absoluta .....	69
4.2 INFLUÊNCIA DO PbF <sub>2</sub> EM VIDROS DE TUNGSTÊNIO SÓDIO FOSFATO PARA APLICAÇÃO EM TERMOMETRIA ÓPTICA .....	71
4.2.1 Espectro de absorção e CAE .....	72
4.2.2 Razão da intensidade de luminescência .....	78
4.2.3 Sensibilidade térmica absoluta e relativa .....	81
4.3 VIDRO E VITROCERÂMICA DE ALUMINOSILICATO CO-DOPADA COM CE <sup>3+</sup> /ND <sup>3+</sup> PARA APLICAÇÃO EM TERMOMETRIA ÓPTICA .....	84
4.3.1 Matrizes co-dopadas com Ce <sup>3+</sup> :Nd <sup>3+</sup> .....	85
4.3.2 Luminescência em função da temperatura entre 730 nm - 850 nm.....	86
4.3.3 Sensibilidade absoluta e relativa do vidro.....	90
4.3.4 Luminescência em função da temperatura entre 850 nm - 1500 nm .....	91
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	97
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	99
<b>APÊNDICE I – Imagens de MET para confirmação de morfologia das NPs de Ag</b> .....	110
<b>APÊNDICE II – Medidas de repetibilidade para o vidro de aluminossilicato..</b>	111

## 1 INTRODUÇÃO

A temperatura é um parâmetro importante na descrição de fenômenos físicos, químicos e biológicos, sendo sua aferição por novos dispositivos eletrônicos um tópico recorrente nas pesquisas da última década (ZHAO *et al.*, 2020). Isto porque desde a análise da degradação de uma linha de transmissão de energia até a evolução de um câncer são situações passíveis de serem monitoradas pela variação da temperatura (WANG *et al.*, 2015). Desta forma, esta dissertação discute como a técnica de Razão da Intensidade Luminescente (RIL) aplicada em matrizes vítreas dopadas com íons terras-raras pode ser usada como alternativa aos métodos convencionais de termometria.

O fenômeno do acoplamento térmico entre dois níveis eletrônicos próximos é o que baseia a técnica de RIL. Esse fenômeno consiste na mudança relativa da emissão de níveis eletrônicos que possuam diferença de energia entre si em torno de  $200\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Devido à mudança da temperatura, o nível eletrônico de menor energia pode popular o nível eletrônico de maior energia. Então, a variação da razão de intensidade da luminescência de suas emissões pode ser correlacionada com a temperatura (ZHAO *et al.*, 2020). Hu *et al.* (2016) destacam que uma das principais vantagens desse método é a pouca influência que a flutuação na potência de excitação exerce sobre a acurácia das medidas, ao mesmo tempo que sofre pouca interferência de campos eletromagnéticos e não depende da emissividade do objeto em análise (MANZANI *et al.*, 2017).

É notório que boa parte das pesquisas em termometria óptica com matrizes vítreas usam, como dopantes,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (WANG *et al.*, 2015). No íon  $\text{Er}^{3+}$ , o fenômeno de conversão ascendente de energia gera emissões verdes sensíveis a mudança da temperatura, através do acoplamento térmico dos níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  sob excitação laser no infravermelho. Já no  $\text{Nd}^{3+}$ , há três possíveis acoplamentos térmicos entre os níveis  $^4\text{F}_J$  ( $J=3/2, 5/2, 7/2$ ) que geram emissões termicamente acopladas na região do infravermelho próximo. Em ambos os casos, o íon  $\text{Yb}^{3+}$  pode ser usado como sensibilizador para que ocorra excitação eficiente em 980 nm.

Durante os últimos 10 anos, diferentes estratégias têm sido usadas para aumentar a sensibilidade térmica de matrizes vítreas dopadas ou codopadas, com destaque para o controle da concentração dos íons, visando otimizar os processos de transferência de energia (PANDEY *et al.*, 2014). Além disso, estudos comparativos entre vitrocerâmicas e seus vidros percussores também são realizados, com vista a identificar em qual ambiente há uma maior eficiência luminescente (HAO *et al.*, 2019).

Por outro lado, outro caminho usado para aumentar a sensibilidade térmica tem sido através de mudanças composicionais. Guo *et al.* (2019) reporta um aumento da sensibilidade absoluta e das razões termométricas ao elevar a concentração de KF numa vitrocerâmica de oxifluoreto dopada com  $\text{Er}^{3+}$ . Leal *et al.* (2019) destacam que a sensibilidade absoluta também aumentou quando a concentração de  $\text{TiO}_2$  é maior na composição de um vidro telureto codopado com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Já em matrizes cristalinas, Rakov, Guimarães e Maciel (2018) salientam uma melhoria dos parâmetros termométricos para o acoplamento térmico no infravermelho em um pó de silicato de ítrio dopado com  $\text{Er}^{3+}$  com o aumento da concentração de  $\text{Mg}^{2+}$ .

A partir desse breve panorama, a atual dissertação foi estruturada da seguinte forma: inicialmente, na seção 2, discutimos conceitos básicos relacionados a vidros, espectroscopia de íon terras-raras e termometria óptica. Já na seção 3 estão expostos uma breve descrição da síntese e composições das amostras, bem como os métodos usados na caracterização das amostras.

Na seção 4, investigamos como os efeitos plasmônicos das nanopartículas de prata podem contribuir para melhorar os parâmetros termométricos em vidros zinco teluretos dopados com érbio. Bem como analisamos como o aumento da concentração de fluoreto de chumbo aumenta a sensibilidade térmica do vidro tungstênio sódio fosfato codopado com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ . Por fim, discutimos sobre como a mudança de ambiente químico entre vidro e vitrocerâmica de aluminossilicato modifica as emissões no infravermelho do  $\text{Nd}^{3+}$  e afeta a termometria óptica baseada nessas emissões.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade das amostras de vidro telureto codopado com  $\text{Er}^{3+}$  e nanopartículas (NPs) de prata, vidro de tungstênio sódio fosfato codopado com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , vitrocerâmica de aluminossilicato e seu vidro precursor codopadas com  $\text{Nd}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  como sensores térmicos através da técnica de razão de luminescência de níveis termicamente acoplados.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a luminescência dos íons terras-raras nas matrizes vítreas com relação a absorção óptica, espectros de emissão e tempo de vida;
- Avaliar a influência das NPs de prata nos parâmetros termométricos no vidro telureto codopado com  $\text{Er}^{3+}$ ;

- Estudar como o aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  no vidro de tungstênio sódio fosfato codopado com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  afeta os parâmetros termométricos;
- Comparar as diferentes sensibilidades térmicas alcançadas pela vitrocerâmica de aluminossilicato codopado com  $\text{Nd}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  e seu vidro precursor.



## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de dispositivos para sensoriamento da temperatura é um tópico recorrente em diferentes pesquisas, isto porque um sensor térmico é um material que altera alguma propriedade física, ou óptica, em função da temperatura permitindo sua aferição (BRITTES; MILLÁN; CARLOS, 2016). Então, o desenvolvimento de novos materiais cujas propriedades respondam mais rápido a variações de temperatura pode aumentar de forma significativa a sensibilidade térmica.

Convencionalmente, o uso de termômetros de contato tem se destacado no âmbito industrial e tecnológico. Esta tipologia se baseia principalmente em mudanças nas propriedades elétricas do material para aferir a temperatura, sendo, portanto, suscetíveis a forte influência de campos eletromagnéticos (WANG *et al.*, 2015).

Por outro lado, a captação das emissões no infravermelho próximo superou esta limitação com a criação de termometria de não-contato por meio de pirômetros, termômetros no infravermelho e termografia infravermelha. Neste último caso, há uma forte dependência com a emissividade do corpo. Isto se torna um problema para corpos com baixa emissividade, que é comum em temperaturas muito baixas (ZHAO *et al.*, 2020).

Como resposta as limitações supracitadas, nos últimos anos foram desenvolvidos materiais luminescentes capazes de relacionar a variação de parâmetros ópticos a temperatura. São estes os sensores ópticos de temperatura baseados em diferentes matrizes dopadas com íons terras-raras (RAI, 2007). As vantagens desse tipo de sensores térmicos sobre os demais estão na alta resolução espacial, aquisição de dados em tempo real, baixo custo para produção, além da tolerância a campos eletromagnéticos e ambientes corrosivos (CHENG *et al.*, 2018).

Em termometria óptica, o tempo de vida de um estado excitado, o alargamento de banda da emissão, a intensidade da emissão, as razões entre emissões são métricas ópticas possíveis de serem usadas para a calibração de um sensor óptico aplicado em termometria (BRITTES; MILLÁN; CARLOS, 2016).

Como o enfoque desta seção é a aplicação de matrizes vítreas dopadas com íons terras-raras em termometria óptica, então o passo inicial é a definição do estado vítreo. Posteriormente, serão apresentados conceitos relacionado à espectroscopia dos íons terras-raras e sua aplicação em termometria óptica. Nesta seção, também serão brevemente discutidos tópicos como transferência de energia e conversão ascendente de energia.

## 2.2 VIDRO: DEFINIÇÕES E CONCEITOS.

Um dos principais hospedeiros para termometria óptica dopados com íons terras-raras têm sido os vidros por apresentarem boa transparência na região visível, além de elevada estabilidade química e física (ZHAO *et al.*, 2020). Historicamente, o esforço para conceituar o estado vítreo foi significativo durante a década de 1990. Zarzycki (1991) classificou o vidro como um sólido não-cristalino que exibe transição vítrea.

Anos mais tarde, Gupta (1996) pautou que um sólido amorfo não apresenta relaxação estrutural, isto o faz não possuir uma transição vítrea. Desta forma, definiu-se que os sólidos não-cristalinos se subdividem em vidros e sólidos amorfos. Portanto, o vidro, além de não apresentar uma organização tridimensional das cadeias em longo alcance, é caracterizado pelo fenômeno de transição vítrea.

Quanto à categoria de materiais que podem formar vidro, Shelby (2020) inclui materiais orgânicos e metais, além dos materiais inorgânicos, independente da técnica utilizada na síntese. Para este autor, o fator determinante para a classificação como vidro é a exibição da transição vítrea.

### 2.2.1 Transição vítrea

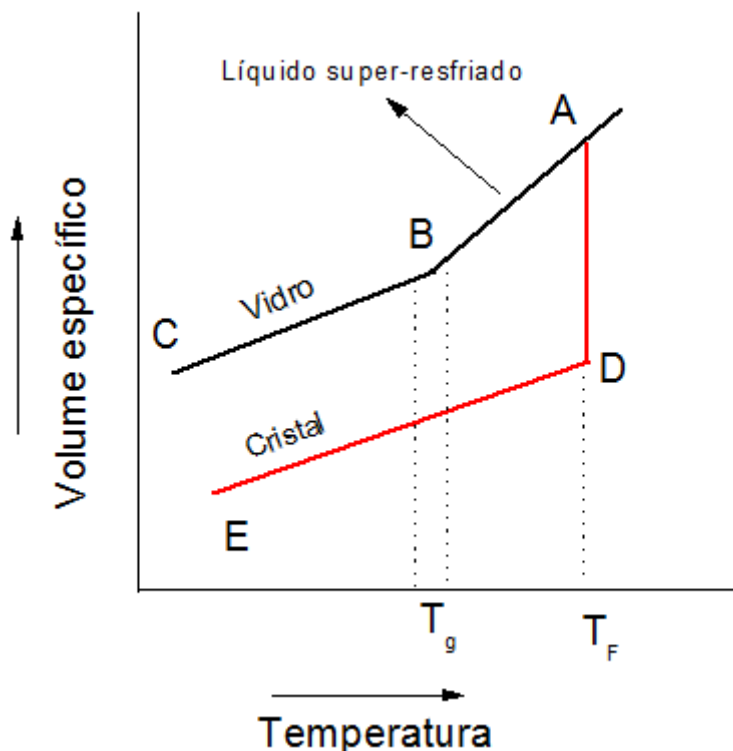
Como visto acima, o fenômeno de transição vítrea é de suma importância para a definição do estado vítreo. Para explicar tal fenômeno, vejamos a Figura 1. No ponto A, tem-se um líquido estável. Suponha um resfriamento lento, representado pela curva vermelha. Nesse caso, ocorre uma redução considerável do volume devido à organização das cadeias, conforme trecho A-D. Na temperatura de cristalização, haverá a nucleação de cristais, que estarão completamente formados no ponto E.

Agora, suponha uma taxa de resfriamento rápida representado pela curva preta. Ao traçar a trajetória do ponto A ao B, vê-se a formação de um líquido super-resfriado, abaixo de sua temperatura de fusão ( $T_F$ ). Este líquido possui elevada energia interna e é tido como um estado metaestável (SHELBY, 2020). Ao resfriá-lo mais ainda, esse líquido super-resfriado reduz a capacidade de organização das cadeias, tendo em vista o aumento significativo da sua viscosidade acompanhado de uma pequena redução do volume.

Ao invés de uma brusca descontinuidade, como no caso da cristalização, a transição vítrea se apresenta como uma faixa de temperatura onde há uma mudança de inclinação da reta,

conforme ilustrado na Figura 1. A transição vítrea ( $T_g$ ) é uma transição termodinâmica de segunda ordem, caracterizada pela mudança nas propriedades termodinâmicas da amostra, como a sua capacidade calorífica, viscosidade, volume e, notoriamente, marcada pela limitação a movimentação das cadeias (VARSHNEYA, 2013).

Figura 1 – Representação da transição vítrea. Em vermelho (A-D-E), o trajeto para a formação de cristais. Em preto (A-B-C), o trajeto para formação do estado vítreo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

### 2.2.2 Estrutura química

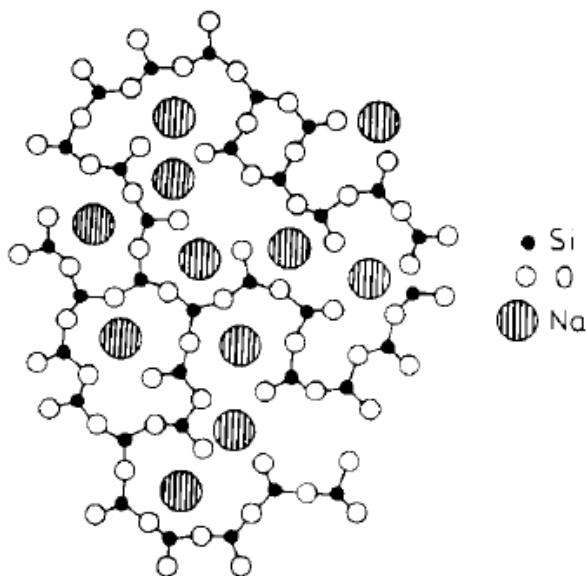
Com relação a formação da estrutura química vítrea, analisemos como exemplo a estrutura de um vidro sódio silicato. A sua estrutura química se baseia em tetraedros de silício  $[(SiO_4)^{-4}]$  que se unem pelo vértice formando uma estrutura tridimensional desordenada a longo alcance, conforme Figura 2. Nesse caso, os tetraedros de silício são classificados como formadores de rede, conectados entre si por ligação covalente através de oxigênios ponteantes.

O cátion ( $Na^+$ ) não participa da rede vítrea, porém quebra a conexão da rede e forma oxigênios não-ponteantes através de interação iônica. Na prática, isto possibilita uma diminuição na temperatura de fusão do vidro devido à redução da conexão das cadeias, sendo acompa-

nhada de uma redução da viscosidade (JHA, 2016; SHELBY, 2020). Os óxidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos que cumprem essa função são ditos modificadores de rede. Por outro lado, há outra classe de óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{PbO}$ , que podem participar efetivamente da formação da rede vítrea, embora sozinhos não sejam capazes de formar vidros, sendo chamados de agentes intermediários.

Nesta dissertação, além do estudo de vidros silicatos em termometria óptica, estudamos também vidros fosfatos e teluretos. Diferente dos vidros formados a partir dos tetraedros de sílica, a base dos vidros fosfatos são tetraedros de fosfatos  $(\text{PO}_4)^{-3}$ , em que o fósforo se liga a quatro oxigênios, sendo um deles com ligação terminal, conforme Figura 3. Desta forma, ao invés de uma continuação da cadeia por este vértice, tem-se apenas a estrutura ligada pelos três oxigênios restantes, gerando uma estrutura menos rígida se comparada aos silicatos (VARSHNEYA, 2013). Isto explica porque os vidros fosfatos apresentam menores temperaturas de transição vítrea e fusão do que os vidros silicatos.

Figura 2 – Estrutura de um vidro sódio silicato. Um dos oxigênios está fora do plano de representação.



Fonte: Varshneya [10].

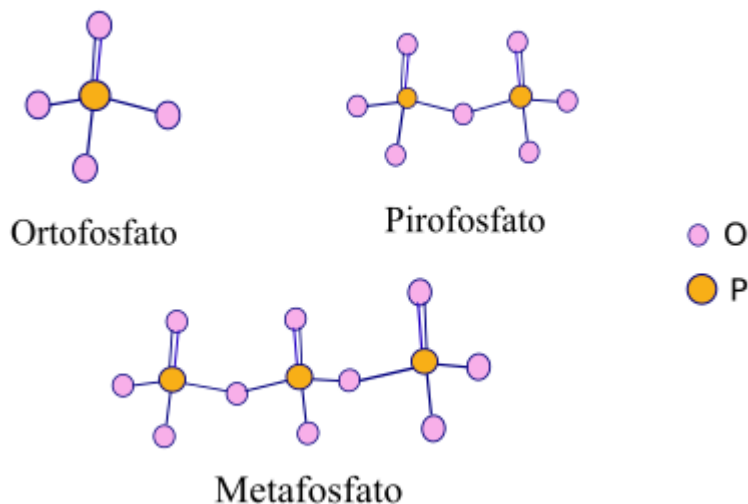
Estruturalmente, os tetraedros de fosfatos são classificados pela quantidade de ligações P-O-P que possuem um oxigênio ponte entre dois tetraedros (JHA, 2016). Os ortofosfatos  $[(\text{PO}_4)^{-3}]$  não possuem nenhuma ligação em ponte P-O-P, enquanto o pirofosfato  $[(\text{P}_2\text{O}_7)^{-4}]$  e metafosfato  $[(\text{P}_3\text{O}_{10})^{-5}]$  possuem uma e duas ligações terminais com oxigênio ponte, respectivamente, sendo representados na Figura 3. Por fim, quando todos os tetraedros estão ligados

entre si, ou seja, há três ligações terminais P-O-P para o tetraedro, tem-se a formação de ultrafosfatos. Embora o metafosfato esteja representado por cadeia linear, ressaltamos que há também formas isomorfas na forma de anéis desses compostos.

Uma das limitações dos vidros fosfatos é a alta higroscopia, limitando sua aplicação em ambientes úmidos. Este é um problema parcialmente resolvido ao adicionar óxidos de metais alcalinos, alcalinos-terrosos e de transição. Ao inseri-los, a estrutura vítrea passará a ter menos ligações em ponte P-O-P, reduzindo sua polimerização, o que implica na redução do caráter higroscópico do vidro, assim como em um aumento da sua rigidez (BRAZ, 2014).

Além disso, ressaltamos que diferentes sistemas vítreos fosfatos têm sido estudados visando aprimorar as propriedades físicas e ópticas dos fosfatos. Particularmente, a adição de íons como chumbo ocasionam um aumento no índice de refração quando adicionados nos vidros, pois possuem alta polarizabilidade. Em vidros fosfatos isto contribui para aprimorar a transmissão no ultravioleta e favorecer os fenômenos de conversão ascendente de energia (MANZANI, 2011).

Figura 3– Representação esquemática dos grupos ortofosfato, pirofosfato e metafosfato.



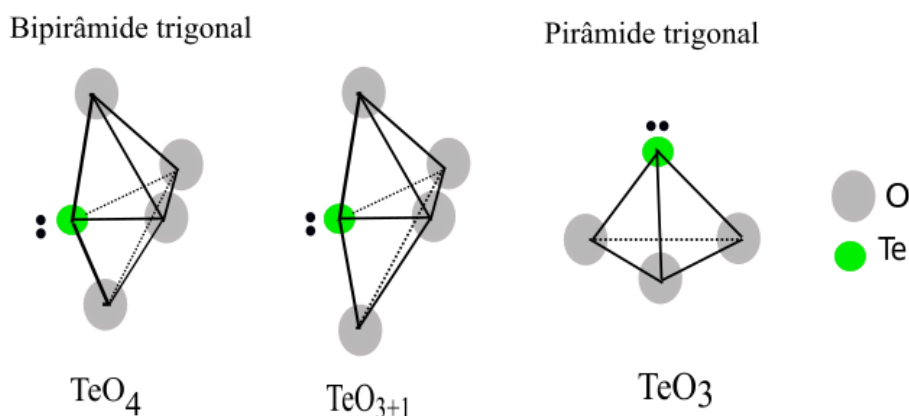
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Já os vidros teluretos possuem elevados índices de refração, além de apresentarem considerável não linearidade de terceira ordem, o que facilita a ocorrência de fenômenos não-lineares e possibilita seu uso na construção de dispositivos fotônicos (DOUSTI; AMJAD, 2018). Sua constituição é baseada em estruturas bipiramidais trigonais de  $\text{TeO}_4$ , sendo posteriormente transformadas em pirâmide trigonal ( $\text{TeO}_3$ ) com a adição de modificadores de rede que rompem

a estrutura bipiramidal e reduzem a coordenação do Te para 3 (EL-MALLAWANY, 2018). Essa transformação ocorre progressivamente, à medida que a distância entre o telúrio e um dos oxigênios aumenta ( $\text{TeO}_{3+1}$ ), fazendo que a interação entre eles seja atenuada (KOZHUKHAROV *et al.*, 1986). Estes grupos estão representados na Figura 4.

Adicionalmente, os vidros teluretos permitem uma boa dispersão dos íons  $\text{TR}^{3+}$  pois possuem uma rede vítrea mais aberta, bem como ligações mais fracas, se comparado a vidros silicatos, por exemplo (EL-MALLAWANY, 2018). Essa boa dispersão contribui para um maior limite de solubilidade dos íons terras-raras, o que facilita a síntese de sistemas vítreos teluretos codopados com diferentes íons terras-raras.

Figura 4 – Representação esquemática dos grupos formados pelo óxido de telúrio.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

### 2.3 ÍONS TERRAS-RARAS

Os elementos terras-raras podem ser definidos como o conjunto de elementos compreendidos entre o lantânio ( $Z=57$ ) e o lutécio ( $Z=71$ ), incluindo ainda o escândio e o ítrio (LUO; HUANG, 2020). A expressão “terras raras” remete ao início da exploração desses elementos que eram encontrados na sua forma de óxido, por isso foram associados às terras. Já o termo “rara” é referente a dificuldade em separar os óxidos de terras-raras devido à similaridade do seu comportamento químico no estado trivalente (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Em parte, essa similaridade se deve a contração lantanídea. Do cério ao lutécio, a camada  $4f^n$  é incompleta. Nessa camada, o efeito da blindagem dos elétrons é ineficiente, fazendo com que o aumento do número atômico ocasione uma elevação na carga nuclear efetiva e, por consequência, a redução do raio atômico e iônico (WALSH, 2006). Isto faz com que seus raios

iônicos no estado de oxidação 3+ não sejam tão diferentes entre si, o que implica na facilidade de substituição entre diferentes TR<sup>3+</sup> em uma mesma estrutura cristalina, bem como semelhanças nas suas propriedades físicas e químicas.

O neodímio, o érbio e o itérbio são exemplos de elementos terras-raras, constando na Tabela 1 suas configurações eletrônicas neutras. Quando assume o caráter iônico, note que a configuração eletrônica dos íons terras raras (TR<sup>3+</sup>) passa a depender apenas da camada 4f<sup>n</sup>.

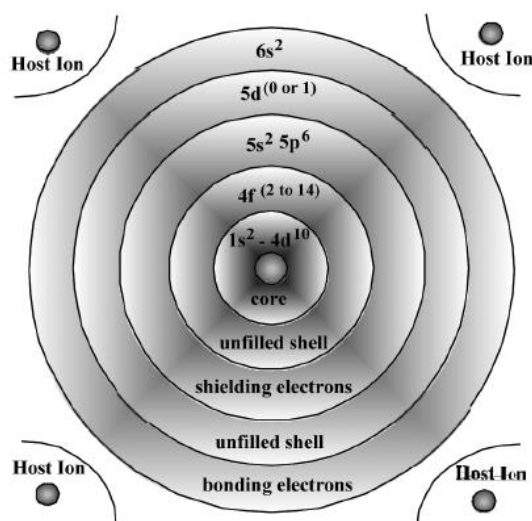
Tabela 1 – Distribuição eletrônica do Er, Nd e Yb.

Elemento	Distribuição eletrônica	TR <sup>3+</sup>
Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
Er	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>
Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Através da Figura 5, é possível averiguar que os orbitais mais externos 5s e 5p protegem os elétrons da camada incompleta 4f<sup>n</sup>, fazendo com que os íons TR<sup>3+</sup> não sintam de forma considerável o campo ligante do hospedeiro (ZHAO *et al.*, 2020). Isto propicia nos íons terras-raras trivalentes uma propriedade muito peculiar: um mesmo íon TR<sup>3+</sup> dopado em diferentes matrizes possui emissões radiativas na mesma região do espectro luminoso (JHA, 2016).

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura atômica dos íons trivalentes de terras raras.



Fonte: Walsh (2006).

Essas emissões radiativas vão do infravermelho ao ultravioleta, sendo resultado das transições eletrônicas entre os subníveis eletrônicos no orbital  $4f^n$  (WANG *et al.*, 2015). As interações colombianas dos elétrons nos orbitais  $4f^n$ , bem como a interação spin-órbita, são os principais responsáveis por produzir esses subníveis de energia nos  $TR^{3+}$ , como veremos no tópico a seguir.

Além disso, o tempo de vida de um estado excitado é inversamente proporcional a probabilidade da transição radiativa. Devido à restrição de paridade pela regra de Laporte, as transições  $4f-4f$  nos  $TR^{3+}$  possuem baixa probabilidade de transição, consequentemente gerando tempos de vida da ordem de até microssegundos (LUO; HUANG, 2020). Em suma, essas características espectroscópicas fazem com que os íons  $TR^{3+}$  sejam utilizados para a criação de dispositivos fotônicos.

### 2.3.1 Transições $4f-4f$ : um breve histórico

Afinal, por que essas transições  $4f-4f$  são possíveis? O percurso histórico para responder essa pergunta se inicia na década de 30. Em 1937, Van Vleck (1937) propôs três possibilidades para explicar a ocorrência das transições  $4f-4f$  nos íons terras raras, são elas: dipolo magnético, dipolo elétrico forçado e quadrupolo elétrico. Enquanto que para o íon livre, as suposições de quadrupolo elétrico e dipolo magnético não tem restrição, para o dipolo elétrico forçado há uma relação intrínseca com a posição do centro de simetria do  $TR^{3+}$  para que a transição ocorra (VLECK, 1937).

A comprovação das hipóteses levantadas por Van Vleck (1937) foi feita posteriormente por Broer, Gorter e Hoogschagen (1945). Eles verificaram que o quadrupolo elétrico não tem probabilidade suficiente para produzir as intensidades identificadas. Já o dipolo magnético pode contribuir apenas para algumas transições. Ou seja, o dipolo elétrico seria a principal causa para as transições nos  $TR^{3+}$ . Nesse contexto, a regra de Laporte restringe as transições eletrônicas por dipolo elétrico, de uma mesma configuração eletrônica, apenas entre estados com paridades distintas (JHA, 2016).

Porém, essa regra pode ser relaxada ao passo que o campo cristalino ao redor do  $TR^{3+}$  não possua centro de inversão, permitindo que ocorra a mistura de estados com paridades opostas (JUDD, 1962; OFELT, 1962). Simultaneamente, Judd (1962) e Ofelt (1962) demonstraram que o termo ímpar do campo cristalino pode ser tratado como uma perturbação que mistura a



paridade dos estados e essas transições passam a ser permitidas por meio de dipolo elétrico forçado.

Após essas considerações, a força do oscilador para uma transição 4f-4f foi descrita como a soma da força de oscilador para uma transição dipolo elétrico forçado e dipolo magnético (WALSH, 2006). Judd (1962) e Ofelt (1962) descreveram a linha de força do oscilador para uma transição de dipolo elétrico em função dos parâmetros fenomenológicos de intensidade  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2,4,6$ ), conforme equação 1.

$$S_{de} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \Psi_J \| U^\lambda \| \Psi'_{J'} \rangle|^2 \quad (1)$$

Na equação 1, J é o momento angular total do estado fundamental, J' é o momento angular total do estado excitado,  $U^\lambda$  são os operadores tensoriais unitários e  $(\Psi_J \| U^\lambda \| \Psi'_{J'})^2$  são os elementos de matriz reduzidos da transição. Desta forma, o cálculo da frequência de oscilação para uma transição via dipolo elétrico forçado é:

$$P_{de} = \frac{8\pi^2 m_e c v}{3h(2J + 1)e^2} \chi_{ed} S_{de} \quad (2)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron,  $e$  é a carga do elétron e  $h$  é a constante de Planck.  $\chi_{ed}$  é o fator de correção de Lorenz, dado por:

$$\chi_{ed} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \quad (3)$$

onde  $n$  é o índice de refração.

A linha de força para uma transição via dipolo magnético é dada por:

$$S_{dm} = \frac{e^2}{4m_e^2 c^2} |\langle \Psi_J \| L + 2S \| \Psi'_{J'} \rangle|^2 \quad (4)$$

Então, a frequência para uma transição via dipolo magnético é:

$$P_{dm} = \frac{8\pi^2 m_e \nu}{3h(2J+1)e^2} nS_{dm} \quad (5)$$

Portanto, a frequência de oscilador total da transição é dada pela soma das equações 2 e 5, obtendo-se:

$$P_{cat} = \frac{8\pi^2 m_e \nu}{3h(2J+1)e^2} (\chi_{ed} S_{de} + nS_{dm}) \quad (6)$$

Desta forma, os parâmetros  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2,4$  e  $6$ ) influenciam diretamente nas emissões e tem sido usados para caracterizar o ambiente químico dos  $TR^{3+}$ . Segundo Jorgensen e Resfield (1983), quanto maior a assimetria ao redor do íon terra rara e maior a covalência da ligação, maior o valor de  $\Omega_2$ . Além disso, quanto maior a assimetria/covalência em torno do íon terra-rara, maior a intensidade das emissões hipersensíveis (REDDY; VIJAYA; RAJU, 2013).

Já o parâmetro  $\Omega_4$  está mais relacionado a quantidade de elétrons em torno do íon terra rara (COSTA, 2014). O parâmetro  $\Omega_6$  demonstrou uma forte correlação com a basicidade do vidro, sendo menor quanto maior for a basicidade (TANABE *et al.*, 1992). Além disso, o parâmetro  $\Omega_6$  está diretamente relacionado ao grau de rigidez do hospedeiro (JORGENSEN; RESFIELD, 1983).

Deste modo, o design e a aplicação de matrizes vítreas para aplicações tecnológicas são fortemente influenciados pelo ambiente químico do  $TR^{3+}$ . Por exemplo, o aumento da concentração de  $Al_2O_3$  numa composição de vidro teluretoborato dopado com  $Eu^{3+}$  causa um aumento da assimetria em torno do európio, o que resulta em um aumento na seção de choque de emissão e na razão de ramificação na emissão vermelha (613 nm), possibilitando a sua aplicação na construção de LEDs ou lasers de estado sólido (PRAVINRAJ; VIJAYAKUMAR; MARIMUTHU, 2017). Ressalta-se que os parâmetros de Judd-Ofelt só vieram de fato a ser estimados após a contribuição de Carnall *et al.* (1978) aos estudos espectroscópicos dos íons  $TR^{3+}$  com o cálculo da matriz de tensores para diferentes íons terras-raras em um cristal de  $LaF_3$ .

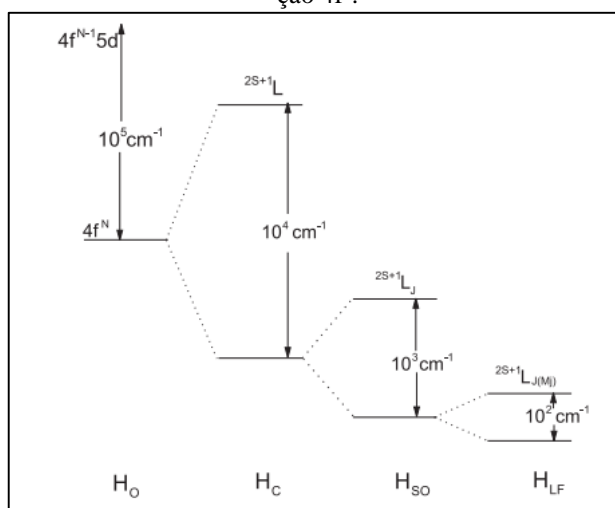
### 2.3.2 Diagrama de energia dos íons $TR^{3+}$

Os níveis de energia dos  $TR^{3+}$  podem ser descritos pelo momento angular orbital (L), momento angular do Spin (S) e o momento angular total (J). As principais interações que causam o desdobramento das linhas espectrais do nível 4f estão descritas na Figura 6. A interação

coulombiana dos elétrons na camada 4f ( $H_C$ ) gera uma divisão da ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  baseado na multiplicidade do Spin ( $2S+1$ ) do nível  $4f^n$  (LUO; HUANG, 2020).

Já o acoplamento spin-órbita ( $H_{SO}$ ) irá gerar subníveis de energia para cada valor de  $^{2S+1}L$  de acordo com o momento angular total  $J$  ( $J=L+S$ ), que por sua vez são separados em torno de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Posteriormente, a interação com o campo ligante da matriz hospedeira ( $H_{LF}$ ) irá gerar uma pequena perturbação nos níveis de energia da ordem de  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  para cada nível  $^{2S+1}L_J$ . Dessa forma, os termos  $H_C$ ,  $H_{SO}$  e o  $H_{LF}$  são os principais responsáveis pelos níveis discretos de energia que dão origem as transições 4f-4f vistas nos íons terras raras (MALTA; CARLOS, 2003).

Figura 6 – Representação esquemática da magnitude dos efeitos interatômicos e do campo ligante na configuração  $4f^n$ .



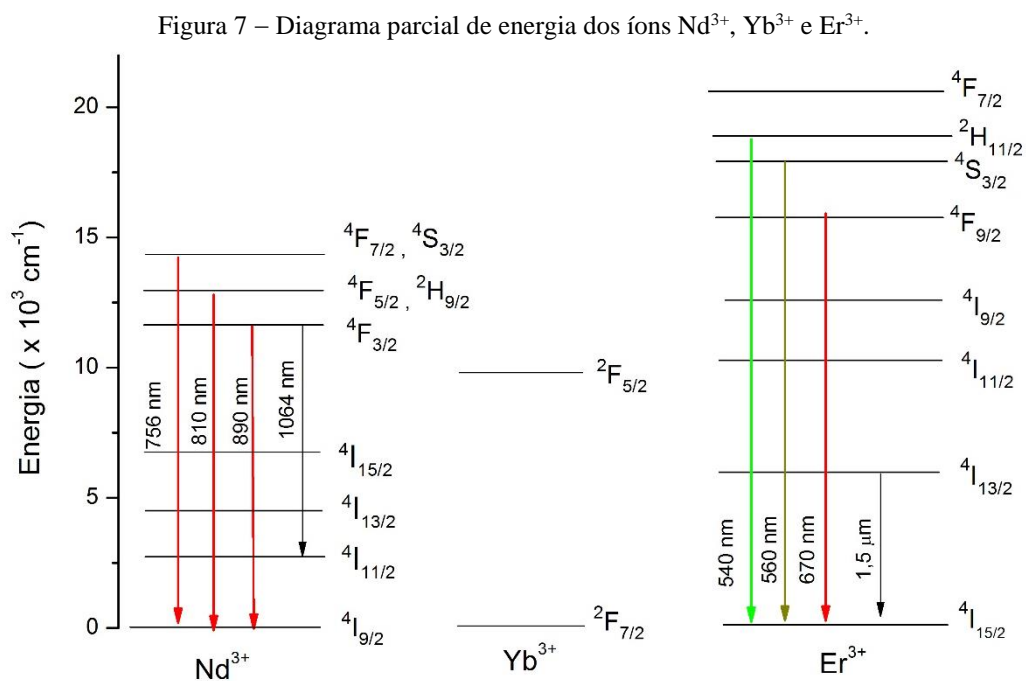
Fonte: Malta e Carlos (2003).

Dieke e Crosswhite (1963) conseguiram descrever as transições 4f-4f nos íons terras raras dopadas num cristal de  $\text{LaCl}_3$  a partir dessas interações, mostrando a imensa variação de níveis energéticos nesses íons. Portanto, a diversidade de emissões verificadas nos íons terras-raras é resultado das transições entre os subníveis  $^{2S+1}L_J$  da configuração eletrônica do orbital  $4f^n$ , vide Figura 7.

Dentre todos, o itérbio apresenta estrutura eletrônica sem muitas divisões, constando apenas o nível superior  $^2F_{5/2}$  e o inferior  $^2F_{7/2}$ , separados por aproximadamente  $10000 \text{ cm}^{-1}$ . Ao ser excitado em torno de 980 nm, o itérbio apresenta tempos de vida na ordem de microssegundos, por isso tem sido usado como sensibilizador em sistemas com  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , aumentando a emissão destes últimos por transferência de energia (WANG *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2020).

O diagrama de energia do érbio está descrito na Figura 7. Dentre as suas emissões, uma das principais tem sido a emissão em 1,5  $\mu\text{m}$  ( $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), devido sua aplicabilidade em sistemas de telecomunicação (PRADEESH *et al.*, 2008). Já as transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (540 nm),  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (560 nm) e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (670 nm) são as emissões no espectro visível usadas para a construção de lasers do estado sólido, LEDs e células solares (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Por outro lado, o íon  $\text{Nd}^{3+}$  apresenta as transições  $^4\text{F}_J \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  ( $J=7/2, 5/2, 3/2$ ) que se localizam na primeira janela biológica, propulsionando uma gama de aplicações em biomedicina como biosensores (DRAMICANIN, 2018). Sua principal aplicação tecnológica tem sido no desenvolvimento de lasers do estado sólido, principalmente em cristais YAG, devido ao tempo de vida elevado, além da elevada razão de ramificação da emissão em torno de 1,06  $\mu\text{m}$  ( $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ) (WANG *et al.*, 2015; JHA, 2016)



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

## 2.4 EMISSÃO RADIATIVA E PROCESSOS NÃO-RADIATIVOS

A emissão de fótons é o fenômeno que ocorre quando uma espécie excitada dissipa a energia disponível na forma de radiação luminosa. Porém, nem sempre o mecanismo radiativo será o mais eficiente para dissipar a energia (LUO; HUANG, 2020). Competem com ele outros mecanismos ditos não-radiativos que são caracterizados pela perda de energia sem emissão de

luz (CAMPBELL; SURATWALA, 2000). Segundo Santos (2006), nos mecanismos não-radiativos participam vibrações de rede da matriz ditas fônons, que podem ser absorvidos para o íon alcançar um estado excitado, ou emitidos para dissipar a energia excedente e chegar um estado de menor energia, como veremos adiante.

#### 2.4.1 Mecanismo radiativo e não-radiativo

Segundo Luo e Huang (2020), a probabilidade de emissão espontânea pode ser descrita para uma transição  $i$  e  $j$  através do coeficiente de Einstein dado por:

$$A_{ij} = \frac{8\pi c n^2 g_j}{\lambda_{ij}^4 g_i} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

onde  $c$ ,  $n$ ,  $\lambda$ ,  $g$  e  $\alpha$ , são, respectivamente, a velocidade da luz, o índice de refração, o comprimento de onda da transição  $i$  e  $j$ , a degenerescência dos níveis e o coeficiente de absorção. Considerando um estado metaestável, o inverso do seu tempo de vida radiativo ( $\tau_R$ ) é a soma de todas as transições possíveis a partir dele, conforme a seguinte equação:

$$W_R = \frac{1}{\tau_R} = \sum A_{ij} \quad (8)$$

onde  $W_R$  significa a taxa de emissão espontânea. Portanto, a definição do tempo de vida de um estado excitado é diretamente proporcional as taxas radiativas e não-radiativas envolvidas nas transições, dada pela seguinte equação:

$$\frac{1}{\tau} = W_R + W_{nr} \quad (9)$$

onde  $\tau$ ,  $W_R$  e  $W_{nr}$  são, respectivamente, o tempo de vida do estado excitado, a taxa radiativa e a taxa de processos não-radiativos. Logo, uma redução no tempo de vida pode ser relacionada tanto ao aumento na taxa radiativa, como a um aumento na probabilidade dos processos não-radiativos. Porém, os efeitos sobre a intensidade de emissão são diferentes, enquanto no primeiro caso se espera um aumento na intensidade da emissão, no segundo caso ocorre uma redução dessa intensidade.

Por outro lado, a temperatura influencia na desativação dos estados excitados por meio da emissão de vibrações na matriz. Nesse caso, ao invés de emissão radiativa, a transição se dá com a participação dos modos vibracionais da rede denominados de fônons. Nesse caso, a probabilidade de relaxação por multifônons ( $W_{mf}$ ) na matriz se relaciona com a temperatura através da lei do gap, em que os fônons seguem a distribuição de Bose-Einstein:

$$W_{mf} = W_0 \left[ \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right)}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1} \right]^{\frac{\Delta E}{h\nu}} \quad (10)$$

onde  $W_0$  é o parâmetro não-radiativo a temperatura 0 K,  $\frac{\Delta E}{h\nu}$  é o número de fônons necessários para suprir a diferença de energia,  $K_B$  é constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $h\nu$  é a energia de fônons dominante na rede (DRAMICANIN, 2018). De forma geral, quanto maior a diferença de energia entre os níveis, mais fônons são necessários para que ocorra esse mecanismo (DOUSTI; AMJAD, 2018). Por isso, a desativação por relaxação de multifônons que necessitem mais do que sete fônons da matriz são considerados muito improváveis (JHA, 2016). Observe que a equação 10 não inclui a concentração do íon opticamente ativo, logo esse processo é independente desse fator.

Portanto, quanto maior for a energia de fônons no vidro, maior a probabilidade de os processos não-radiativos serem beneficiados quando a temperatura se eleva. Salientamos que há uma ampla variação nos valores de energia de fônons entre os vidros, por exemplo os vidros boratos possuem  $h\nu = 1400 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto os vidros teluretos possuem uma energia de fônons de  $700 \text{ cm}^{-1}$  (EL-MALLAWANY, 2018).

Adicionalmente, através da equação 7, é possível notar que as probabilidades de transições radiativas são beneficiadas com o aumento da absorção em dada região do espectro. Porém, o aumento da temperatura causa uma redução nas absorções ópticas, ora deslocando para maiores comprimentos de onda, ora alargando a transição de absorção (RAI, 2007). Esse efeito deve ser levado em consideração na elaboração do sensor óptico, já que as intensidades das transições usadas como referência não podem sofrer um deslocamento a ponto de se sobreporem.

## 2.4.2 Transferência de energia

A discussão sobre os processos de transferência de energia também é de suma importância mediante seu efeito sobre a taxa de ocupação, ou desocupação, dos níveis emissores estudados. Como veremos adiante, este tópico tem sido o foco de muitos trabalhos em termometria óptica, uma vez que dependendo da transferência de energia entre os  $\text{TR}^{3+}$  haverá o aumento, ou a redução, da sensibilidade térmica em sistemas codopados.

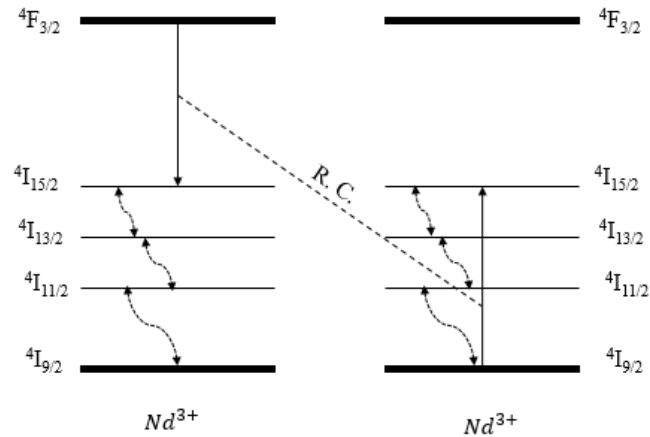
A transferência de energia entre íons pode ser radiativa ou não-radiativa. No primeiro caso, suponha que um íon A emita (doador) numa região onde o íon B absorva (aceitador), então é possível que seja transferida energia entre os níveis ressonantes através de radiação eletromagnética (LUO; HUANG, 2020). Enquanto isso, na transferência não-radiativa, ao invés de emissão, ocorre a transferência de energia por interação eletromagnética de caráter multipolar, quer seja dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo ou quadrupolo-quadrupolo (SOUZA; SIGOLI, 2012).

O estudo das interações não-radiativas são foco do modelo de Förster-Dexter que demonstram que as probabilidades dessas transferências variam inversamente com o quadrado da distância entre os íons ( $R^2$ ) (SOUZA; SIGOLI, 2012). Ou seja, ao aumentar a concentração de íons doadores ou ativadores, aumenta-se a possibilidade de eles transferirem energia entre si. Quando essa transferência é total, é descrita como um processo de migração de energia que ocorre por transferência não-radiativa (SANTOS, 2009).

O mecanismo de migração de energia por si só não causa uma supressão da luminescência, porém se torna um problema à medida que essa energia é transferida até chegar em defeitos ou impurezas contidas na matriz (EL-MALLAWANNY, 2018). Por isso, os estados emissores podem sofrer uma supressão da luminescência com o aumento da concentração do íon ativador ou do íon sensibilizador, chamado supressão de luminescência por concentração.

Outra possibilidade de transferência não-radiativa é apenas uma transferência parcial de energia entre os íons ativadores, sendo que ambos alcançarão um estado excitado metaestável do qual poderão decair por meio de relaxação multifônon. Esse processo é dito relaxação cruzada e está ilustrado na Figura 8 através da interação entre dois íons  $\text{Nd}^{3+}$ .

Figura 8 – Relaxação cruzada entre íons Nd<sup>3+</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

No caso do érbio, o aumento da concentração reduz a população dos níveis <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> e <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> e favorece a emissão vermelha relacionada a transição <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (PISARSKI *et al.*, 2016). Outro fator que tem sido observado é a reabsorção com o aumento da concentração do érbio. Isto ocorre devido a uma sobreposição entre seu espectro de emissão e excitação em torno de 550 nm (<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>), possibilitando que parte da emissão de íons érbio excitados seja reabsorvida por íons na sua vizinhança (LEÓN-LUIS *et al.*, 2013).

Além disso, a transferência de energia para os grupos hidroxilas em matrizes vítreas é um dos fatores intervenientes que podem contribuir no aumento das taxas não-radiativas, já que parte da energia pode ser transferida para os modos vibracionais da hidroxila (CAMPBELL; SURATWALLA, 2000).

## 2.5 MECANISMOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

As emissões no espectro visível gerada pelos TR<sup>3+</sup> são usadas na construção de sensores térmicos e são diretamente relacionadas com a fonte de excitação. No atual estudo, o foco dos Capítulos 4 e 5 é a conversão ascendente de energia (CAE) aplicada a termometria óptica. Esse processo é caracterizado como não-linear, tornando possível a absorção sucessiva de fótons, que pode ocorrer com a participação de estados metaestáveis, seguido pela emissão de um fóton de comprimento de onda menor do que o absorvido (AUZEL, 2004). Ou seja, íons de uma matriz vítrea absorvem um feixe de excitação na região do infravermelho próximo, emitindo, posteriormente, na região do visível ao ultravioleta. A relação entre a potência de excitação e a intensidade da emissão é dada pela seguinte lei de potência:



$$I_{emi} \propto I_{exc}^n \quad (11)$$

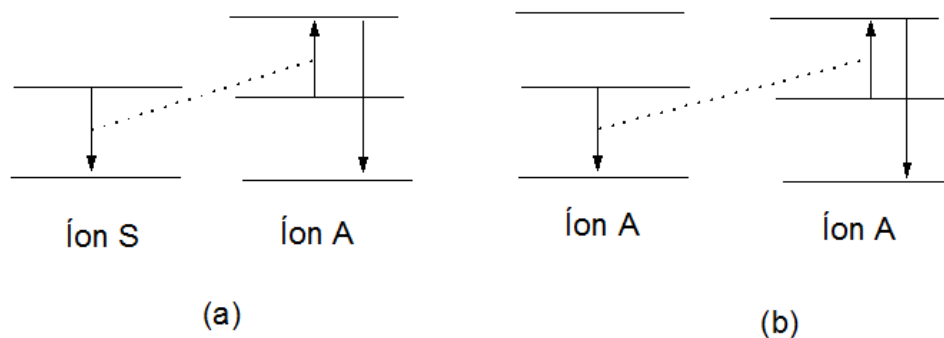
onde  $I_{emi}$  é a intensidade da emissão,  $I_{exc}$  é a intensidade do laser e  $n$  é a quantidade de fótons que participam da transição.

Então, ao fazer o gráfico do logarítmico da intensidade da emissão pelo logaritmo da intensidade de excitação se obtém uma reta, onde a sua inclinação é o valor  $n$ . Dentre os mecanismos mais eficientes, e que serão usados nos próximos capítulos para explicar os espectros de emissão, estão a CAE por adição de fótons (eficiência= $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/W) e absorção de estado excitado (eficiência =  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/W) (AUZEL, 2004; SUIJVER, 2007).

### 2.5.1 CAE por Adição de fótons

A adição de fótons pode acontecer quando um íon sensibilizador S transfere energia para o íon ativador A, fazendo com que este último alcance níveis de energia superiores, onde emitirá num comprimento de onda menor, vide Figura 9 (a). Neste caso, ambos devem possuir níveis ressonantes de energia. Suijver (2007) destaca que a adição de fótons também é possível entre íons ativadores, conforme Figura 9 (b).

Figura 9 – CAE por adição de fótons através de transferência de energia. (a) Usando um sensibilizador e (b) Entre íons ativadores.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

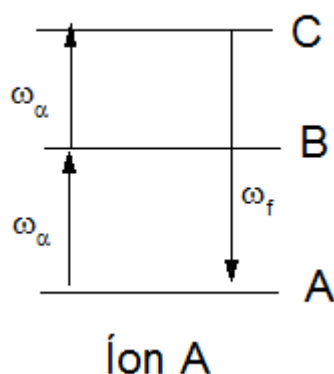
Numerosos trabalhos utilizam o itérbio como sensibilizador e o érbio como ativador, tendo em vista que o primeiro possui uma larga seção de choque de absorção em 980 nm e tem

níveis ressonantes com o érbio, possibilitando a transferência de energia [2,3]. É possível utilizar mais de um íon nesse mecanismo. C. Li *et al.* (2008) verificou que, em um vidro borossilicato dopado com  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Yb}^{3+}$ , as emissões do neodímio em torno de 813 nm e 887 nm são amplificadas pelas transferências de energia entre os íons, possibilitando um aumento da sensibilidade térmica. Dey, Pandey e Rai (2014) também reportam uma melhoria na razão de fluorescência dos níveis termicamente acoplados do érbio, quando uma matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é codopada com  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Yb}^{3+}$ .

### 2.5.2 CAE por absorção do estado excitado

Diferente da transferência de energia entre dois íons, a absorção de fótons pode ocorrer de forma sequencial por um único íon. Conforme Figura 10, o primeiro fóton  $\omega_a$  absorvido leva o íon ao estado intermediário B, enquanto um segundo fóton  $\omega_a$  garante energia suficiente para alcançar o estado C. O fóton  $\omega_f$  emitido pelo nível C, por sua vez, tem energia superior aos fótons absorvidos anteriormente.

Figura 10 – CAE por absorção do estado excitado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

## 2.6 TERMOMETRIA ÓPTICA

Os sensores térmicos podem ser classificados pela existência, ou não, de contato entre o sensor e o objeto em análise (BRITTES; MILLÁS; CARLOS, 2016). Nesse contexto, se encontram os sensores térmicos de contato, destacando-se os termopares, termistores e sensores de silício, por exemplo. Segundo Rai (2007), os termopares são formados pela junção de materiais metálicos que geram uma diferença de potencial ao serem sujeitos a uma alteração na

temperatura (efeito Seedbek). Já os termistores apresentam uma variação da resistividade do metal em função do gradiente de temperatura. A principal limitação dos sensores térmicos de contato é que eles sofrem forte influência de campos eletromagnéticos, isto decorre da grandeza física associada a temperatura ser a propriedade elétrica do material, como visto acima (MANZANI *et al.*, 2017).

Nesse panorama, os métodos de termometria de não-contato suprem a demanda por sensores menos suscetíveis a interferências externas. Como exemplo, tem-se a termografia infravermelha que se baseia na emissão do corpo negro, porém apresentam limitações como incerteza na medida dependendo da orientação relativa entre o sensor e o objeto em análise, além de ser muito dependente da emissividade do corpo em estudo (BRITTES; MILLÁS; CARLOS, 2016).

Afim de superar essas limitações, surge uma ampla gama de materiais luminescentes que possuem emissões sensíveis a variação da temperatura. Estes são os sensores ópticos de temperatura, que tem focado principalmente na técnica de razão de luminescência. Isto porque a razão entre duas emissões não sofre com as flutuações da potência do laser, além de não necessitar da conversão do sinal, o que reduz os custos para a construção do sensor (ZHAO *et al.*, 2020).

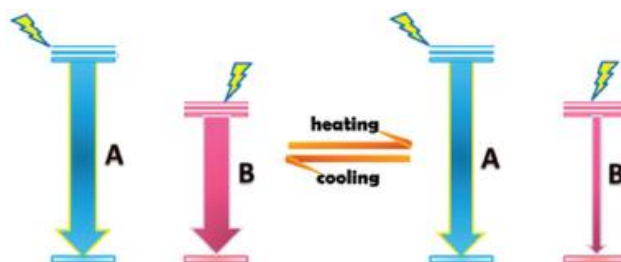
### 2.6.1 Razão de luminescência aplicada a termometria óptica

A termometria óptica baseada na razão de luminescência é influenciada pela forma como ocorre a redistribuição da população eletrônica entre os níveis de energia pela mudança na temperatura. No caso de dois íons, pode ocorrer, ou não, transferência de energia entre eles com o aumento da temperatura. No caso de um único íon, um fenômeno possível é a existência de um acoplamento térmico entre dois níveis emissores.

Cheng *et al.* (2018) elencaram os três mecanismos aplicados em razão de luminescência. No mecanismo do tipo I, ocorre a redução da emissão de um íon ativo B com o aumento da temperatura, enquanto a emissão de um íon ativo A não é afetada, conforme descrito na Figura 11. D. Chen *et al.* (2016) observaram que esse é um mecanismo eficiente para a construção de sensores ópticos usando  $Y_3Al_5O_{12}$  codopado com  $Mn^{4+} / Eu^{3+}$ , já que a emissão  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  do manganês reduz significativamente com o aumento da temperatura, enquanto a emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  do európio não varia.

Outra possibilidade é o aumento da temperatura afetar simultaneamente os dois centros emissores, como ocorre em matrizes com  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  [2]. L. Li *et al.* (2019) reportam que, numa matriz  $Eu^{3+}/Tb^{3+}: CaWO_4$ , a emissão em 545 nm ( $Tb^{3+}: ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) cresce com a temperatura, enquanto a emissão em 614 nm ( $Eu^{3+}: ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) reduz drasticamente, sendo que sua razão alcança uma sensibilidade relativa de  $2,02\%K^{-1}$  em 610 K.

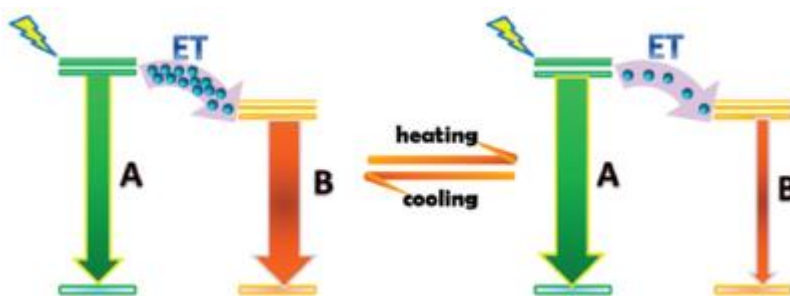
Figura 11 – Mecanismo de razão de luminescência do tipo I.



Fonte: Cheng *et al.* (2018).

No mecanismo do tipo II, continuam participando dois íons ativos, só que agora a transferência de energia é afetada pela temperatura, o que causa uma mudança na emissão do íon B em detrimento do íon A, conforme Figura 12. Por exemplo, Rocha, Brites e Carlos (2016) verificaram que uma matriz orgânica de perileno transfere energia para o európio com o aumento da temperatura, possibilitando que a razão de fluorescência entre a emissão do composto e do európio seja diretamente proporcional à sua variação.

Figura 12 – Mecanismo de razão de luminescência do tipo II.

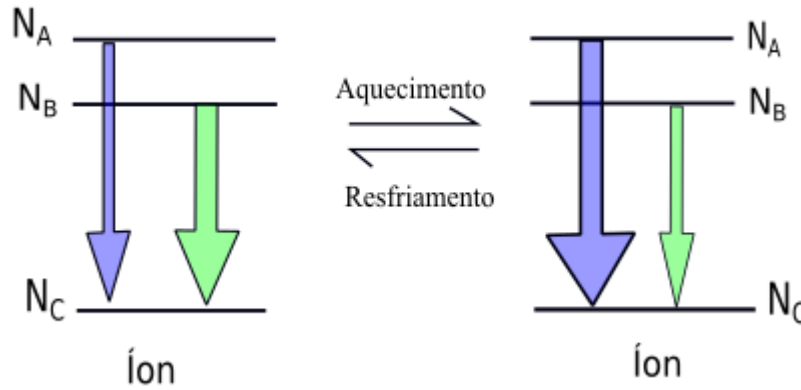


Fonte: Cheng *et al.* (2018).

Nesta dissertação, focaremos na razão de fluorescência de níveis termicamente acoplados. Ao invés da emissão de dois íons ativadores, como no caso dos mecanismos I e II, um

único íon opticamente ativo possui níveis de energia que tem suas populações redistribuídas com a temperatura, conforme Figura 13.

Figura 13 – Mecanismo tipo III: acoplamento térmico entre os níveis A e B.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Neste caso, o nível eletrônico B excita o nível eletrônico A através de excitação térmica e, conseqüentemente, sua emissão reduz em detrimento da outra. Então, a variação da razão entre as duas emissões de um único íon é relacionada com a temperatura. A vantagem do mecanismo do tipo III está em seu mecanismo ser bem compreendido através da mecânica estatística.

### 2.6.2 Termometria óptica a partir do acoplamento térmico

Usando mecânica estatística, considerando que os níveis A e B da Figura 13 estão em equilíbrio térmico, é possível descrever a população com energia  $E_i$  através da distribuição de Boltzmann. Para tal feito, iniciaremos descrevendo a distribuição probabilística de Boltzmann, que define a probabilidade de ter um dado nível de energia  $i$  sob uma temperatura  $T$  (BAGCHI, 2018).

$$P(E_i) = \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}{z(T)} \quad (12)$$

A função  $z(T)$  é a função partição, descrita como a somatória dos microestados pelo fator de Boltzmann, conforme eq. 13. Esse termo é responsável por normalizar a distribuição

de probabilidades dos microestados ( $N$ ) existentes no sistema com suas respectivas energias ( $E_i$ ). Já o termo  $k_B$  se refere a constante de Boltzmann.

$$z(T) = \sum_{i=1}^N \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (13)$$

Desta forma, têm-se que as probabilidades referente a encontrar  $N_i$  estados com energia  $E_i$  é dada por  $N_i/N = P(E_i)$ , sendo  $N$  a população total. Obtém-se então as populações do nível A ( $N_A$ ) e nível B ( $N_B$ ) como:

$$N_A = \frac{N \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right)}{z(T)} \quad (14)$$

$$N_B = \frac{N \exp\left(\frac{-E_B}{k_B T}\right)}{z(T)} \quad (15)$$

Fazendo a razão entre a equação 14 e 15, obtém-se o acoplamento térmico que existe entre os níveis A e B, separados por uma diferença de energia  $\Delta E = E_A - E_B$ . Ressaltamos que no desenvolvimento desta dedução os níveis são considerados degenerados (degenerescência representada por  $g$ ).

$$N_A = N_B \frac{g_A}{g_B} \exp\left(\frac{-\Delta E_{AB}}{K_b T}\right) \quad (16)$$

Por outro lado, ao fazer a razão da intensidade da emissão fluorescente entre o nível superior A e inferior B, obtém-se [3]:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{h\nu_A A_A N_A}{h\nu_B A_B N_B} \quad (17)$$

onde  $h$ ,  $\nu$ ,  $A$  e  $N$ , são, respectivamente, a constante de Planck, a frequência da emissão, a probabilidade de emissão espontânea radiativa e a população do estado. Substituindo a equação 16 na equação 17, obtemos:

$$RIL = \frac{I_A}{I_B} = \frac{g_A A_A \nu_A}{g_B A_B \nu_B} \exp\left[-\frac{\Delta E_{AB}}{k_B T}\right] = C \exp\left[-\frac{\Delta E_{AB}}{k_B T}\right] \quad (18)$$

$$\ln(RIL) = \ln(C) - \frac{\Delta E_{AB}}{k_B T} \quad (19)$$

onde C é uma constante pré-exponencial que agrupo os termos anteriormente descritos.

Essa técnica para a calibragem dos sensores térmicos de níveis termicamente acoplados é dita Razão da Intensidade Luminescente (RIL). Portanto, através do mono-log da equação 19, tem-se uma relação direta entre a temperatura e a mudança no espectro de emissão dos íons terra raras, sendo os níveis A e B classificados como níveis termicamente acoplados (NTA). Ressaltamos que na elaboração dos resultados usamos o mono-log da equação 19 para o ajuste da curva de calibração de todos os experimentos.

Portanto, o requisito básico para a construção de um sensor térmico, com base no mecanismo tipo III consiste num íon que tenha pares de níveis de energia separados entre si por uma diferença de energia capaz de ser suprida pela energia térmica. Convencionalmente, essa diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados deve ser maior que  $200 \text{ cm}^{-1}$  para evitar a sobreposição das bandas de emissão, porém deve ser menor que  $2000 \text{ cm}^{-1}$  de forma que o nível superior consiga manter uma população mínima de elétrons (WANG *et al.*, 2015).

### 2.6.3 Parâmetros termométricos

Uma característica importante dos sistemas dopados com  $\text{TR}^{3+}$  usados pela termometria óptica por razão de luminescência é que apenas as intensidades dos picos das transições escolhidas variem com a temperatura, enquanto suas posições devem permanecer inalteradas (SUI *et al.*, 2013). Ou seja, apenas a razão de fluorescência é afetada pela mudança da temperatura. A relação entre a razão de fluorescência e a temperatura é chamada sensibilidade térmica absoluta, que é definida como a mudança da razão de fluorescência em função da temperatura. Ela é descrita pela equação:

$$S_A = \frac{dRIL}{dT} = RIL \left[ \frac{\Delta E_{AB}}{k_B T^2} \right] \quad (20)$$

Apesar desse parâmetro ter sido usado amplamente para comparar diferentes matrizes, ele apresenta a limitação do seu valor variar dependendo da metodologia adotada para o cálculo

da RIL. Então, tem-se o cálculo da sensibilidade relativa ( $S_R$ ) com a finalidade de permitir a comparação entre diferentes matrizes (BRITTES; MILLÁN; CARLOS, 2016). Seu cálculo é dado por:

$$S_R = \frac{1}{RIL} \frac{d(RIL)}{dT} = \left[ \frac{\Delta E_{AB}}{k_B T^2} \right] \quad (21)$$

Salientamos que ao longo dessa seção serão relatados alguns estudos em que os autores consideraram apenas a  $S_A$  dos níveis termicamente acoplados das matrizes. Porém, é possível extrair a fórmula da curva da  $S_R$  a partir da modelagem realizada, conforme equação 20. Portanto, avaliamos ser mais didático expor as sensibilidades relativas pelo polinômio da curva da  $S_R$ , quando a abordagem da RIL for feita pela equação 21. Por outro lado, quando a abordagem da RIL for feita usando outras formulações com adaptação, expressaremos a sensibilidade relativa pelo valor numérico em %  $K^{-1}$ .

Além disso, como pode ser visto na equação 20 e 21, quanto maior a diferença de energia, maior a  $S_R$ . Porém, o aumento dessa diferença de energia pode levar a uma excitação ineficiente do nível superior, principalmente em temperaturas baixas, reduzindo a  $S_A$  (HAROGONZÁLEZ *et al.*, 2011). Já em temperaturas elevadas, níveis com diferença de energia pequena pode ter a transferência de população rapidamente saturada, reduzindo a  $S_A$  (SUTA; MEIJERINK, 2020). Desta forma, a  $S_A$  e a  $S_R$  são parâmetros que se complementam na análise da qualidade de um sensor térmico.

A interação dos níveis termicamente acoplados com os demais níveis também afeta a sensibilidade térmica. Se há muitas perdas populacionais dos NTA para os níveis eletrônicos que estão abaixo deles, o acoplamento térmico não irá envolver uma população de elétrons considerável, possivelmente reduzindo a sensibilidade térmica do sistema. Para averiguar a intensidade dessa interação entre os níveis se usa cálculo do parâmetro erro ( $\delta$ ) que é dado por:

$$\delta = \frac{|\Delta E_{espec} - \Delta E_{calc}|}{\Delta E_{espec}} \quad (22)$$

onde  $\Delta E_{calc}$  é a diferença de energia calculada por meio da RIL, enquanto  $\Delta E_{espec}$  é a diferença de energia medida a partir do espectro de absorção. Quanto maior o parâmetro erro, maior é a interação entre os níveis termicamente acoplados com os demais níveis (WANG *et al.*, 2015).



Outro fator que deve ser levado em conta é o grau de repetibilidade das medidas, já que a elaboração do sensor térmico deve considerar sucessivas etapas de aquecimento e resfriamento ao longo de sua vida útil. Uma pequena discussão sobre esse parâmetro é feita no apêndice II.

Já a menor variação de temperatura detectada pelo sistema é dita resolução térmica ( $\Delta T_{inc}$ ) e pode ser descrita como:

$$\Delta T_{inc} = \frac{\sigma}{S_R} \quad (23)$$

onde  $\sigma$  é o desvio-padrão das medidas de RIL com base em 4 ou 3 ciclos independentes de aquecimento e resfriamento em uma dada temperatura (GAO et al., 2018; CHEN, H. *et al.*, 2020). Quanto menor o parâmetro de incerteza, melhor é a precisão da medida e menor a susceptibilidade a erros de medição relacionados a perda de precisão da matriz ao ser submetida a diferentes ciclos de aquecimento e resfriamento.

#### 2.6.4 Sensores térmicos dopados e codopados com $Er^{3+}$ , $Yb^{3+}$ e $Nd^{3+}$

Os íons  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  se destacam por terem níveis de energias que interagem com a mudança na temperatura, quer seja por meio de acoplamento térmico ou não (CHENG *et al.*, 2018). Nesse contexto, microcristais, cerâmicas, vitrocerâmicas e vidros tem sido as principais matrizes hospedeiras estudadas como sensores térmicos utilizando esses íons terras-raras (ZHAO *et al.*, 2020).

O érbio tem sido explorado devido ao acoplamento entre os níveis  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4S_{3/2}$ , que são separados por uma diferença em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$ . O acoplamento térmico do érbio tem chamado atenção por uma boa sensibilidade relativa em diferentes intervalos de temperatura.

Por exemplo, Cai e Xu (2003) propuseram o uso de microesferas cerâmicas de  $Er^{3+}$ : ZBLALiP como sensores pontuais de temperatura em fibras óticas a partir dessa técnica entre 100 K e 850 K. Por outro lado, Li, Yu e Zheng (2016) demonstraram que o acoplamento térmico na cerâmica  $Er^{3+}$ : PLZT é expressivo em temperaturas criogênicas e tem um bom ajuste a um modelo teórico baseado em equação de taxas, dado margem para pesquisas de sensores térmicos usando érbio nem temperaturas criogênicas.

O controle do ambiente químico do érbio também tem sido explorado como forma de aprimorar a emissão verde. Zhou *et al.* (2016) observaram que o aumento da concentração de

érbio numa cerâmica transparente de  $Y_2O_3$  causou o aumento da assimetria na vizinhança dele, uma vez que houve a substituição de  $Y^{3+}$  por íons  $Er^{3+}$ . Eles confirmam que a amostra com maior assimetria, amostra com 5 mol %  $Er^{3+}$ , é a que possui a maior  $S_A$ . Adicionalmente, o aumento da concentração do érbio permitiu maiores emissões em 666 nm ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) devido aos mecanismos não-radiativos beneficiarem essa emissão, sendo que a  $S_R$  da RIL entre as transições  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  e  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  chegou a  $S_R=1,68 \text{ \% K}^{-1}$  para a concentração de 6 mol %  $Er^{3+}$ .

Como visto acima, a emissão vermelha do  $Er^{3+}$  também é explorada, sendo considerada como razão de luminescência fora do regime de acoplamento térmico. Porém, ressaltamos que a curva de calibração desse tipo de razão de fluorescência ainda carece de maiores desenvolvimentos teóricos e o mecanismo por trás da redistribuição da população nesses casos pode ser muito suscetível a potência do laser, o que afeta a reprodutibilidade dos resultados e sua acurácia (LIU, X. *et al.*, 2019).

Já a maioria dos trabalhos de termometria óptica com  $Nd^{3+}$  focam em sua codopagem com  $Yb^{3+}$ , já que a excitação pode ocorrer em 980 nm e parte de suas emissões se mantém dentro da primeira janela biológica (FARIAS; GONÇALVES; CAMARGO, 2021). Deste modo, diferentes pesquisas focam seu uso em biomedicina através de cristais aplicado como biosensores (CHEN, H. *et al.*, 2020).

Nesse panorama, o alvo do atual trabalho são matrizes vítreas dopadas co-dopadas com  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  e dopadas com  $Nd^{3+}$ . Salientamos que os vidros apresentam menos centros de espalhamento da luminescência do que as cerâmicas, onde a quantidade de defeitos e contornos de grãos tem requerido um controle mais severo das condições de síntese (CAMARGO *et al.*, 2006). Adicionalmente, as matrizes vítreas demonstram uma ótima transmissão no visível, possibilitando a construção de sensores ópticos baseados na CAE das emissões do érbio.

Comparando vidros e cristais, vê-se uma diferença considerável com relação a forma do espectro de emissão, que aparece alargado de forma não-homogênea nos vidros devido à ausência de periodicidade e influência de campos ligantes ligeiramente diferentes entre os íons (JHA, 2016). Ou seja, enquanto os cristais têm linhas espectrais mais definidas, os vidros apresentam bandas largas de emissão. Porém, a dopagem nos cristais acaba sendo um empecilho, uma vez que cristais apresentam um limite de solubilidade de íons terras-raras bastante inferior se comparado aos vidros.

No tópico a seguir, serão discutidos alguns trabalhos já desenvolvidos com vidros teluretos, fosfatos e silicatos aplicados a termometria.

### 2.6.5 Vidros dopados e co-dopados com $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$

Os vidros teluretos tem se destacado no desenvolvimento de sensores térmicos por possuírem alta solubilidade dos íons terras raras, baixa energia de fônons e uma estabilidade térmica elevada. Pandey *et al.* (2014) confirmam que, além de aumentar significativamente a emissão verde, a codopagem  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  proporciona uma  $S_R = 976,75/T^2$  em uma matriz vítrea de tungstênio telureto.

Tanbali *et al.* (2019) realizaram um estudo comparativo entre vidros zinco-teluretos dopados e co-dopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Embora a amostra co-dopada apresente maiores valores de  $S_A$ , seus valores de sensibilidade relativa são inferiores a dopada com érbio. A amostra  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{ZnO}/\text{TeO}_2$  apresenta  $S_R=921,32/T^2$ , enquanto a amostra  $\text{Er}^{3+}:\text{ZnO}/\text{TeO}_2$  possui  $S_R=1241,3/T^2$ . Por isso, para aproveitar os benefícios da codopagem, muitos autores focam principalmente no controle da concentração do érbio e do itérbio.

Ao variar a concentração de itérbio, Lisiecki *et al.* (2020) constatam que o aumento da concentração de itérbio de 2% mol para 5 % mol em um vidro oxifluorotelureto reduziu o pico da  $S_R$  de 0,46%  $\text{K}^{-1}$  para 0,33%  $\text{K}^{-1}$ . Essa diminuição esteve relacionada a redução significativa do tempo de vida do nível  $^4\text{S}_{3/2}$  causada pela transferência de energia do érbio para o itérbio em alta concentração.

Ao variar a concentração de érbio, Manzani *et al.* (2017) reporta uma  $S_R=0,53 \text{ \% K}^{-1}$  para um vidro telureto co-dopado com 0,5 mol %  $\text{Er}^{3+}$ :5 mol %  $\text{Yb}^{3+}$ , tendo verificado supressão da luminescência por concentração para valores acima de 0,5 mol % de  $\text{Er}^{3+}$ . É primordial salientar que os benefícios conquistados pelo uso de baixas concentrações do íon opticamente ativo são paralelos a uma possível redução da relação sinal-ruído, ou seja, um provável aumento nas incertezas das medidas (VIJAYA *et al.*, 2013).

Com relação ao desempenho do  $\text{Nd}^{3+}$  em vidros teluretos, Lalla *et al.* (2015) verificam que há um aumento significativo da  $S_A$  em um vidro fluorotelureto com concentração de 0,01 mol% de  $\text{Nd}^{3+}$  se comparado a 2,5 mol % de  $\text{Nd}^{3+}$ , sendo essa melhoria fruto da redução da reabsorção das emissões em menores concentrações.

Embora apresentem uma elevada energia de fônons, os vidros silicatos são bons candidatos também para a termometria óptica. Pirsanski *et al.* (2016) verificaram que o vidro chumbo silicato sendo dopado apenas com  $\text{Er}^{3+}$  chega a  $S_R= 818,3/T^2$ . Quando codopado, um vidro chumbo silicato (0.5 mol % Er- 2.5 mol % Yb) possui  $S_R=1224,2/T^2$  (PIRSARSKI *et al.*, 2017). Portanto, assim como nos vidros teluretos, a co-dopagem com  $\text{Yb}^{3+}$  se apresenta vantajosa,

sendo potencializada por mudanças estruturais, principalmente quando óxidos de metais pesados ou fluoretos participam da composição do vidro silicato e reduzem a energia de fônon.

Os vidros fosfatos já foram estudados, mesmo que apresentem energia de fônons elevada. Y. Chen *et al.* (2017) demonstraram o efeito da codopagem em um vidro sódio fosfato com concentração fixa de  $\text{Yb}^{3+}$  e diferentes concentrações de  $\text{Er}^{3+}$ , com  $S_R=1121/T^2$  para a amostra 2 mol %  $\text{Yb}^{3+}/0,1$  mol%  $\text{Er}^{3+}$ , sendo essa a concentração com maior CAE. Por outro lado, vidros fluorofosfatos co-dopados com  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  demonstraram uma baixa sensibilidade relativa,  $S_R=559/T^2$ , relacionado a pequena diferença de energia encontrada entre os NTA ( $\Delta E = 390 \text{ cm}^{-1}$ ), que os autores atribuem a possíveis mudanças na seção de emissão com o aumento da temperatura, assim como uma provável participação de fônons da matriz na transferência de população entre os níveis termicamente acoplados (LAI *et al.*, 2010).

#### 2.6.6 Teoria de Judd-Ofelt e termometria óptica

Por fim, é válido ressaltar que a literatura reporta diferentes esforços para otimizar a razão de fluorescência dos níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  do érbio com relação ao controle dos parâmetros de Judd-Ofelt nas matrizes vítreas hospedeiras, uma vez que a razão de suas intensidades é dada por (CARNALL *et al.*, 1978):

$$\frac{I_H}{I_S} \propto \frac{0,7578\Omega_2 + 0,4138\Omega_4 + 0,0927\Omega_6}{0,2225\Omega_6} \quad (24)$$

Desta forma, a combinação de valores elevados de  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , com menores valores de  $\Omega_6$  seria o ideal para as matrizes vítreas voltadas a termometria óptica. Isso implica que as melhores matrizes hospedeiras devem possuir uma elevada assimetria no sítio do íon e o caráter das ligações devem ser predominantemente covalentes (LEÓN-LUIS *et al.*, 2013). Vijaya *et al.* (2013) e León-Luis *et al.* (2013) modelaram um ajuste teórico da RIL a partir da equação 24 e observaram que os dados experimentais só têm um bom ajuste para as amostras com baixa concentração do érbio, indicando que os efeitos benéficos da assimetria do sítio do érbio para a termometria óptica é, em parte, atenuado pelos efeitos da concentração, caso da reabsorção da emissão verde.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os vidros selecionados para a análise de termometria óptica foram os vidros de zinco telureto codopados com érbio e nanopartículas de prata, bem como vidros de tungstênio sódio fosfato codopado com érbio e itérbio. Além disso, estudamos também uma composição de vitrocerâmica de aluminossilicato codopada com  $\text{Nd}^{3+}$  /  $\text{Ce}^{3+}$  e seu vidro precursor. O escopo desta seção abordará a composição das amostras estudadas, falaremos brevemente sobre sua síntese e as técnicas de caracterização utilizadas.

#### 3.1 COMPOSIÇÃO E SÍNTESE DAS AMOSTRAS

Todos vidros usados nessa dissertação foram sintetizados pelo método convencional de aquecimento/resfriamento. As amostras de tungstênio sódio fosfato foram concedidas pelo Prof. Dr. Gael Yves Poirier da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL). Os reagentes iniciais foram  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (48% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Os reagentes foram devidamente misturados em um cadinho de platina e submetidos a um tratamento de  $400^\circ\text{C}$  por 1 h visando retirar impurezas e a umidade. Posteriormente, foram mantidos em  $600^\circ\text{C}$  por 1 h para a decomposição do  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Por fim, para a fusão dos reagentes, o aquecimento foi mantido por 10 minutos em  $850^\circ\text{C}$  e depois as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. A composição final dessas amostras está descrita na Tabela 2. Mais informações sobre a síntese estão disponíveis na referência (BRAZ, 2014).

Os vidros de zinco telureto foram sintetizados na Universidade Tecnológica da Malásia e concedidos pelo Prof. Dr. Mohammad Reza Dousti. Os reagentes iniciais foram os óxidos  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e o precursor das nanopartículas foi o  $\text{AgCl}$ , sendo suas concentrações molares descritas na Tabela 3. Os reagentes foram misturados na forma de pó em um cadinho de alumínio e submetidos a um aquecimento a uma temperatura de  $950^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Posteriormente, o fundido vítreo foi vertido em um molde de aço para tratamento térmico em  $300^\circ\text{C}$  por 3 h visando reduzir as tensões internas nas amostras. Adicionalmente, as amostras Er1Ag1 e Er1Ag2 foram aquecidas em  $350^\circ\text{C}$  por 4 horas para crescimento e nucleação das nanopartículas de prata. Em todos os casos, o fundido vítreo foi resfriado até temperatura ambiente ao fim do tratamento térmico.

No caso das amostras de vidro e vitrocerâmica de aluminossilicato, a composição de ambas é dada por  $50,6\text{SiO}_2-23,0\text{Al}_2\text{O}_3-18,4\text{ZnO}-5\text{TiO}_2-3\text{K}_2\text{O}-0,5\text{CeO}_2-0,5\text{Nd}_2\text{O}_3$  % em

peso, sendo que  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  foram adicionados em excesso. Após a mistura dos reagentes em um cadinho de platina, ocorreu o tratamento térmico em  $1620^\circ\text{C}$  por 4 horas para a fusão dos reagentes. Em seguida, o líquido foi vertido num molde de aço para tratamento térmico em  $600^\circ\text{C}$  por 12 horas visando o alívio de tensões internas e resfriado a temperatura ambiente.

Já a formação da vitrocerâmica se deu em duas etapas. A nucleação dos cristais ocorreu sob aquecimento em  $670^\circ\text{C}$  por 3 horas, enquanto o crescimento dos cristais foi realizado por aquecimento em  $880^\circ\text{C}$  por 100 horas. Mais informações sobre a síntese do vidro precursor se encontra na referência (MOLLA *et al.*, 2017).

Tabela 2 – Composição das amostras do vidro de tungstênio sódio fosfato.

Amostra	Composição (mol %)
10 Pb	89,4 [0,6 $\text{NaPO}_3$ : 0,4 $\text{WO}_3$ ]- 10 $\text{PbF}_2$ -0,1 $\text{ErO}_2$ -0,5 $\text{YbO}_2$
50 Pb	49,4[0,6 $\text{NaPO}_3$ : 0,4 $\text{WO}_3$ ]- 50 $\text{PbF}_2$ -0,1 $\text{ErO}_2$ -0,5 $\text{YbO}_2$

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 3 – Composição das amostras do vidro zinco telureto.

Amostra	Composição ( mol %)
Er1	79 $\text{TeO}_2$ : 20 $\text{ZnO}$ : 1 $\text{Er}_2\text{O}_3$
Er1Ag1	78 $\text{TeO}_2$ : 20 $\text{ZnO}$ : 1 $\text{Er}_2\text{O}_3$ : 1 $\text{AgCl}$
Er1Ag2	77 $\text{TeO}_2$ : 20 $\text{ZnO}$ : 1 $\text{Er}_2\text{O}_3$ : 2 $\text{AgCl}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta dissertação, nós realizamos caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de absorção no UV-Vis e difratometria de raio-x (DRX). Além disso, as amostras tiveram seus espectros de emissão coletados durante o aquecimento nos experimentos de termometria óptica.

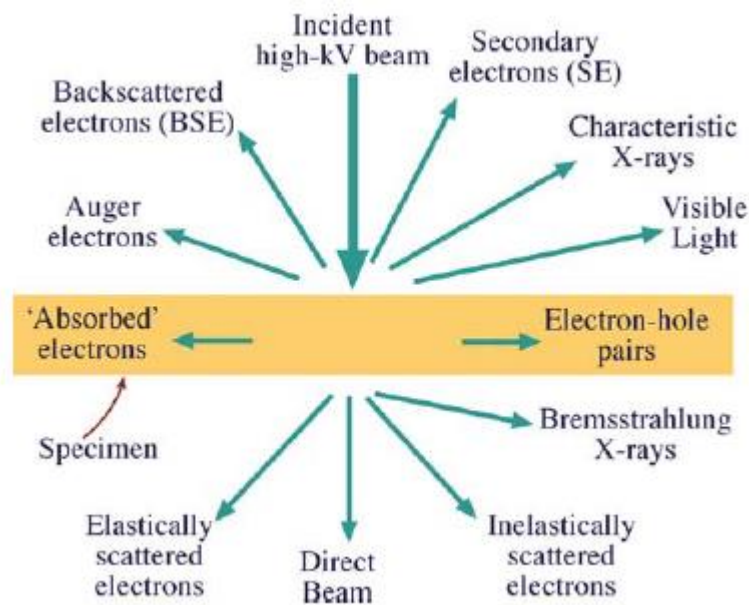
É importante ressaltar que algumas análises estruturais já foram realizadas por nossos colaboradores nessas amostras. Para os vidros de zinco telureto com  $\text{Er}^{3+}$  e NPs de prata, as caracterizações por espectroscopia Raman, calorimetria exploratória diferencial, bem como a discussão sobre os efeitos das nanopartículas de prata nas emissões do érbio podem ser encontradas nas referências (DOUSTI *et al.*, 2013).

Salientamos que a caracterização estrutural do vidro de tungstênio sódio fosfato usando espectroscopia vibracional Raman e no infravermelho já foram realizadas e publicadas por Nardi *et al.* (2015). Com relação a vitrocerâmica de aluminosilicato e seu vidro precursor, a espectroscopia no infravermelho, DRX e testes de dureza já foram realizados e discutidos por Molla *et al.* (2017).

### 3.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão

O objetivo da microscopia eletrônica de transmissão é capturar imagens em escala nanométrica através da interação do feixe de elétrons com a amostra. Ao incidir um feixe de elétrons na amostra, os elétrons do feixe podem ser espalhados elasticamente (*Elastically scattered electrons*) pelos elétrons constituintes da amostra, conforme Figura 14. Em regiões cristalinas, a dispersão dos elétrons espalhados elasticamente se dá pelos planos cristalográficos. Eles podem ser coletados por lentes magnéticas e gerar informação sobre a estrutura cristalina com relação ao arranjo cristalino (CANEVAROLO, 2004).

Figura 14 – Interação do feixe de elétrons com a amostra na MET.



Fonte: Carter e Williams (2009).

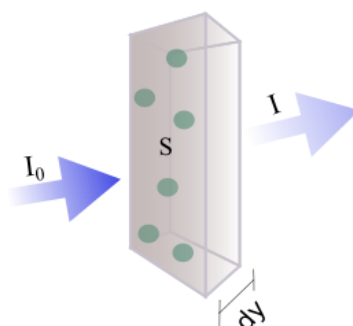
Usando os elétrons espalhados elasticamente é possível obter um contraste dependendo da composição química da amostra. Nesse caso, através do MET se obtém uma imagem onde as regiões escuras significam regiões com densidade considerável e/ou onde ocorre difração significativa do feixe. Já as regiões claras são menos densas e/ou apresenta pequena difração (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Outra informação possível é extraída dos elétrons espalhados inelasticamente (*inelastic scattered electrons*), que através do espectro de perda de energia podem indicar a constituição da amostra por meio da espectroscopia de perda de energia de elétrons (SURYANARAYANA, 2011). No atual estudo, a MET foi realizada para verificar a forma e a distribuição das nanopartículas de prata no vidro telureto, assim como identificar a fase cristalina formada.

### 3.2.2 Espectroscopia de absorção UV-VIS

A interação de ondas eletromagnéticas com a matéria possibilita conhecer os níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais da sua estrutura. A absorção óptica de fótons de comprimento entre 190 nm a 800 nm contribuem na promoção de transições eletrônicas. A caracterização óptica por espectroscopia de absorção na região UV-visível além de identificar as transições eletrônicas dos íons opticamente ativos, possibilita o cálculo do *optical energy gap* das amostras. Suponha um feixe incidente  $I_0$  em uma amostra com área transversal  $S$ , contendo  $n$  moléculas por centímetro quadrado nessa seção, num elemento infinitesimal de comprimento  $dy$ , conforme Figura 15.

Figura 15 – Interação da luz com a amostra na espectroscopia de absorção no UV-VIS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).



Considere que cada molécula dessa amostra possui uma seção de choque de absorção  $\sigma$ . Então, a proporção de luz absorvida pelas moléculas será:

$$-\frac{dI}{I} = \sigma ndy \quad (25)$$

Integrando o lado esquerdo tendo como limite a intensidade inicial e a intensidade após atravessar a amostra, e do lado direito considerando a espessura da amostra, temos:

$$\int_{I_0}^I -\frac{dI}{I} = \int_0^L \sigma ndy \quad (26)$$

$$-\ln(I) + \ln(I_0) = \sigma nL \quad (27)$$

Podemos escrever a variável  $n$  em função da concentração  $c$  (mol/litros) usando a constante de Avogadro. Conforme equação 28:

$$c(\text{mols}/L) = \frac{n}{6,02 \times 10^{23}} \quad (28)$$

Reescrevendo a equação 27 usando a equação 28, e mudando a base de logaritmo natural para logaritmo na base 10, obtemos:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon cL \quad (29)$$

A equação 29 é a lei de Lambert-Beer, onde  $A$  é a absorbância,  $\epsilon$  é o coeficiente de absorção molar,  $L$  é o comprimento da amostra e  $c$  é concentração dos constituintes absorvedores. No caso dos vidros, calculamos o coeficiente de absorção dividindo a absorbância pela espessura das amostras. Portanto, a caracterização por essa técnica visa observar as bandas de absorções ópticas dos íons terras-raras presentes nos vidros.

### 3.2.3 Difractometria de raio-x

A difratometria de raio-x se baseia no fato do comprimento da região de raio-x ser comparável à da distância interplanar dos planos cristalográficos, possibilitando que estes a difratem na forma de ondas construtivas ou destrutivas. Os picos, então, ocorrem em interferências construtivas pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad (30)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x,  $d$  é a distância interplanar,  $hkl$  são os índices de Miller referente ao plano e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Em estruturas cristalinas, devido a periodicidade dos arranjos atômicos, encontram-se picos bem definidos no difratograma que permitem a identificação da fase do material e o cálculo dos parâmetros de rede (SURYANARAYANA, 2011). Já em estruturas amorfas, aparece um halo, confirmando a ausência de organização estrutural a longo alcance. Essas medidas foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advanced, com raio-X da radiação de Cu Ka com comprimento de onda de  $1.54 \text{ \AA}$  produzidos sob tensão de 40 kV e 100 mA. O objetivo dessa técnica foi confirmar a natureza amorfa das amostras vítreas e identificar a possível presença de picos relacionados as nanopartículas de prata nos vidros zinco teluretos.

### 3.2.4 Fotoluminescência e tempo de vida

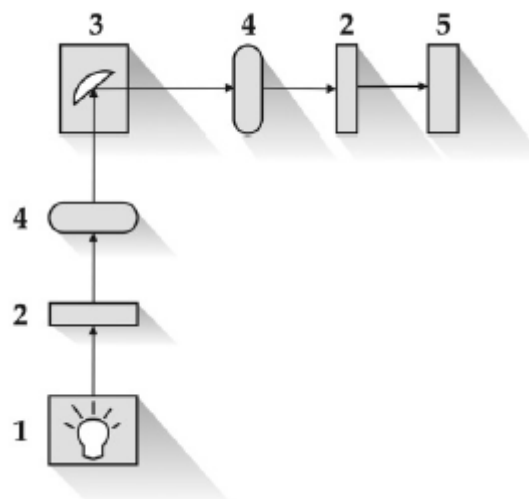
A absorção de fótons promove elétrons do estado fundamental de átomos ou moléculas para um nível excitado, do qual podem decair radiativamente emitindo fótons. Esse processo é dito fotoluminescência e engloba os fenômenos de fluorescência e fosforescência, que podem ser estudados usando fluorímetros e espectrofluorímetros (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Em síntese, o espectro de emissão é coletado quando um feixe de uma fonte luminosa (1), ao passar por um monocromador (2) e por polarizadores e/ou filtros (4), excita a amostra (3) em um comprimento de onda específico, que terá sua emissão coletada por um detector (5) localizado perpendicular à direção do feixe, conforme Figura 16. Já no espectro de excitação, o comprimento de onda de emissão é fixo, enquanto o comprimento de onda da excitação varia.

Nas medidas de conversão ascendente de energia das amostras dopadas com érbio, utilizamos um fluorímetro Nanolog HORIBA acoplado a um *laser* Lumincs sintonizado em 980 nm com potência de 230 mW. O sistema óptico contém uma grade de difração com 600 linhas/mm e *blaze* de 1000 nm. O detector foi um tubo fotomultiplicador modelo R928P para emissões entre 450 nm – 800 nm.

Nas medidas de luminescência das amostras com  $\text{Nd}^{3+}$ , utilizamos como fonte de excitação tanto *laser* diodo em 800 nm ( $13,02 \text{ W/cm}^2$ ), bem como lâmpada Xênon em 584 nm. Neste caso, optamos por detectar as emissões entre 730 nm – 850 nm usando o tubo fotomultiplicador modelo R928P, enquanto as emissões entre 850 nm-1500 nm foram detectadas usando um fotodiodo de InGaAs.

Figura 16 – Arranjo experimental para as medidas do espectro de emissão.



Fonte: Dramicanin (2018).

Já o estudo do tempo de vida visa elucidar tópicos como a dinâmica de transferência de energia, ou o efeito da composição química do ambiente do  $\text{TR}^{3+}$ . Para o cálculo do tempo de vida, utilizamos a espectroscopia resolvida no tempo. Nesse caso, o tempo de vida do estado excitado pode ser obtida através da curva de decaimento do tempo de vida sob excitação pulsada, que possui curva característica descrita na Figura 17.

Para a interpretação da curva de decaimento da emissão, consideremos que um pulso de luz em dado tempo ( $t=0$ ) excite elétrons do estado singleto fundamental ( $S_0$ ) para um estado singleto excitado ( $S_1$ ). Ao excitar o estado  $S_1$ , temos que a variação da sua população  $[N(t)]$  num curto pulso de excitação é descrita por um equação diferencial de primeira ordem dada por:

$$\frac{d N(t)}{dt} = -(K_r + K_{nr}) N(t) \quad (31)$$

onde  $K_r$  e  $K_{nr}$  são, respectivamente, as taxas radiativas e não-radiativas. Calculando a integral da equação 31 e considerando que o tempo de vida é  $\tau = (K_r + K_{nr})^{-1}$ , obtemos:

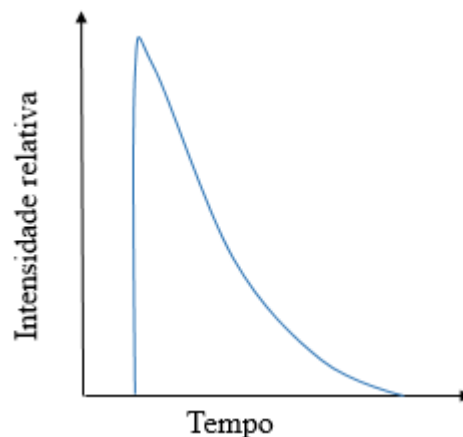
$$N(t) = N_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (32)$$

Tomemos a população  $N(t)$  como proporcional a intensidade de emissão  $I(t)$  do nível  $S_1$  ao decair para o nível  $S_0$ . Portanto, é possível reescrever a equação 32 como:

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (33)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade em  $t=0$ ,  $t$  é o tempo,  $\tau$  é o tempo de vida médio. Matematicamente,  $\tau$  é o tempo para que a população do nível emissor decaia para fração  $1/e$  da população inicial (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017). Em um gráfico do logaritmo da intensidade *versus* tempo, a inclinação da reta fornecerá o tempo médio de vida da fluorescência.

Figura 17 – Curvas características de excitação pulsada e de emissão no tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A medida que exista no material mais de um tipo de centro emissor, a equação 33 se apresentará como uma função multiexponencial, com diferentes tempos de vida para cada tipo

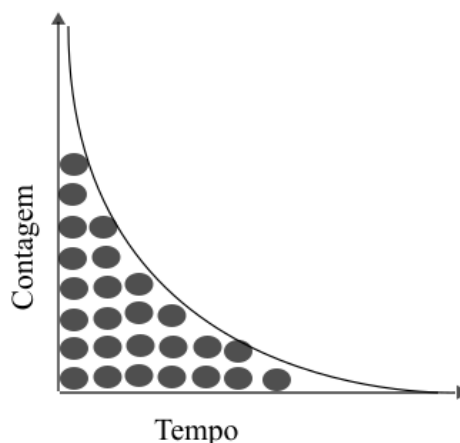
de centro emissor (WAHL, 2014). Uma abordagem alternativa a equação 33, no caso de ajuste multiexponencial, é calcular o tempo de vida médio ( $\langle\tau\rangle$ ) ponderando pela intensidade, conforme equação 34.

$$\langle\tau\rangle = \frac{\int t I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad (34)$$

Onde  $I(t)$  é a intensidade em função do tempo e  $t$  é o tempo. Nesta dissertação, a técnica usada para a construção da curva de decaimento da fluorescência foi o modo de contagem de um único fóton correlacionado no tempo, do acrônimo inglês *Time-correlated Single Photon Counting* (TCSPC). Nessa técnica, cada pulso de luz é relacionado a no máximo um único fóton, sendo medido o tempo entre o pulso da excitação e a observação do fóton emitido.

Então, torna-se possível a correlação entre a quantidade de fótons capturados para um dado intervalo de tempo, através de um histograma, conforme Figura 18, que gera a curva de decaimento da fluorescência (WAHL, 2014). O fluorímetro Nanolog da HORIBA foi utilizado na medida do tempo de vida, sendo usado uma lâmpada flash de Xenon como fonte de excitação (esta lâmpada é uma das opções de excitação disponíveis no fluorímetro).

Figura 18 – Histograma gerado pela contagem de fótons na fluorescência resolvida no tempo através do método TCSPC.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

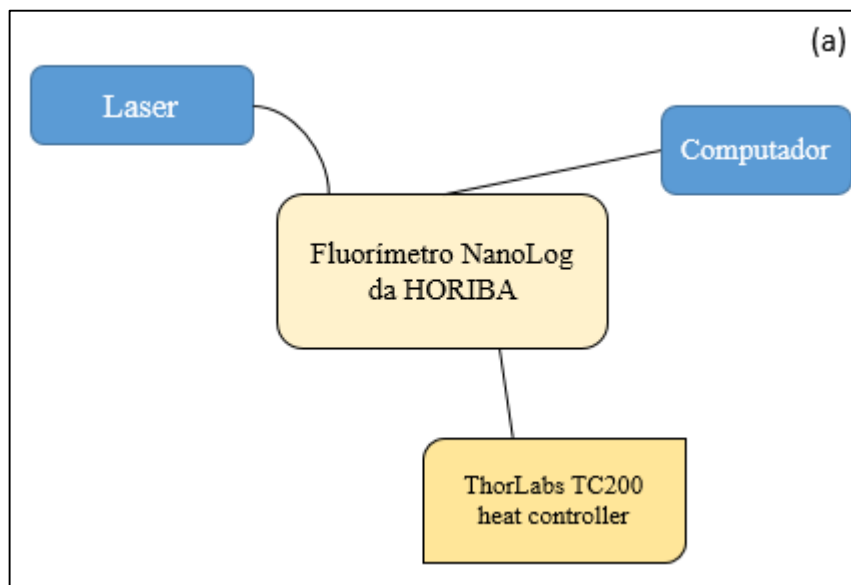
### 3.2.5 Medidas de termometria óptica

Para a realização do experimento de termometria óptica, a amostra é mantida no fluorímetro NanoLog da Horiba sendo aquecida por uma bobina resistiva HT15W. A aquisição dos

valores de temperatura na amostra foi feita por um termistor TH100PT com coeficiente de temperatura positivo (PTC). Para controlar o aquecimento, nós usamos um controlador de temperatura de bancada do modelo Thorlabs TC200 *heat controller*.

O espectro de luminescência das amostras foi coletado a cada 20 K, entre 300 K e, aproximadamente, 460 K (Limite de aquecimento do controlador). No caso de excitação *laser*, nós usamos um *laser* Lumics externo acoplado ao sistema por fibra óptica. O arranjo experimental está disposto na Figura 19.

Figura 19 – (a) Configuração experimental para a realização das medidas de termometria óptica. (b) Fluorímetro usado nas medidas.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão expostos os resultados obtidos para cada composição vítrea, sendo cada série de vidro discutida em um tópico desta seção. Serão abordados tanto a caracterização estrutural, caracterização óptica, bem como os resultados obtidos no experimento de termometria óptica.

### 4.1 VIDROS DE ZINCO TELURETO CODOPADOS COM ÉRPIO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM TERMOMETRIA ÓPTICA.

A busca por amplificar a luminescência dos íons terras-raras em matrizes vítreas tem fomentado o uso de nanopartículas (NPs) de metais nobres como dopantes, uma vez que os efeitos plasmônicos associado a elas contribuem diretamente no aumento do campo elétrico na região nanométrica onde se localizam. Isto ocorre devido a interação das nanopartículas de metais, tais como metais nobres (Ag, Cu, Au), com a radiação eletromagnética.

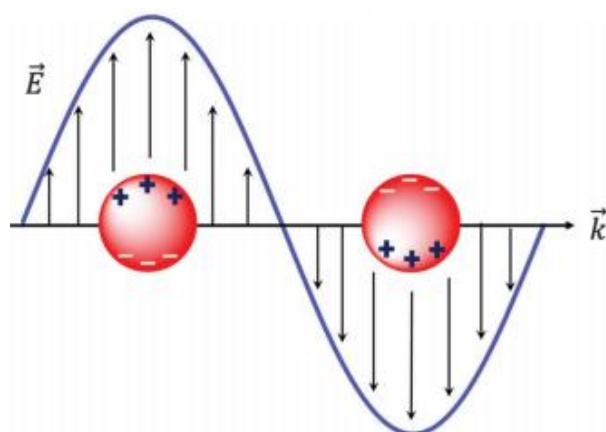
Ao incidir sobre nanopartículas metálicas, a radiação eletromagnética gera uma oscilação coletiva de cargas que propicia o que se chama de ressonância de plasmon de superfície localizado (RPSL) nas nanopartículas. Na superfície das nanopartículas ocorre a formação de um dipolo elétrico induzido pela radiação eletromagnética, desenvolvendo uma oscilação dos elétrons livres da banda de condução das nanopartículas com o campo elétrico incidente (RAJESH *et al.*, 2017).

Essa oscilação tem origem na força restauradora devido a separação das cargas positivas e negativas nas nanopartículas, sendo detectada como uma banda ocorrendo na região visível do espectro luminoso, dita banda de plasmon (RIVEIRA *et al.*, 2013). Logo, a indução do dipolo nas NPs junto ao surgimento da força restauradora gera a ressonância plasmônica, conforme ilustrado na Figura 20.

O aumento do campo elétrico na interface metal-dielétrico está diretamente associado a RPSL, implicando numa maior densidade de íons excitados nessa região (WU *et al.*, 2015; KASSAB *et al.*, 2016). Por exemplo, em estudos de conversão ascendente de energia (CAE), Bonfim *et al.* (2010) reporta que todas as emissões do érbio, entre 400 nm e 700 nm, são aumentadas na presença das NPs de prata numa matriz  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}/\text{PbO-GeO}_2$ .

Nos últimos anos, os vidros teluretos dopados com NPs de prata foram estudados como bons hospedeiros para a amplificação da luminescência do érbio co-dopados com NPs de prata devido a sua baixa energia de fônon, boa estabilidade química e física, assim como um índice de refração elevado ( $n \cong 2$ ) (RIVEIRA *et al.*, 2013 ; QI *et al.*, 2014).

Figura 20 – Ilustração da ressonância de plasmon de superfície localizado.



Fonte: Olson *et al.* (2015).

Os estudos atribuem ao aumento do campo elétrico local, bem como a possibilidade de transferência de energia, como a principal causa da elevação das emissões, com destaque para os ganhos obtidos na emissão laser 1,5  $\mu\text{m}$  do érbio, que amplia o uso dos vidros teluretos como *lasers* de estado sólido (FARES *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2014).

Alguns fatores têm sido explorados para aprimorar o uso das nanopartículas de prata em vidros teluretos, como o controle do diâmetro das nanopartículas através do tratamento térmico, a morfologia, dentre outros aspectos, por afetarem a banda de plasmon e, conseqüentemente, os seus efeitos. Por exemplo, as nanopartículas não-esféricas apresentam um campo local mais intenso, que pode ampliar diferentes tipos de interações multipolares que beneficiam emissões no infravermelho próximo (RIVERA *et al.*, 2013).

Adicionalmente, a redução das espécies iônicas da Ag para a forma atômica  $\text{Ag}^0$  pode não ser completa, sendo possível o surgimento de espécies não-plasmônicas após o tratamento térmico, como a formação de *clusters* da prata, já que os íons de prata possuem forte tendência a se aglomerar (AMJAD *et al.*, 2013).

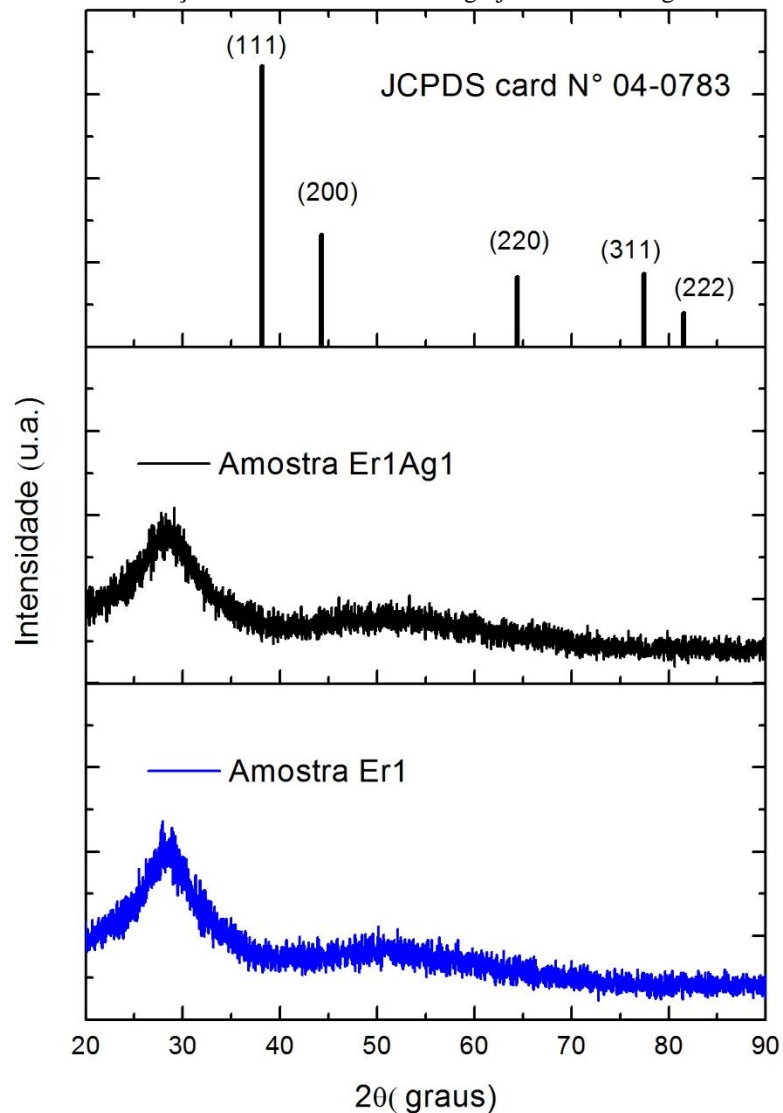
Nesta seção, os esforços estão concentrados em elucidar como as nanopartículas (NPs) de prata podem aprimorar a aplicação do vidro zinco telureto em termometria óptica, uma vez que já é conhecido os seus benefícios sobre a CAE das emissões do érbio (AMJAD; DOUSTI; SAHAR, 2015). Portanto, discutiremos tanto a luminescência como a melhoria dos parâmetros termométricos.



#### 4.1.1 Identificação das nanopartículas

Na Figura 21, é notório a ausência de picos no DRX da amostra Er1Ag1, que poderiam estar relacionados a possibilidade de a prata induzir a cristalização no vidro e formar vitrocerâmica. Ao invés disso, ocorre um halo difuso com pico máximo em  $2\theta=27^\circ$  que confirma a natureza amorfa das amostras vítreas (FARES *et al.*, 2014). Desta forma, nós concluímos que a quantidade do precursor AgCl não é suficiente para induzir a cristalização nas amostras Er1Ag1 e Er1Ag2.

Figura 21 – Padrões de difração da amostra Er1 e Er1Ag1 junto ao difratograma das NPs de prata.



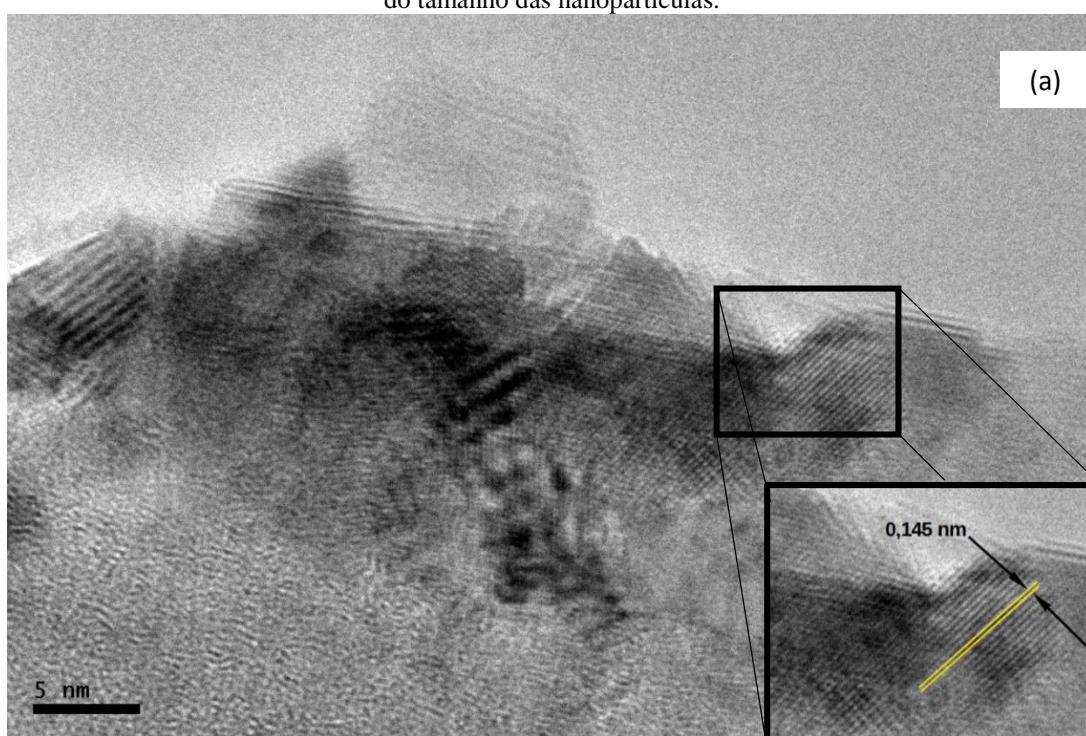
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

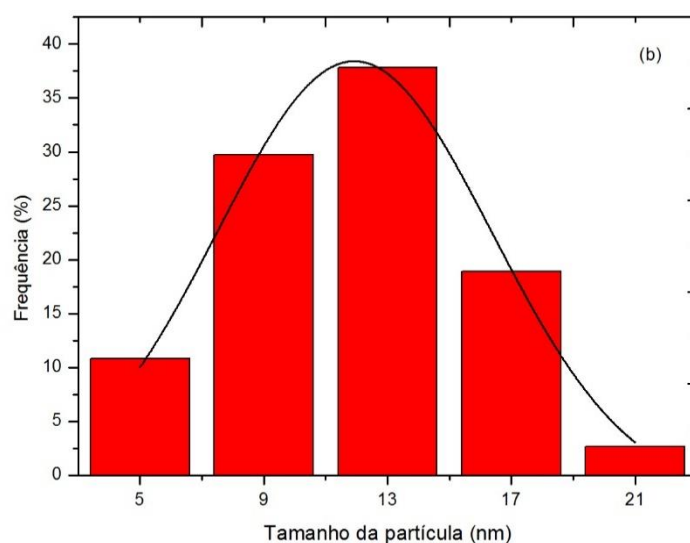
Ainda na Figura 21, a análise comparativa do padrão de difração das nanopartículas de prata (JCPDS card N° 04-0783) com o DRX da amostra Er1Ag1 corrobora com a natureza amorfa do vidro, já que não há nenhuma semelhança com os picos da fase cristalina da prata.

A existência das nanopartículas de prata na amostra é constatada pela microscopia eletrônica de transmissão que possibilitou identificar as nanoestruturas de prata no vidro, com tamanho médio de aproximadamente  $12 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ , descrita por uma distribuição gaussiana, conforme histograma da Figura 22 (b). Salientamos que para o cálculo do tamanho médio das nanopartículas foram utilizadas outras imagens de MET em diferentes escalas, que não foram adicionadas nesta dissertação por já terem sido publicadas. Ao todo 37 nanopartículas foram usadas para estimar o tamanho médio.

Adicionalmente, a microscopia eletrônica de alta definição também permitiu calcular o espaçamento interplanar da prata na amostra Er1Ag1, conforme Figura 22 (a), que é de  $0,145 \text{ nm}$ , sendo associada ao plano cristalino [220]. O aspecto das nanopartículas pelas imagens indicam fortemente que o tratamento térmico favoreceu a formação de NPs de Ag em morfologias não-esféricas, conforme pode ser visto nas figuras do Apêndice I. Ressaltamos que embora sejam nanopartículas cristalinas, sua quantidade provavelmente não foi suficiente para ser detectada no DRX.

Figura 22 – (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão com escala de  $5 \text{ nm}$ . (b) Distribuição do tamanho das nanopartículas.





Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

#### 4.1.2 Espectro de absorção no UV-Visível

Os espectros de absorção das amostras Er1 e Er1Ag1 estão expostos na Figura 23. Nota-se absorções referentes as transições do estado fundamental  $^4I_{15/2}$  do érbio para os níveis  $^4F_{9/2}$  (653 nm),  $^4S_{3/2}$  (544 nm),  $^2H_{11/2}$  (522 nm),  $^4F_{7/2}$  (489 nm),  $^4F_{5/2}$  (452 nm),  $^4F_{3/2}$  (443 nm) e  $^2H_{9/2}$  (407 nm). Em estudos já publicados, o vidro zinco telureto da atual pesquisa dopado apenas com NPs de Ag apresentou banda de RPSL entre 550 nm e 600 nm (DOUSTI *et al.*, 2012; DOUSTI *et al.*, 2013). Desta forma, a codopagem com NPs de Ag e  $Er^{3+}$  pode levar a sobreposição da banda de absorção dos níveis  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$  e  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  do  $Er^{3+}$  com a banda de RPSL das nanopartículas de Ag NPs nos vidros zinco teluretos que analisamos, ocultando-a.

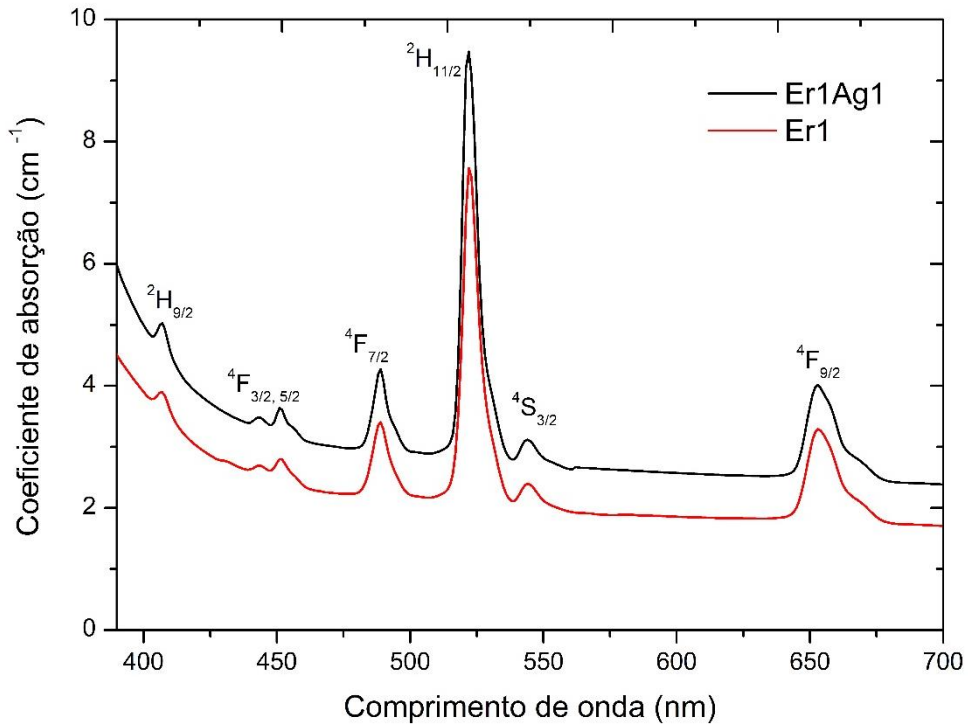
Outros sistemas vítreos com base em telureto também reportam a localização da RPSL nessa região verde. Em vidro oxifluorotelureto, essa banda se estende entre 430 nm e 580 nm (RAJESH *et al.*, 2013); em vidros boroteluretos, os picos da RPSL ocorreram em 550 nm e 580 nm em zinco-teluretos (MAHRAZ; SAHAR.; GHOSHAL, 2015). Já em zinco teluretos, a RPSL se apresentou como um único pico em 560 nm (QI *et al.*, 2014).

De acordo com a teoria de Mie, o comprimento de onda onde ocorre a banda de absorção máxima é:

$$\lambda_{max}^2 = (2\pi c)^2 m N e^2 (\epsilon_{\infty} + 2n^2) / \epsilon_0 \quad (35)$$

onde  $N$  é quantidade de elétrons livres,  $n$  é o índice de refração,  $m$  é a massa do elétron, “ $e$ ” é a carga do elétron,  $c$  é a velocidade da luz,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\epsilon_\infty$  é a função dielétrica do metal.

Figura 23 – Espectros de absorção no Uv-Vis para as amostras Er1 e Er1Ag1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Dessa forma, como os vidros teluretos tem  $n \cong 2$ , a banda de ressonância das NPs de Ag acaba sofrendo um deslocamento para a região verde (HUANG *et al.*, 2016). Isso faz com que, em vidros teluretos dopados com érbio, essa banda possa sofrer a sobreposição supracitada com as absorções do érbio.

#### 4.1.3 Espectro de emissão e tempo de vida

Na Figura 24 (a), encontram-se os espectros de emissão das amostras Er1, Er1Ag1 e Er1Ag2 entre 500 nm e 700 nm, coletados em temperatura ambiente. São identificadas as transições dos níveis  ${}^2H_{11/2}$  (538 nm),  ${}^4S_{3/2}$  (559 nm) e  ${}^4F_{9/2}$  (678 nm) para o nível fundamental  ${}^4I_{15/2}$ . Após a excitação laser em 980 nm, o nível  ${}^4I_{11/2}$  é excitado através da absorção do estado fundamental (AEF), ou por transferência de energia (TE I) entre íons érbio. A partir desse nível, poderá ocorrer tanto a absorção do estado excitado (AEE), como transferência de energia (TE

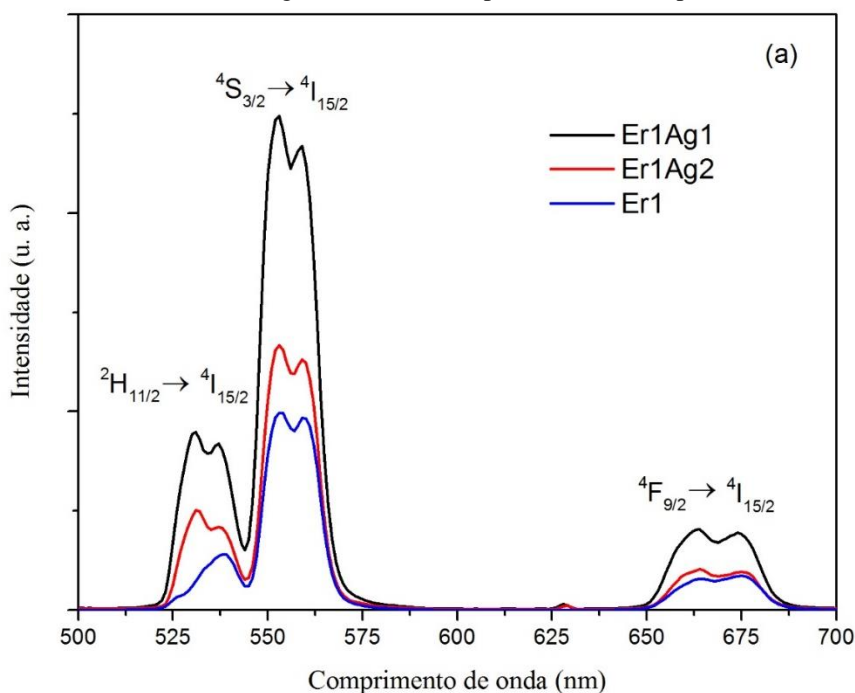
II) entre os íons, que levará elétrons até o nível  $^4F_{7/2}$ . Ao chegar nesse nível, ocorrerá decaimento multifônon que popula os níveis  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  e  $^4F_{9/2}$ . Como a concentração de érbio não é baixa (a partir de 1% mol  $Er_2O_3$  em ambas as amostras), consideramos também possível que o nível  $^4F_{9/2}$  possa ser preenchido por meio de relaxação cruzada (RC). Os possíveis mecanismos para a CAE, anteriormente descritos, são representados pela Figura 4.5 (b).

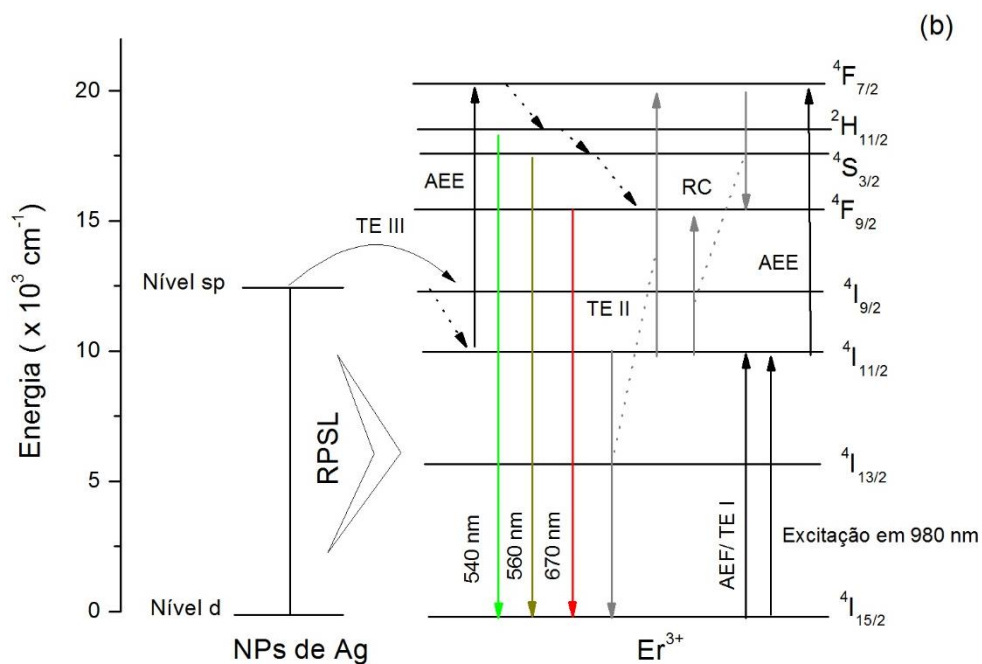
É notório que ocorre um aumento da luminescência na presença das NPs de prata. As principais justificativas para esse aumento da luminescência são:

I- Aumento do campo local: É possível que as NPs interajam diretamente com as emissões do érbio. S. Meng *et al.* (2020) reportam que parte das emissões dos  $TR^{3+}$  (íons terras-raras), em comprimentos de onda na região da RPSL, sejam absorvidas e induzam ao aumento do campo local nas proximidades das NPs de prata. Este efeito é benéfico para as emissões e, provavelmente, ocorreu na amostra Er1Ag1.

Porém, Fares *et al.* (2014) ressaltam que esse tipo de interação NPs- $TR^{3+}$  pode levar a redução das emissões à medida que seja tão intensa a ponto de se tornar um canal de desexcitação do érbio, ocorrendo principalmente quando há o aumento da concentração de NPs. Portanto, a supressão da luminescência na amostra Er1Ag2 pode está diretamente relacionada a transferência reversa de energia do érbio para as NPs de Ag.

Figura 24 – (a) Espectros de emissão sob excitação laser de 980 nm (230 mW) para as amostras Er1, Er1Ag1 e Er1Ag2. (b) Descrição dos possíveis mecanismos para a CAE incluindo a participação das NPs de prata por transferência de energia e efeito do campo local induzido pela RPSL.





Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

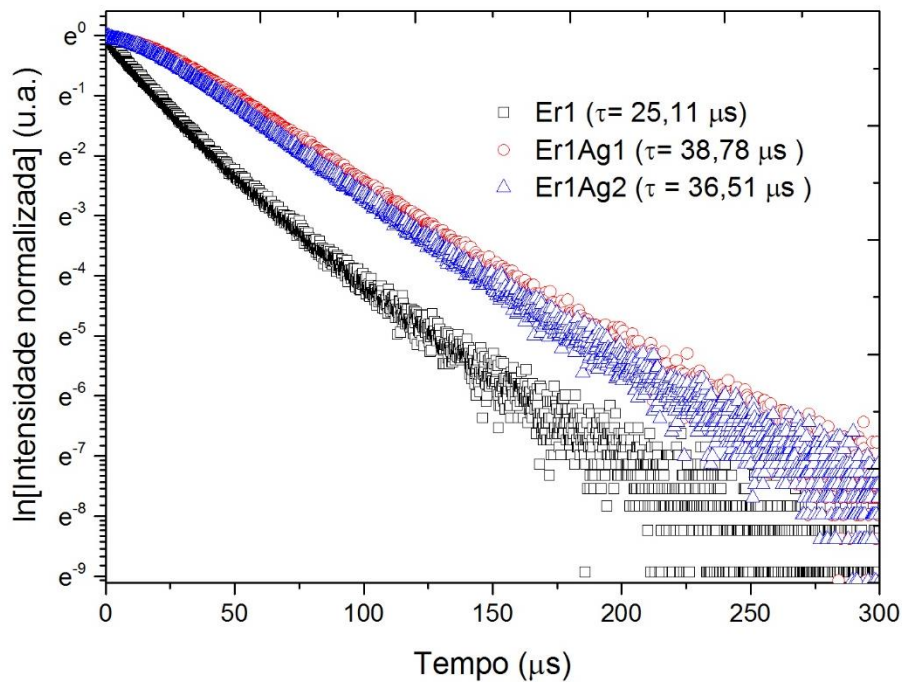
II- Transferência de energia entre as nanopartículas de prata e o érbio: Dousti *et al.* (2013) creditam esse aumento da luminescência a pequena energia de Fermi das NPs de prata, que podem ter elétrons levados a banda de condução, quando excitadas na região do infravermelho próximo. Isso proporciona uma possível interação entre o nível  $4I_{9/2}$  do érbio e a banda sp do metal, que passam a atuar como um segundo canal de excitação, através da transferência de energia  $Ag^0 \rightarrow Er^{3+}$  de forma não-radiativa (TE III), conforme esquematizado pela Figura 24 (b).

Além disso, parte do precursor pode se converter em espécies não-plasmônicas de Ag durante o tratamento térmico. Sabe-se que essas espécies não-plasmônicas de Ag podem interagir com o  $Er^{3+}$  quando excitadas com comprimentos de onda entre 300 nm - 480 nm (RAJESH *et al.*, 2017). Para elucidar a possível existência dessas espécies não-plasmônicas, realizamos o cálculo do tempo de vida do nível  $4S_{3/2}$  sob excitação em 480 nm.

Na Figura 25, constatamos que o tempo de vida médio da emissão em 559 nm aumentou de 25,11  $\mu s$  (Amostra Er1) para 38,78  $\mu s$  (Amostra Er1Ag1). Esse fato pode estar associado a transferência de energia operante entre as espécies de Ag para o íon  $Er^{3+}$ , além do efeito proporcionado pelo aumento do campo local induzido pela RPSL das nanopartículas de Ag. Já a amostra Er1Ag2 sofre supressão da luminescência devido a possível transferência reversa de energia dos íons érbios para as espécies não-plasmônicas de Ag e nanopartículas de Ag.



Figura 25 – Curvas de decaimento do tempo de vida da emissão 559 nm ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) sob excitação laser de 480 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Portanto, o aumento do campo local e a possibilidade de transferência de energia não-radiativa entre as NPs de Ag e o  $Er^{3+}$  são mecanismos mais prováveis para o aumento das emissões verificado sob excitação em 980 nm. Ressaltamos que não descartamos a hipótese de também terem sido formadas espécies não-plasmônicas, já que verificamos o aumento do tempo de vida da transição  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  sob excitação em 480 nm para as amostras Er1Ag1 e Er1Ag2.

Prosseguimos fazendo a análise termométrica apenas com o vidro Er1 e Er1Ag1, já que o efeito dessa possível transferência reversa na amostra Er1Ag2, com o aumento da concentração de NPs, pode atenuar os benefícios proporcionados pelo aumento do campo local na CAE do érbio.

#### 4.1.4 Termometria óptica

Na Figura 26, os espectros de emissão normalizados pelo pico da transição  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  demonstram as emissões do nível  $^2H_{11/2}$  aumentam com a temperatura, confirmando o acoplamento térmico (RAKOV; MACIEL, 2012). Os espectros de emissão podem ser deconvoluídos em quatro bandas gaussianas com picos em, aproximadamente, 525 nm, 537 nm, 551 nm e 559 nm, conforme mostra a Figura 27.

Vijaya *et al.* (2013) e León-Luis *et al.* (2013) ponderam que existe uma proporcionalidade entre a intensidade das emissões e a área das bandas das emissões. Em nossas amostras notamos que, especialmente, para a amostra Er1 houve uma sobreposição significativa das duas bandas de emissão do nível  $^2H_{11/2}$ , vide Figura 27 (a). Essa sobreposição pode gerar uma variação significativa no valor dos picos com o aumento da temperatura, fazendo com que o ajuste da função de fluorescência pela razão das intensidades seja afetado.

Adotamos as seguintes abordagens para verificar se ocorreria uma diferença significativa entre usar o pico das emissões ou as áreas das emissões. Utilizamos a razão das intensidades ( $R_I$ ) descritas como  $R_{IEr1}$  para a amostra Er1 e  $R_{IEr1Ag1}$  para a amostra Er1Ag1, usando os seguintes picos de intensidade como referência:

$$R_{IEr1} = \frac{\text{Intensidade em } 538 \text{ nm}}{\text{Intensidade em } 559 \text{ nm}} \quad (36)$$

$$R_{IEr1Ag1} = \frac{\text{Intensidade em } 537 \text{ nm}}{\text{Intensidade em } 559 \text{ nm}} \quad (37)$$

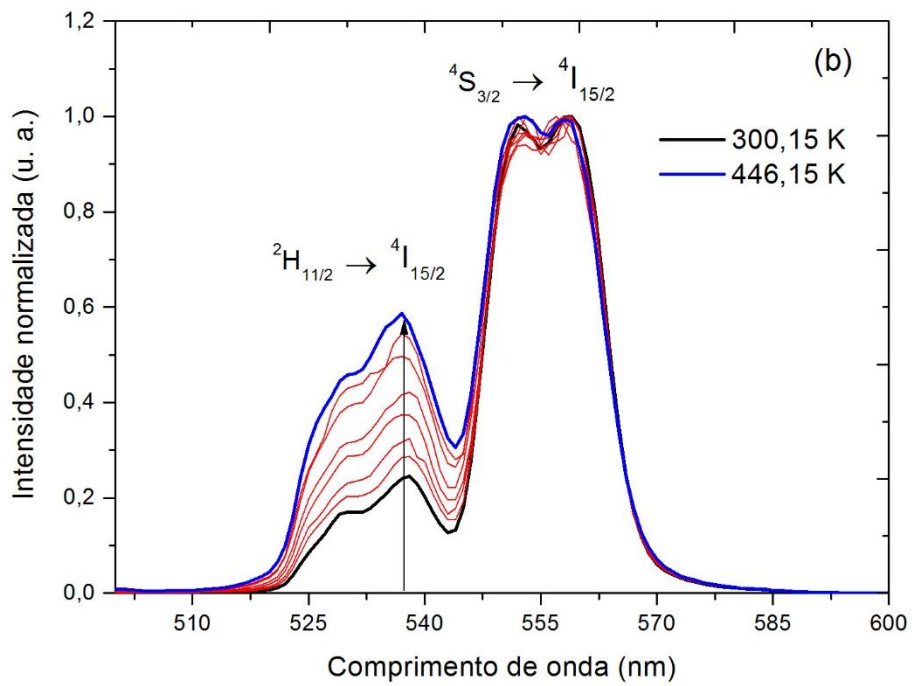
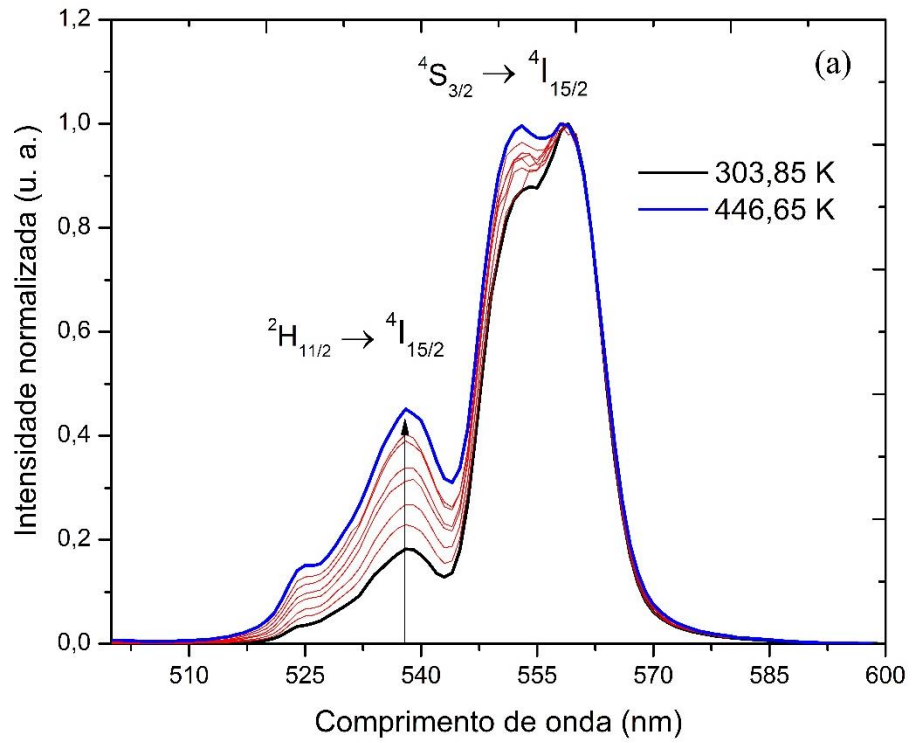
Posteriormente, utilizamos o cálculo da razão entre as áreas integradas das emissões ( $R_A$ ) equacionado pela seguinte razão:

$$R_A = \frac{A_1 + A_2}{A_3 + A_4} \quad (38)$$

onde  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  e  $A_4$  são as áreas das bandas gaussianas com pico em torno de 531 nm, 537 nm, 551 nm e 559 nm, respectivamente. Ressaltamos que todas as deconvoluções que foram realizadas tem Ajuste  $R^2$  superior a 0,997.

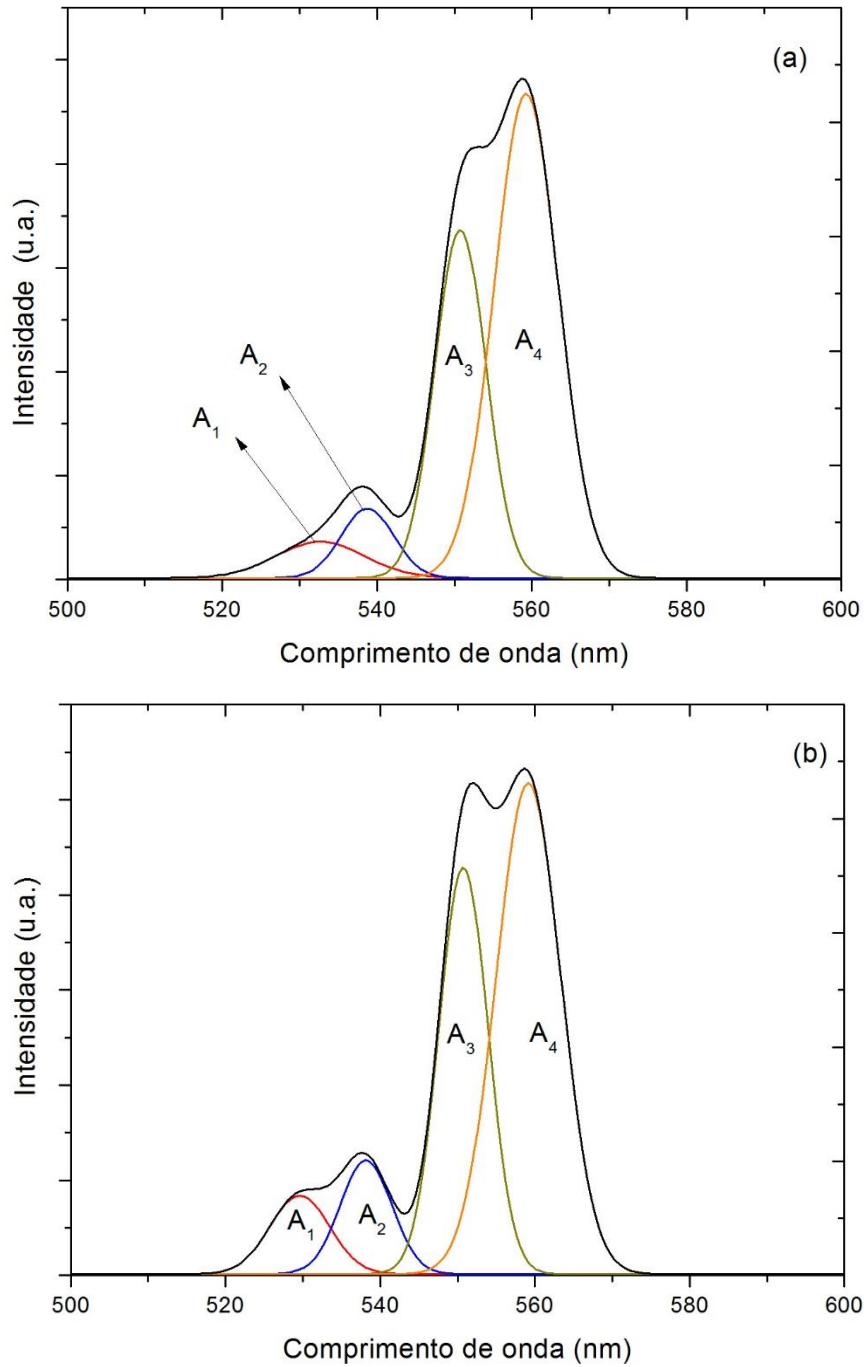


Figura 26– Variação dos espectros de luminescência normalizados em função da temperatura. (a) amostra Er1 e (b) amostra Er1Ag1. A seta indica o sentido de crescimento da temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 27 – Deconvolução das bandas de emissão luminescente referentes a (a) amostra Er1 e (b) amostra Er1Ag1.



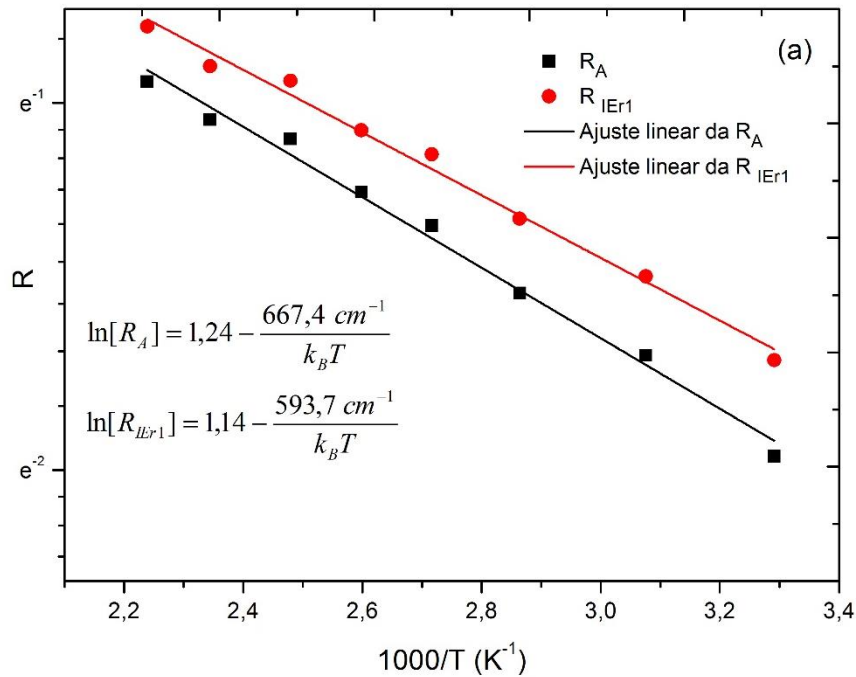
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

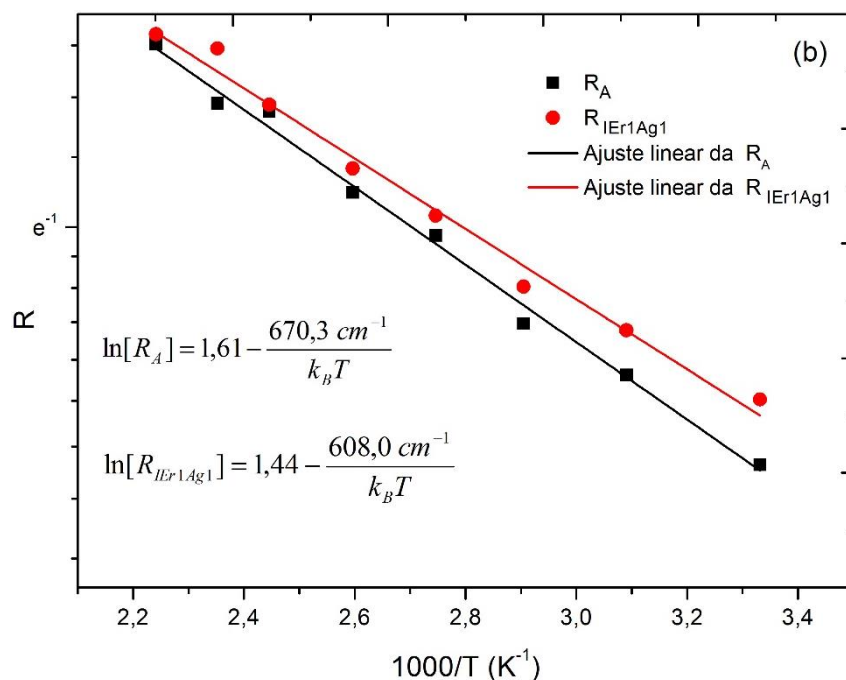
Conforme Figura 28 (a), nós constatamos que, para a amostra Er1, a razão de fluorescência utilizando  $R_A$  apresenta valores menores do que ao utilizar  $R_{IEr1}$ . Há uma variação considerável na diferença de energia calculada utilizando as duas abordagens. Ao utilizar a  $R_A$ , a diferença de energia estimada é  $\Delta E = 667,4 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto a  $R_{IEr1}$  estima em  $\Delta E = 593,7 \text{ cm}^{-1}$ .

Na Figura 28 (b), vê-se que o mesmo ocorreu para a amostra Er1Ag1, que mostrou uma diferença entre as razões mais sutil. Enquanto o ajuste pela  $R_{IEr1Ag1}$  estima a  $\Delta E = 608 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando a  $R_A$  se encontra o valor de  $\Delta E = 670,3 \text{ cm}^{-1}$ . Observe que as diferenças de energia calculadas pela  $R_A$  convergem para  $\Delta E = 670 \text{ cm}^{-1}$  para ambas as amostras. Portanto, consideramos o ajuste pela metodologia  $R_A$  para calcular os parâmetros termométricos, já que valores menores de  $\Delta E$  poderiam subestimar os parâmetros termométricos e impedir que fique claro o efeito das nanopartículas de prata no vidro zinco telureto.

Pelo espectro de absorção no UV-Vis, a  $\Delta E$  entre os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  é em torno de  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Rakov e Maciel (2012) atribuem a discrepância entre o valor espectral da diferença de energia para o valor calculado nos experimentos de termometria óptica à excitação dos subníveis Starks superiores do nível  $^4S_{3/2}$  e  $^2H_{11/2}$  causado pelo aquecimento óptico proporcionado pelo *laser* de onda contínua. Segundo esses autores, isso reduz a diferença de energia mensurada nos experimentos de termometria óptica, sendo o uso do *laser* pulsado uma forma de reduzir a população desses subníveis Stark e propiciar um aumento na  $\Delta E$  calculada. Prova disso que, ao excitar com *laser* pulsado, o parâmetro da  $\Delta E$  reportado por eles é bem próximo ao valor espectral.

Figura 28 – Mono-log do ajuste linear da razão de fluorescência usando as metodologias  $R_A$  e  $R_I$  para (a) amostra Er1 e (b) amostra Er1Ag1.





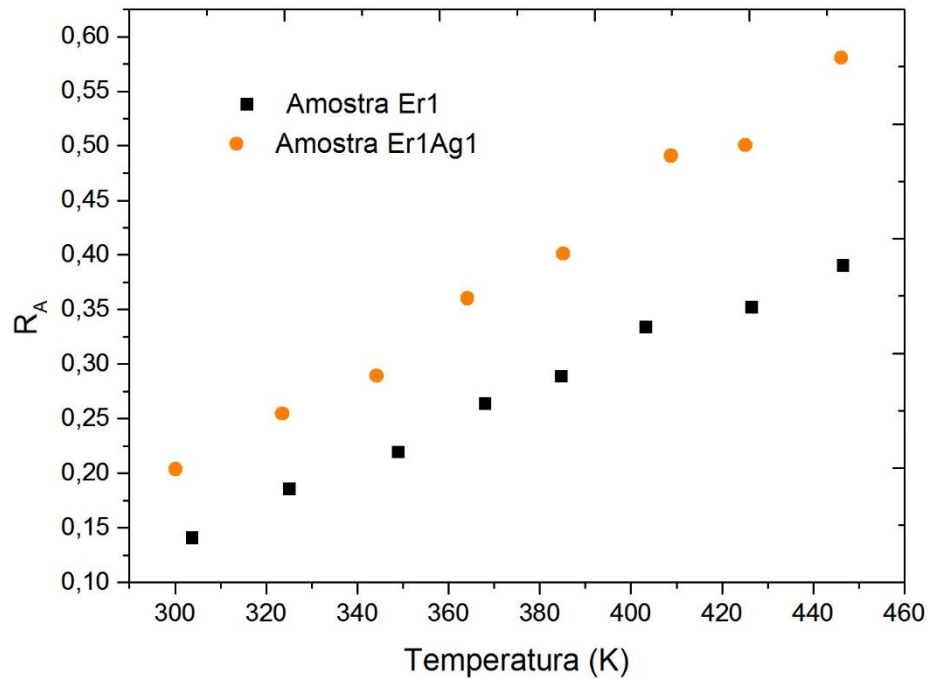
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Por outro lado, Wang *et al.* (2015) atribuem essa discrepância a participação de outros processos interferindo no acoplamento térmico. Como visto anteriormente na seção 2, a fórmula da razão de fluorescência se baseia exclusivamente na mecânica estatística dos estados de energia pela Lei de distribuição de Boltzmann. Porém, é possível que, com o aumento da temperatura, os fônons passem a assistir as transferências de energia dos níveis termicamente acoplados para os demais níveis abaixo, caso do nível  $^4F_{9/2}$  no érbio, o que pode afetar a diferença de energia calculada (LAI *et al.*, 2010).

#### 4.1.5 Influência das Ag NPs no acoplamento térmico

Na Figura 29, é notório o aumento na razão de fluorescência na presença de nanopartículas usando a metodologia  $R_A$ . Liu e Heo (2018) relataram que em vidros oxifluoretos dopados com NPs de prata existe um aumento significativo da temperatura local à medida que a banda de plasmon se aproximou dos níveis  $^4S_{3/2}$  e  $^2H_{11/2}$ . Eles atribuem ao aquecimento localizado proporcionado pelas nanopartículas de prata, que absorvem parte das emissões do érbio entre 520 nm - 550 nm e dissipam na forma de calor. Isto aumentaria a população transferida no acoplamento térmico dos íons érbios próximos a elas. Segundo eles, esse aquecimento localizado depende fortemente da potência de excitação.

Figura 29 – Comparativo da razão de fluorescência pela área entre as amostras Er1 e Er1Ag1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

No nosso caso, a excitação ocorreu com o *laser cw* configurado em potência de 230 mW durante todo o experimento. Desta forma, esse aquecimento localizado provavelmente não explica completamente o aumento da razão de luminescência devido à baixa potência. Por outro lado, nós supomos que a principal relação entre os efeitos plasmônicos e termometria óptica está na manutenção de elevadas taxas de excitação na vizinhança das NPs mesmo em elevadas temperaturas, compensando a possível redução na absorção óptica sofrida pelos íons terras-raras com o aumento da temperatura (RAI, 2007).

O possível aumento do campo elétrico nas proximidades das nanopartículas deveria afetar as transições  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de forma igual, já que ambas são transições por dipolo elétrico (WANG *et al.*, 2015). Em temperatura ambiente, a amostra Er1Ag1 tem um aumento de 2,4 vezes na transição  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (559 nm), quando comparada a amostra Er1. Por outro lado, há um aumento de aproximadamente 3 vezes na transição  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (537 nm) na amostra Er1Ag1, se comparada a amostra Er1.

O beneficiamento da transição hipersensível  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  indica que existem alterações, além do efeito do campo local, que a favorecem. A frequência de oscilador ( $f_{exp}$ ) dessa transição é dada como (CARNALL *et al.*, 1978):

$$f_{exp} \propto 0,7125\Omega_2 + 0,4125\Omega_4 + 0,0925\Omega_6 \quad (39)$$

onde  $\Omega_x$  (X=2, 4 e 6) são os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt.

Diferentes estudos atestam que a adição de nanopartículas de prata em vidros teluretos aumentam o parâmetro  $\Omega_2$ , o que significa uma ampliação na assimetria e/ou covalência das ligações do érbio, beneficiando essa emissão (HUANG *et al.*, 2013; AMJAD *et al.*, 2013). Portanto, a mudança no ambiente químico do érbio induzido pelas NPs de prata também afeta positivamente a emissão do nível superior do acoplamento térmico, o que implica em maiores razões de fluorescência.

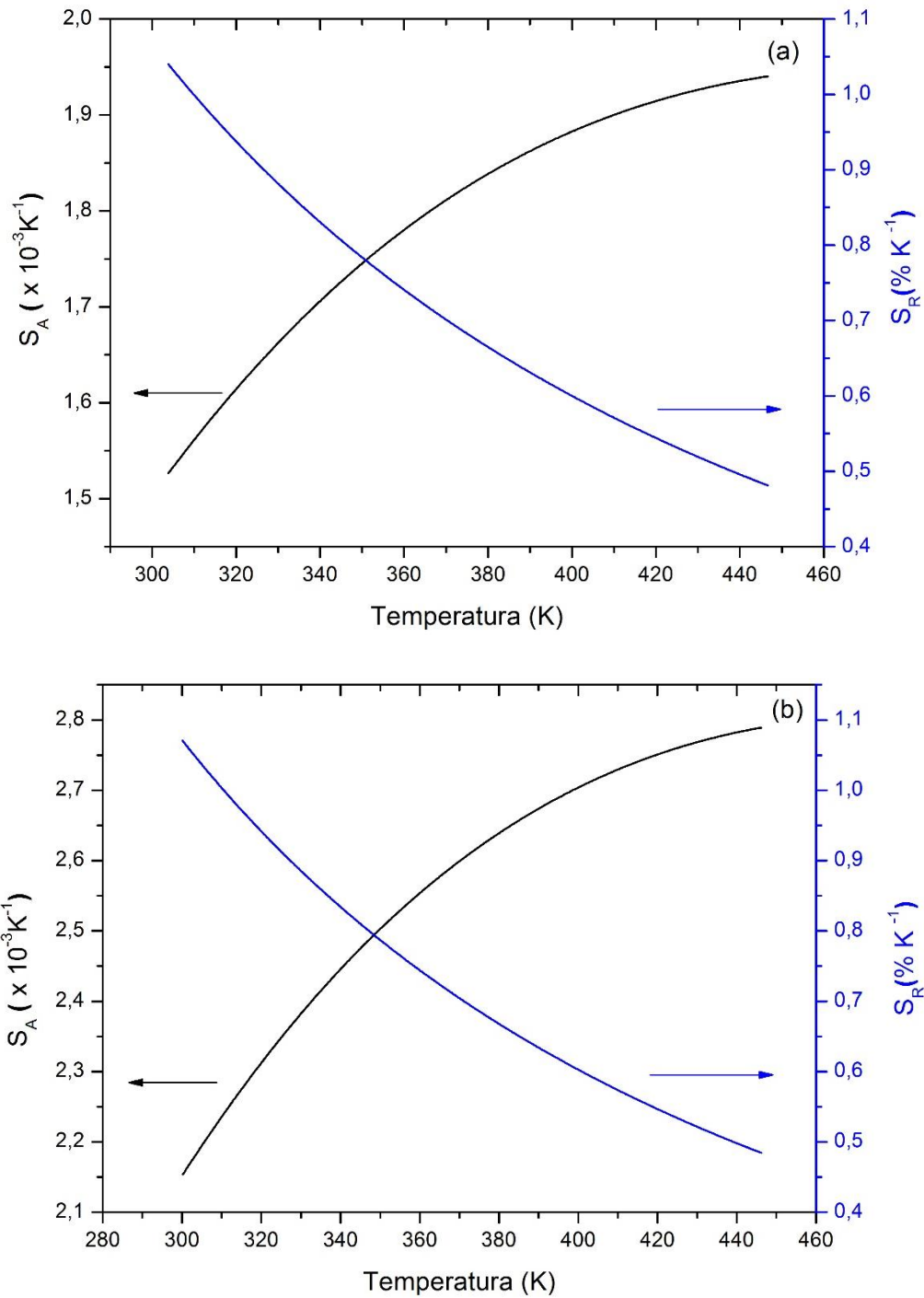
Nesse panorama, o aumento da razão de luminescência tem sido um tópico recorrente em diferentes pesquisas em termometria óptica com érbio, já que eleva os valores da sensibilidade absoluta. Diferentes estratégias são usadas para aumentar essa razão de fluorescência, destacando-se a redução da concentração do érbio, uma vez que reduz a transferência de energia entre os íons e amplia consideravelmente as emissões do nível superior  $^2H_{11/2}$  (VIJAYA *et al.*, 2013; LEÓN-LUIS *et al.*, 2013). Nesse cenário, adiciona-se também a codopagem com outros íons terras-raras como  $Yb^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$ , que aumentam a razão de fluorescência por meio de transferência de energia (DEY; PANDEY; RAI, 2014). Por sua vez, nossos resultados indicam que a inclusão de nanopartículas de prata também é um meio eficaz para obter maiores razões de fluorescência.

#### 4.1.6 Sensibilidade relativa e absoluta

Como as nanopartículas aumentaram a razão de fluorescência  $R_A$ , houve um aumento significativo na sensibilidade absoluta ( $S_A$ ), conforme mostra a Figura 30. Enquanto a amostra Er1 tem como  $S_A$  máxima  $1,94 \times 10^{-3} K^{-1}$  em 446 K, a amostra Er1Ag1 possui durante todo o experimento  $S_A$  superior a esse valor, alcançando  $2,79 \times 10^{-3} K^{-1}$  em 446 K.

Por outro lado, a  $S_R$  é afetada exclusivamente pela diferença de energia encontrada entre os níveis considerados, como ressaltamos na Seção 2. Como as NPs de prata não afetaram essa diferença de energia, conseqüentemente não houve nenhuma mudança substancial nos valores de  $S_R$ , sendo ambos próximos aos que já foram reportados na literatura como mostra a Tabela 4.

Figura 30 – Sensibilidade absoluta e relativa. (a) Amostra Er1 e (b) Amostra Er1Ag1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Para ampliar a análise comparativa, selecionamos trabalhos que também optaram por fazer a razão de luminescência usando a área das emissões, expostos na Tabela 4. Dessa forma é possível comparar também a  $S_A$ , uma vez que a metodologia para calcular a razão foi a mesma. O aumento significativo da razão de luminescência na presença das NPs de prata torna o vidro de zinco telureto com  $S_A$  máxima comparável à do vidro oxifluoreto (FENG, L. *et al.*, 2010),

vidro fluorindoato (HARO-GONZÁLEZ *et al.*, 2011) e vitrocerâmica NaYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> (HU *et al.*, 2016). Porém, permanece com valores de S<sub>A</sub> inferiores ao já reportado em outros vidros teluretos (LEAL *et al.*, 2019), vitrocerâmica de borofosfatos (SHANG *et al.*, 2019), vidros fosfatos (CHEN, Y. *et al.*, 2017) e pós de silicato de ítrio (RAKOV; MACIEL, 2012).

Tabela 4 – Valores das curvas da S<sub>R</sub> e máximo da S<sub>A</sub> para diferentes hospedeiros dopados com Er<sup>3+</sup> e co-dopados com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> aplicados em termometria óptica usando a razão das áreas dos níveis termicamente acoplados.

Materiais dopados	S <sub>R</sub> (% K <sup>-1</sup> )	S <sub>A-max</sub> (x10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	Ref.
Er <sup>3+</sup> : Vidro zinco fluorofosfato	1256/T <sup>2</sup>	7,9	Vijaya <i>et al.</i> (2013)
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> : Vidro telureto	962,4/T <sup>2</sup>	5,9	Leal <i>et al.</i> (2016)
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> : Pós de silicato de ítrio	817/T <sup>2</sup>	5,6	Rakov e Maciel (2012)
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> : Vidro fosfato	1121,4/T <sup>2</sup>	4,9	Y. Chen <i>et al.</i> (2017)
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> : Vitrocerâmica de borofosfato	1481,4/T <sup>2</sup>	4,6	Shang <i>et al.</i> (2019)
Er <sup>3+</sup> : Vitrocerâmica de NaYb <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	1213,6/T <sup>2</sup>	3	Hu <i>et al.</i> (2016)
Er <sup>3+</sup> : Vidro fluorindoato	1167,6/T <sup>2</sup>	2,8	Haro-González <i>et al.</i> (2011)
Amostra Er1Ag1	964,5/T <sup>2</sup>	2,8	Atual estudo
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> : Vidro Oxifluoreto	1035/T <sup>2</sup>	2,7	L. Feng <i>et al.</i> (2010)
Amostra Er1	960,3/T <sup>2</sup>	1,9	Atual estudo

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

#### 4.2 INFLUÊNCIA DO PbF<sub>2</sub> EM VIDROS DE TUNGSTÊNIO SÓDIO FOSFATO PARA APLICAÇÃO EM TERMOMETRIA ÓPTICA

Em vidros, os modificadores de rede podem ser os principais responsáveis pelo aumento da luminescência. Reddy, Vijaya e Raju (2013) atribuem que modificadores de rede contendo óxidos de metais pesados, como o PbO, estão relacionados a redução da energia de fônons da matriz, ao aumento do índice de refração e a estabilidade térmica. Adicionalmente, essa categoria de modificadores de rede está atrelada ao favorecimento de processos radiativos em detrimento de processos não-radiativos, como já reportado por Zur, Pirsaski e Pisarska (2011) para o aumento das taxas radiativas em maiores concentrações de PbO em um vidro chumbo-borato dopado com Tb<sup>3+</sup>.

Por outro lado, a literatura reporta também o aumento no tempo de vida dos níveis emissores, indicando uma redução das taxas não-radiativas. Singh e Rai (2007) confirmam que óxidos como BaCO<sub>3</sub> e PbO aumentaram tanto o tempo de vida do Ho<sup>3+</sup> dopado em vidros teluretos, como também ampliaram a faixa de temperatura onde a amostra pode ser usada como sensor térmico sem que ocorra danos a estrutura do vidro.



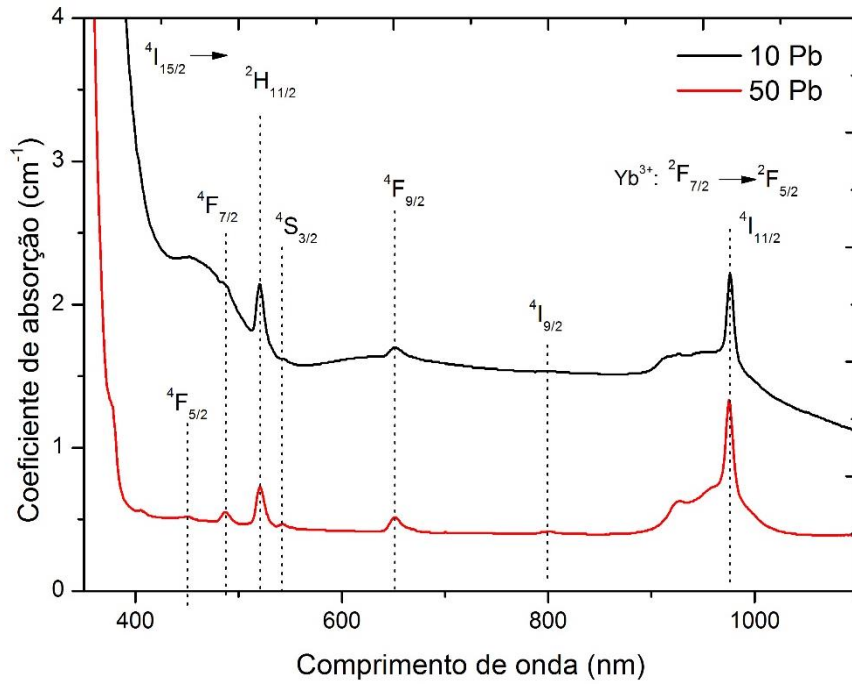
Nesta seção, o foco será os benefícios trazidos pela adição de  $\text{PbF}_2$  como modificador de rede no vidro de tungstênio sódio fosfato, uma vez que componentes fluoretos têm seus efeitos benéficos para maiores CAE e redução da energia de fônon dos sistemas vítreos (CHEN, S. *et al.*, 2020). Em artigo previamente publicado, o  $\text{PbF}_2$  possibilitou um aumento considerável do tempo de vida da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  nessa matriz vítrea, além de ter proporcionado um ambiente químico mais simétrico, segundo análise baseada nos parâmetros de Judd-Ofelt (NARDI *et al.*, 2015). Portanto, nós buscamos elucidar como o  $\text{PbF}_2$  contribui para a melhoria dos parâmetros termométricos e favorece o uso dessa matriz vítrea como sensor de temperatura ao ser codopado com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ . As amostras analisadas nesse estudo comparativo possuem a composição  $(99,4-x)[0,4\text{WO}_3-0,6\text{NaPO}_3] - x\text{PbF}_2 : 0,5\text{Yb}_2\text{O}_3:0,1 \text{Er}_2\text{O}_3$  onde  $x=10$  e 50 mol % são nomeadas ao longo desse estudo como amostra 10Pb and 50Pb, respectivamente.

#### 4.2.1 Espectro de absorção e CAE

Na Figura 31, destacam-se as transições do estado fundamental do érbio ( $^4\text{I}_{15/2}$ ) para os níveis  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$  e  $^4\text{F}_{5/2}$ . Como esperado, em torno de 980 nm há uma banda alargada de absorção, onde se sobrepõe a absorção  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  do érbio com a absorção  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$ . É notório que após a adição do  $\text{PbF}_2$  ocorre um aumento significativo da transparência da amostra. Braz (2014) atribui a elevada absorção em torno de 450 nm na amostra 10Pb devido à redução do  $\text{W}^{6+}$  para a forma  $\text{W}^{5+}$ , que absorve nessa região. Enquanto isso, na amostra 50Pb essa redução é pequena e não afeta a transparência, além do  $\text{PbF}_2$  ser responsável pelo aumento do caráter iônico do vidro, o que desloca o limite de transparência para um comprimento de onda menor que 400 nm (BRAZ, 2014).

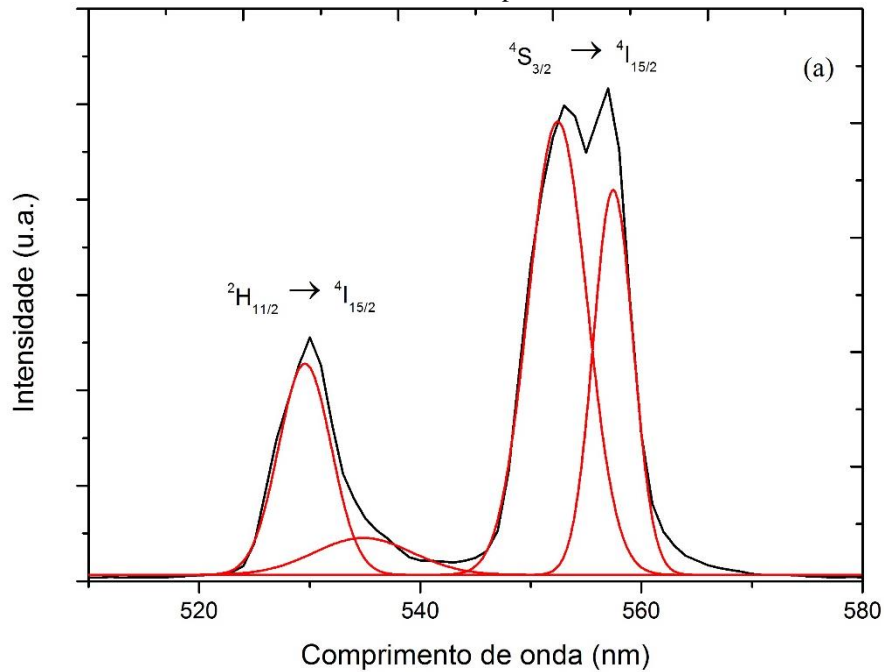
A CAE a temperatura ambiente está exposta na Figura 32. Além do alargamento espectral que convencionalmente é reportado para hospedeiros amorfos, devido a cada íon sofrer a ação de um campo cristalino vizinho ligeiramente diferente, verificamos que as transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  são caracterizadas pela existência de duas bandas em cada transição. Segundo Rivera, Ferri e Marega (2012) este fato se deve ao campo cristalino também influenciar a divisão das linhas espectrais de um mesmo nível, através do efeito Stark, fazendo com que mais de uma banda possa ser associada a uma mesma transição, como é visto na Figura 32. Nesse caso, as bandas com pico em torno de 530 nm e 536 nm estão associadas a transição  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , enquanto as bandas em torno de 549 nm e 557 nm correspondem a transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

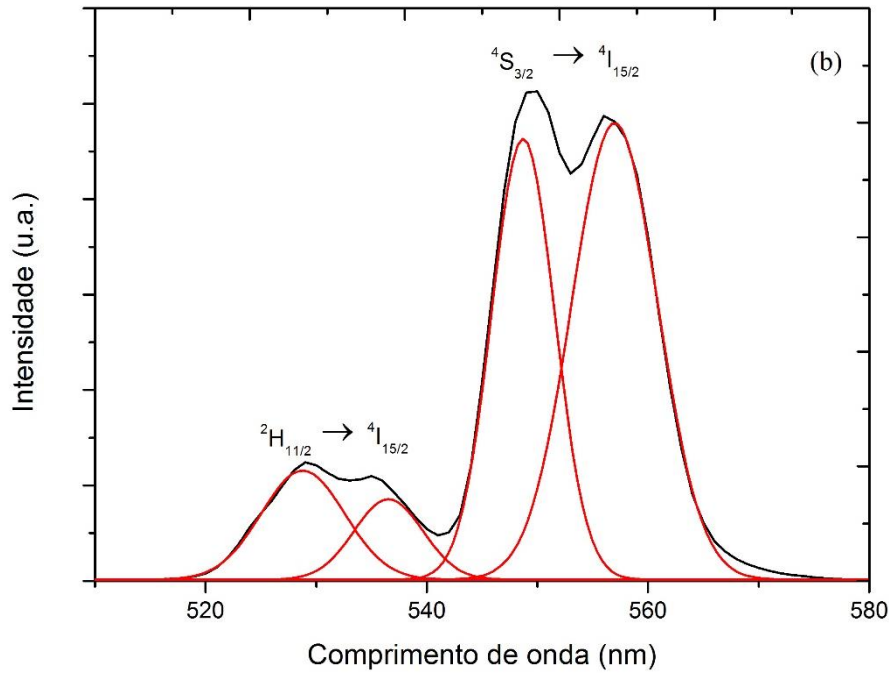
Figura 31 – Espectro de absorção das amostras 10Pb e 50Pb.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 32 – Espectro de emissão para a amostra (a) 10Pb e (b) 50Pb. Ambos espectros foram deconvoluídos em bandas Gaussianas simbolizadas por curvas vermelhas.





Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A transição  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do érbio é conhecida por ser hipersensível, ou seja, está sujeita a ser mais afetada pelo ambiente químico do íon do que a transição  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (PRADEESH *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 2020). Afim de ser mais didático, abaixo está descrita a frequência de oscilador dessa transição com base nos parâmetros de Judd-Ofelt (CARNALL *et al.*, 1978):

$$f_{exp} \propto 0,7125\Omega_2 + 0,4125\Omega_4 + 0,0925\Omega_6 \quad (40)$$

Note que o parâmetro  $\Omega_2$  exerce forte influência nessa transição, sendo esse parâmetro maior em ambientes com alto grau de assimetria ao redor do íon  $TR^{3+}$  e/ou quando as ligações do íon  $TR^{3+}$  tem caráter covalente (REDDY, VIJAYA; RABU, 2013). Nesse contexto, notamos que as emissões do nível  ${}^2H_{11/2}$  são ainda menores do que as emissões do nível  ${}^4S_{3/2}$  na amostra 50Pb se comparada a amostra 10Pb. Em temperatura ambiente, a razão da intensidade entre os picos em 530 nm e 557 nm é, aproximadamente, 0,5 para a amostra 10Pb. Enquanto a razão entre os picos em 529 nm e 559 nm possui valor 0,24 para a amostra 50Pb.

Essa diferença ocorre porque o aumento da concentração de  $PbF_2$  cria um ambiente mais simétrico como já reportado por Nardi *et al.* (2015), reduzindo o parâmetro  $\Omega_2$ . Isto implica na redução da emissão hipersensível em relação a emissão  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  com o aumento de  $PbF_2$ . Além disso, a amostra 50Pb apresenta bandas mais largas provavelmente devido a um campo ligante mais intenso com a presença de mais flúor na vizinhança do  $Er^{3+}$ .

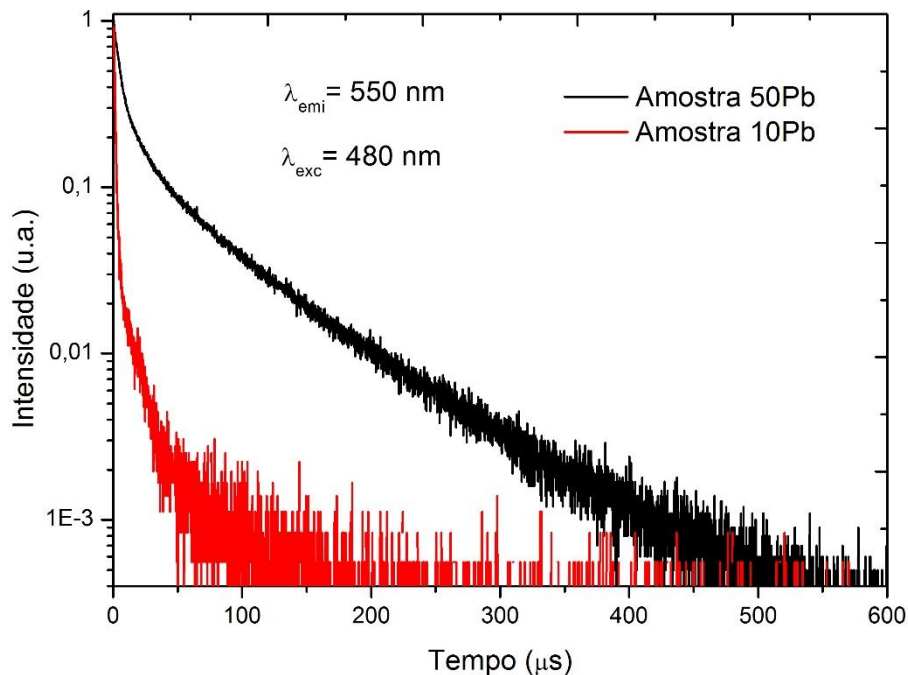
Por outro lado, calculamos o tempo de vida médio da emissão  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  através da seguinte equação:

$$\tau = \frac{\int t \times I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad (41)$$

onde  $I(t)$  é a intensidade em função do tempo e  $t$  é o tempo. Ao aumentar a concentração de 10Pb para 50Pb, ocorreu um aumento significativo do tempo de vida de 33  $\mu\text{s}$  para 64  $\mu\text{s}$ , conforme pode ser visto na Figura 33. Esse aumento no tempo de vida está intrinsecamente relacionado a mudança nos modos vibracionais encontrados nas amostras. Através de espectroscopia Raman, verificou-se que o pico de modo vibracional mais intenso é  $965 \text{ cm}^{-1}$  na amostra 10Pb, enquanto é  $930 \text{ cm}^{-1}$  para a amostra 50Pb, confirmando a capacidade do  $\text{PbF}_2$  em reduzir a energia de fônon da matriz ao enriquecer a vizinhança do  $\text{Er}^{3+}$  com fluoreto ao invés de oxigênio (NARDI *et al.*, 2015).

Logo, a redução do modo vibracional pode contribuir para uma menor taxa de decaimento multifônon para os níveis abaixo, o que leva ao aumento do tempo do estado excitado  ${}^4S_{3/2}$  (SINGH; RAI, 2007). Para fins de termometria óptica, esse aumento no tempo de vida do nível inferior do acoplamento térmico é crucial para que uma maior população esteja disponível para ser transferida.

Figura 33 – Decaimento da emissão  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (550 nm) para as amostras 50Pb e 10Pb sob excitação de 480 nm.

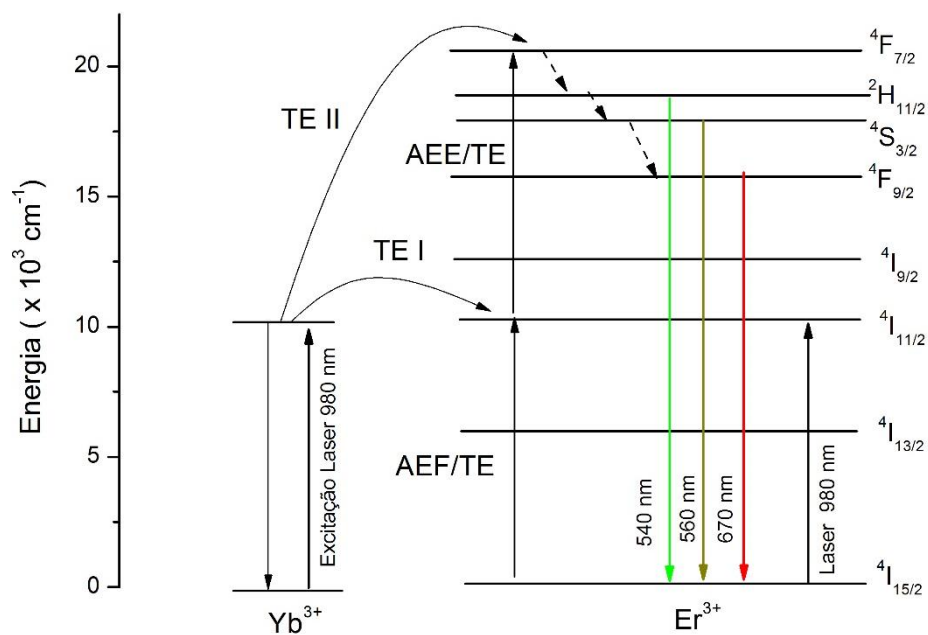


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Como pode ser visto na Figura 34, as emissões verdes podem ser explicadas por possíveis mecanismos de absorção do estado excitado (AEE), absorção do estado fundamental (AEF) e transferências de energia (TE) entre íons (KALINICHEV *et al.*, 2019; LISIECKI *et al.*, 2020). Inicialmente, o nível  $^4I_{11/2}$  pode ser excitado por transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Er^{3+}$ , ou pela AEF a partir do nível  $^4I_{15/2}$ . Posteriormente, uma nova transferência de energia pode ocorrer entre  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$  excitando elétrons para o nível  $^4F_{7/2}$ , sendo também possível que esse nível seja excitado por AEE a partir do nível  $^4I_{11/2}$ . Por sua vez, o nível  $^4F_{7/2}$  é desexcitado através de transições multifônons e preenche os níveis  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  e  $^4F_{9/2}$ , que estão imediatamente abaixo dele, gerando emissões em torno de 540 nm, 560 nm e 670 nm, respectivamente (PIRSARSKI *et al.*, 2017).

Salientamos que, como a concentração de érbio é muito baixa, pode ocorrer um distanciamento considerável entre os íons érbios, o que nos levou a considerar baixa a possibilidade de mecanismos de relaxação cruzada contribuírem nessas emissões. Por outro lado, a elevada seção de choque de absorção do  $Yb^{3+}$  em 980 nm e a considerável eficiência da transferência de energia dele para o  $Er^{3+}$  indicam que os mecanismos TE-I e TE-II são possivelmente predominantes (AUZEL, 1990; CHEN, Y. *et al.*, 2017).

Figura 34 – Diagrama parcial de energia dos íons  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . As curvas indicam as possíveis transferências de energia (TE), já a linhas inclinadas tracejadas indicam a relaxação multifônon. As siglas AEE e AEF significam absorção do estado excitado e absorção do estado fundamental, respectivamente.



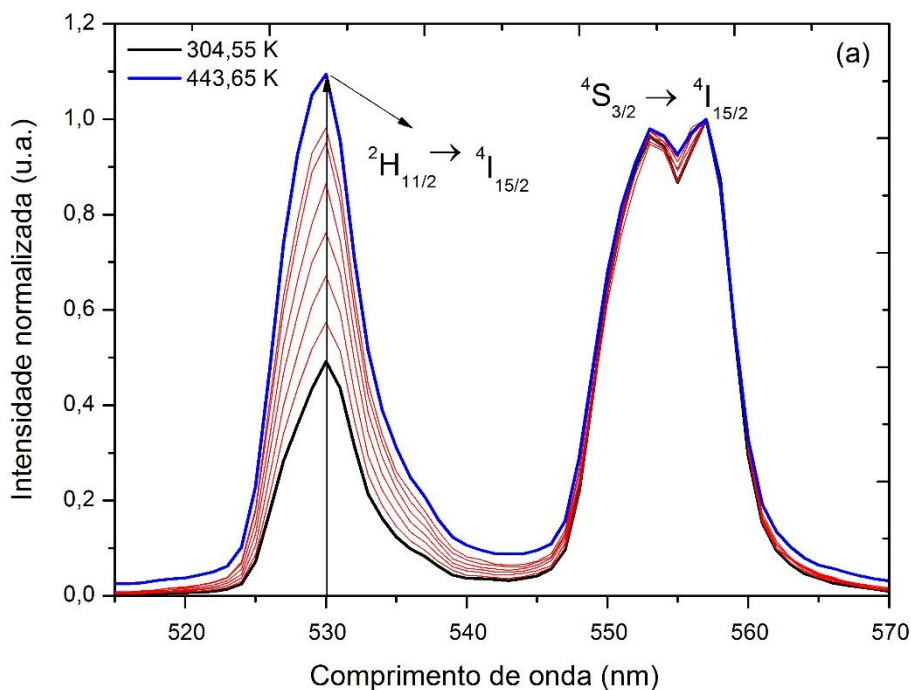
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

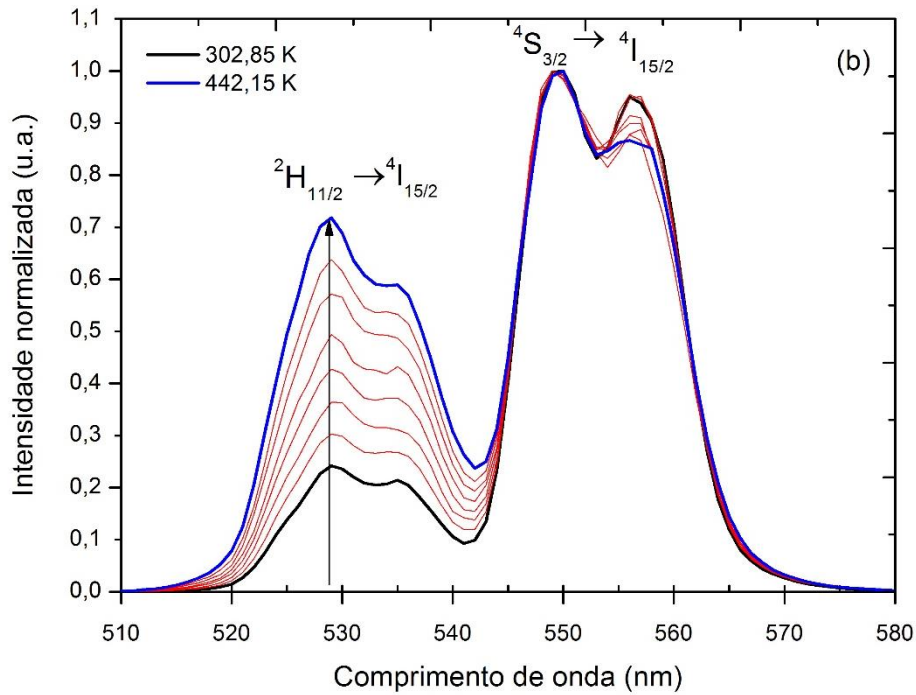
Pelo espectro de absorção da Figura 31, nós calculamos a diferença de energia entre os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  como sendo  $743,2 \text{ cm}^{-1}$  e  $811 \text{ cm}^{-1}$  para a amostra 50Pb e 10Pb, respectivamente. Ambos valores de energia são facilmente supridos pela energia térmica com o aumento da temperatura da amostra, o que possibilita o acoplamento térmico, entre nível  $^4S_{3/2}$  e o nível  $^2H_{11/2}$ , visualizado através da Figura 35.

Para visualizar a mudança relativa entre ambas emissões, o espectro de emissão foi normalizado pela intensidade em 557 nm para a amostra 10Pb, enquanto foi normalizado pela intensidade em 549 nm para a amostra 50Pb. Em ambas as amostras, confirmamos o aumento considerável da emissão em torno de 530 nm com a elevação da temperatura, sendo que essa emissão na amostra 10Pb chega a ultrapassar a intensidade do nível  $^4S_{3/2}$ .

Ressaltamos que por maior que sejam as razões de luminescência, o que mais interessa em termometria óptica é o quanto os valores dessas razões da luminescência se alteram em função da temperatura. Ou seja, uma amostra pode ter valores elevados de razões de fluorescência, mas que sofrem apenas pequenas variações com um aumento expressivo da temperatura, sendo uma situação hipotética limitante à aplicação dessa matriz como sensor de temperatura.

Figura 35 – Espectro de emissão normalizado em função da temperatura das amostras (a) amostra 10Pb e (b) amostra 50Pb sob excitação *laser* de 980 nm.





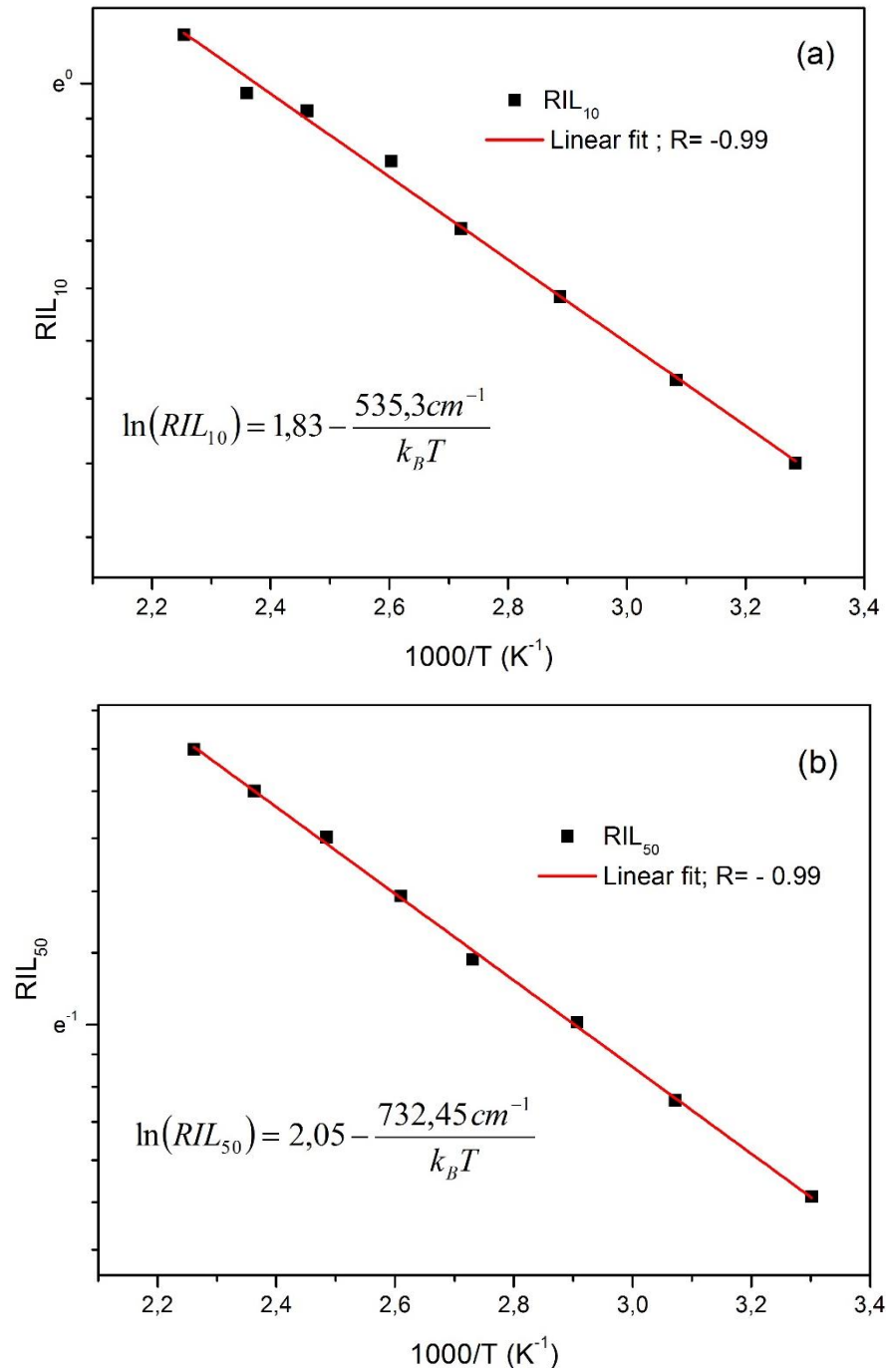
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Na amostra 10Pb, o pico da emissão normalizada em 530 nm varia entre 0,5 e 1,1, ou seja, ao final do experimento a razão de luminescência aumenta em 2,2 vezes. Já para a amostra 50Pb, o pico normalizado em 529 nm varia entre 0,24 até 0,72, indicando um aumento de 3 vezes na razão de luminescência. Portanto, a partir do espectro normalizado de emissão, a amostra 50Pb mostra uma amplificação da razão de luminescência ainda mais significativa em 530 nm.

#### 4.2.2 Razão da intensidade de luminescência

Para a razão de luminescência da amostra 10Pb, consideramos a intensidade da emissão em 530 nm e 557 nm ( $RIL_{10} = I_{530} / I_{557}$ ), enquanto para a amostra 50Pb a razão considerada foi entre 529 nm e 559 nm ( $RIL_{50} = I_{529} / I_{559}$ ). Na Figura 36, os dados demonstram um bom ajuste linear da razão de luminescência pelo inverso da temperatura através do Mono-log da equação do acoplamento térmico. A diferença de energia calculada ( $\Delta E_{calc}$ ) para a amostra 10Pb é  $535 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$ , já para a amostra 50Pb esse valor chega a  $732 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$ .

Figura 36 – Gráfico Mono-log da razão de luminescência em função do inverso da temperatura para a amostra (a) 10Pb e (b) 50Pb.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

É notório, portanto, que a amostra 10Pb sofre um desvio considerável entre o valor espectral da diferença de energia para o valor que é calculado pelo experimento de termometria óptica. Mesmo assim, ressaltamos que ambos os valores da constante C estão dentro do que já é reportado na literatura, conforme Tabela 5. Para quantificar esse desvio, a equação a seguir define o parâmetro erro ( $\delta$ ):



$$\delta = \frac{|\Delta E_{calc} - \Delta E_{esp}|}{\Delta E_{calc}} \quad (42)$$

onde  $\Delta E_{esp}$  é a diferença de energia obtida pelo espectro de absorção entre os NTA, enquanto  $\Delta E_{calc}$  é o valor calculado para a diferença de energia pelo experimento de termometria óptica.

Enquanto a amostra 10Pb apresenta  $\delta=51\%$ , a variação é mínima para a amostra 50Pb com apenas  $\delta=1,5\%$ . Quanto maior o valor desse parâmetro de desvio, maior é a evidência de que outros mecanismos interferem no acoplamento térmico, caso da transferência dos NTA para outros níveis (WANG *et al.*, 2015). Com base nisso, verificamos como ocorreu a supressão por temperatura da transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (672 nm), já que esse nível está imediatamente abaixo dos NTA e interage diretamente com eles por meio da relaxação multifônon, conforme descrito no tópico 4.2.1.

Pisarski *et al.* (2017) ressaltam que uma supressão por temperatura mais rápida para a transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  indica que o acoplamento térmico é favorecido às custas das taxas de relaxação multifônon. Desta forma, comparamos a razão entre as transições  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (672 nm) e  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (530 nm) em função da temperatura, a qual nomeamos de razão F/H. Quanto maior o decaimento da razão F/H, maior é a evidência de que a emissão do nível superior do acoplamento térmico ( ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) é favorecida com o aumento da temperatura em detrimento da emissão vermelha  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

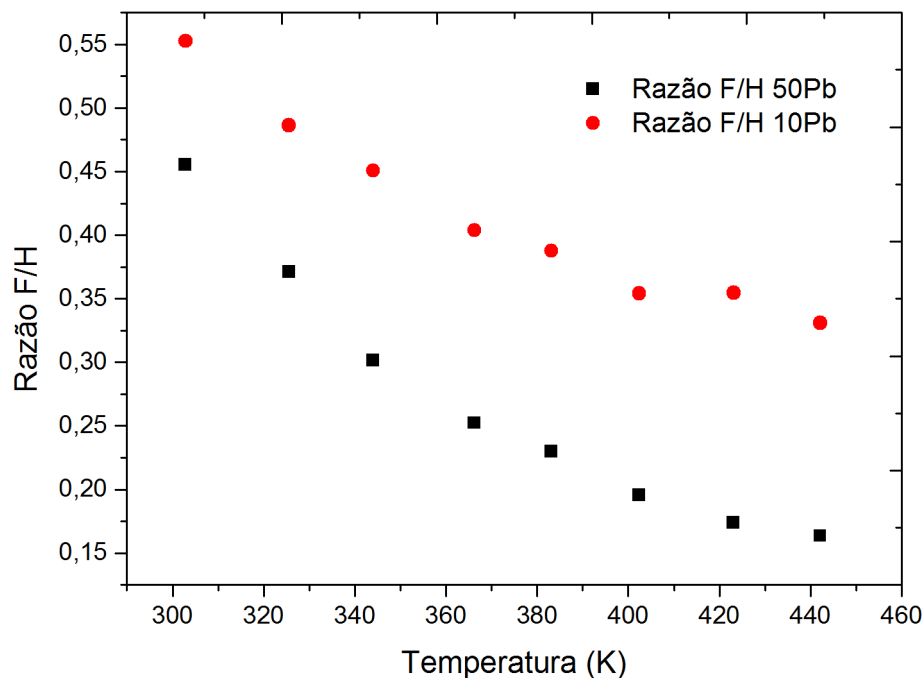
Na Figura 37, notamos que a razão F/H decresce mais rapidamente na amostra 50Pb, além dessa amostra possuir razões F/H menores. Isto é um indicativo que o aumento da concentração de  $PbF_2$  afeta a cinética do relaxamento multifônon dos NTA em direção ao nível  ${}^4F_{9/2}$ , favorecendo o acoplamento térmico em maiores concentrações deste modificador de rede.

Tabela 5 – Valores da constante C e da diferença de energia ( $\Delta E$ ) para diferentes matrizes vítreas usadas como sensor de temperatura sendo co-dopadas com  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ .

Matriz	C	$\Delta E$ ( $cm^{-1}$ )	Ref.
GeO <sub>2</sub> -PbO-PbF <sub>2</sub>	8,1	817	Kalinichev <i>et al.</i> (2019)
Amostra 50 Pb	7,8	732,45	Atual estudo
Vidro tungstênio telureto	5,01	678,94	Pandey <i>et al.</i> (2014)
Vidro zinco telureto	20,25	640,35	Tabanlı e Eryurek (2019)
Amostra 10 Pb	6,23	535,3	Atual estudo
Vidro fluorofosfato	1,34	390	Lai <i>et al.</i> (2010)

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 37 – Razão F/H em função da temperatura para as amostras 10Pb e 50Pb produzida sob excitação laser de 980 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

#### 4.2.3 Sensibilidade térmica absoluta e relativa

Embora seja intuitivo pensar que quanto maior a  $\Delta E$  dos NTA, melhor o desempenho do sensor devido ao aumento da  $S_R$ , ressaltamos duas situações hipotéticas observadas a partir de simulação numérica realizada por Suta e Meijerink (2020):

- I- Valores elevados de  $\Delta E$  em intervalos de baixa temperatura: usar NTA que possuem uma elevada  $\Delta E$  em regiões de baixa temperatura propicia uma sensibilidade absoluta baixa, uma vez que a excitação térmica nesses casos é ineficiente para produzir uma boa taxa de transferência de população entre os níveis.
- II- Valores baixos de  $\Delta E$  em intervalos de alta temperatura: valores baixos de  $\Delta E$  em regiões de alta temperatura também apresentam uma redução da sensibilidade absoluta, já que as populações relativas dos dois níveis rapidamente se igualam entrando em equilíbrio térmico, porque a transferência de população rapidamente é saturada.

Portanto, estudamos quais os efeitos do aumento do  $\Delta E_{\text{calc}}$  propiciados pelo aumento de  $\text{PbF}_2$  na faixa de temperatura analisada (300 K- 446 K). A partir da Figura 38 (a), vemos que a  $S_R$  é  $0,83 \% \text{ K}^{-1}$  em 304,6 K para a amostra 10Pb, enquanto o máximo da  $S_A$  é  $4,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  em 365,3 K. No caso da amostra 50Pb, obtivemos  $S_R = 1,15 \% \text{ K}^{-1}$  em 302,45 K, já o maior

valor de  $S_A$  foi  $3,9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  em 441,45 K, conforme Fig. 38 (b). É evidente que além de ampliar em, aproximadamente, 40% a sensibilidade relativa a temperatura ambiente, o aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  mudou a tendência da sensibilidade absoluta, que encontra um máximo para a amostra 10Pb, enquanto demonstra um crescimento contínuo para a amostra 50Pb. Logo, para a faixa de temperatura estudada, o aumento da  $\Delta E$  na amostra 50Pb foi benéfico para o desempenho do sensor.

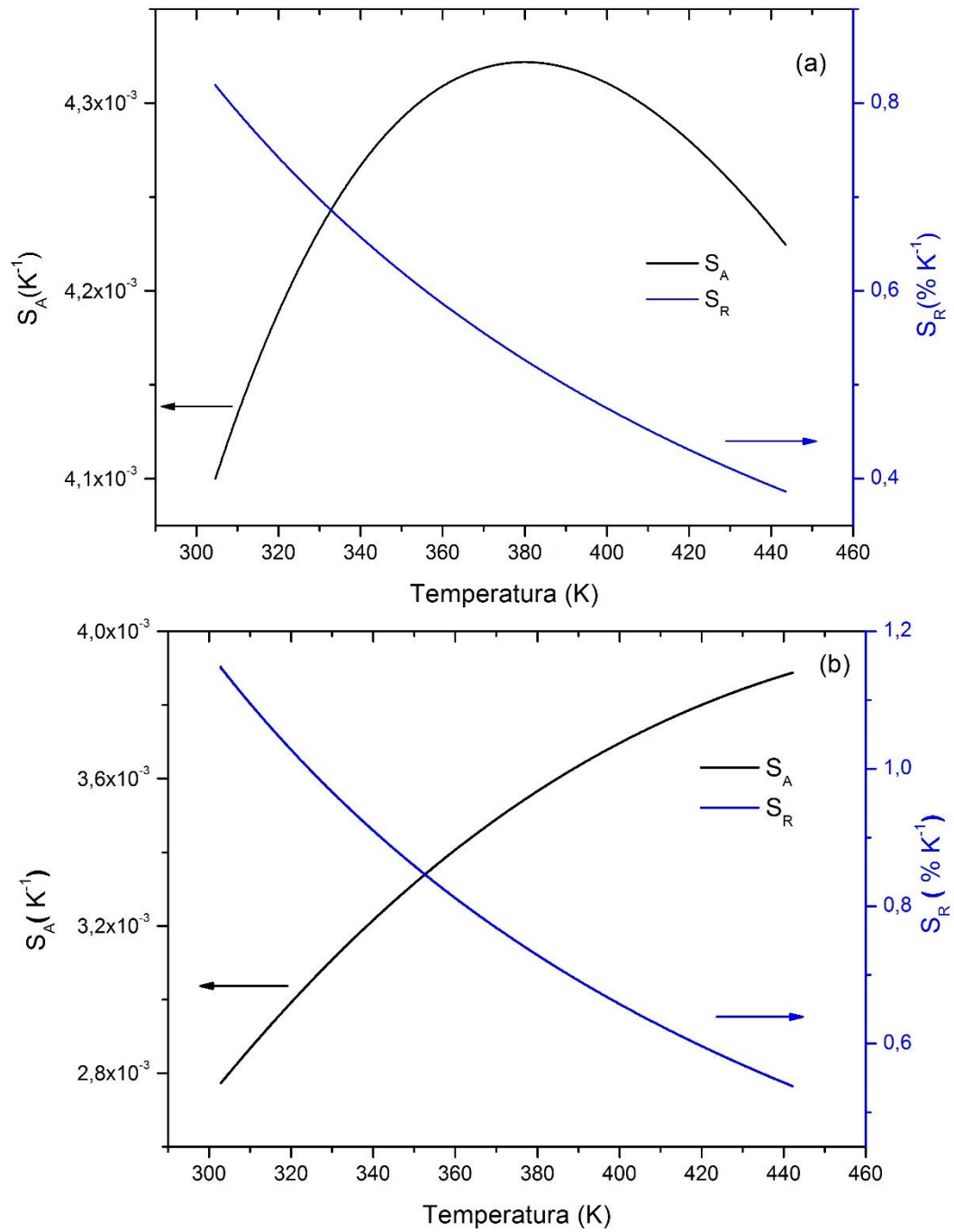
Em termos práticos, as mudanças na cinética da relaxação multifônon em maior concentração de  $\text{PbF}_2$  afeta especialmente onde o máximo da sensibilidade térmica absoluta é alcançada. Na fórmula a seguir, a temperatura onde ocorre o máximo de sensibilidade absoluta é calculada como:

$$T_{max} = \frac{\Delta E}{2k_B} \quad (43)$$

onde  $\Delta E$  é a diferença de energia e  $k_B$  é constante de Boltzmann. Como esperado, o pico de sensibilidade absoluta para a amostra 10Pb é previsto em torno de 385 K, o que se comprova experimentalmente conforme Figura 38 (a). Já o pico de  $S_A$  para a amostra 50Pb, provavelmente, só ocorreria em 527 K, onde infelizmente os equipamentos utilizados no aquecimento não alcançariam essa temperatura. Portanto, o aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  amplia o intervalo de temperatura onde o vidro tungstênio sódio fosfato pode ser usado como sensor térmico sem que ocorra a redução da sensibilidade absoluta.

Para fins de comparação, a Tabela 6 reúne diferentes matrizes dopadas ou co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . A adição de uma maior quantidade  $\text{PbF}_2$  torna a  $S_R$  da amostra 50Pb maior do que vidro germanato de chumbo (PIRSARSKI *et al.*, 2016), vidros silicatos (PIRSARSKI *et al.*, 2016; HAO *et al.*, 2018), vidros de tungstênio-telureto (PANDEY *et al.*, 2014) e vidro oxifluoreto (FENG, L. *et al.*, 2010). Porém, ainda inferiores ao reportado para a vitrocerâmica  $\text{GeO}_2\text{-PbF}_2\text{-PbO}$  (KALINICHEV *et al.*, 2019) e o vidro sódio fosfato (CHEN, Y. *et al.*, 2017). Portanto, nossos resultados indicam que o sistema  $\text{WO}_3\text{-NaPO}_3\text{-PbF}_2$  é apto a termometria óptica, especialmente em maiores concentrações de  $\text{PbF}_2$ .

Figura 38 – Sensibilidade absoluta, representada pela curva preta, e sensibilidade relativa, simbolizada pela curva azul, das amostras (a) 10Pb e (b) 50Pb entre 300 K e 446 K.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 6 – Comparação dos valores de  $S_R$  para diferentes matrizes vítreas usadas como sensor de temperatura pelo método de RIL.

Material	$S_R$ (% $K^{-1}$ )	Ref.
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> – GeO <sub>2</sub> -PbF <sub>2</sub> -PbO	1175,5/T <sup>2</sup>	[12]
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> – Vidro de sódio fosfato	1121,4/T <sup>2</sup>	Chen <i>et al.</i> (2017)
Amostra 50Pb	1053,4/T <sup>2</sup>	Atual estudo
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> – Vidro oxifluoreto	1035/T <sup>2</sup>	L. Feng <i>et al.</i> (2010)
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> – Vidro silicato	1023,4/T <sup>2</sup>	Hao <i>et al.</i> (2018)
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> – Vidro tungstênio telureto	976,8/T <sup>2</sup>	Pandey <i>et al.</i> (2014)
Er <sup>3+</sup> – Vidro germanato de chumbo	919/T <sup>2</sup>	Pirsarski <i>et al.</i> (2016)
Er <sup>3+</sup> – Vidro silicato de chumbo	818/T <sup>2</sup>	Pirsarski <i>et al.</i> (2016)
Amostra 10Pb	770,2/T <sup>2</sup>	Atual estudo

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

#### 4.3 VIDRO E VITROCERÂMICA DE ALUMINOSILICATO CODOPADOS COM Ce<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> PARA APLICAÇÃO EM TERMOMETRIA ÓPTICA

Dentre os íons terras-raras aplicadas em termometria óptica, o neodímio se destaca devido a existência de três possíveis acoplamentos térmicos. Isto ocorre devido a diferença entre os níveis <sup>4</sup>F<sub>J</sub> (J=7/2, 5/2 e 3/2) ser em torno de 1000 cm<sup>-1</sup> entre si, logo o aumento da temperatura modifica suas respectivas intensidades (ZHAO *et al.*, 2020). Em suma, a intensidade das transições <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (750 nm) e <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (810 nm) tendem a se tornarem progressivamente iguais, ou até mesmo maiores, do que a da transição <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (890 nm) com o aumento da temperatura. Sendo assim, as razões entre essas transições podem ser aplicadas na técnica RIL.

H. Chen *et al.* (2020) ressaltam que a importância de matrizes cristalinas dopadas com Yb<sup>3+</sup> como sensibilizador do Nd<sup>3+</sup> para a construção de nanosensores de temperatura. O principal motivo é que tanto a excitação como as emissões em materiais co-dopados com Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> ocorrem dentro da primeira janela biológica (750-950 nm) (GAO *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2018). Lalla *et al.* (2015) ressaltam que o interesse nas emissões nesses comprimentos de onda cresceu à medida que novos detectores possibilitaram uma maior eficiência de captação do sinal no infravermelho próximo, principalmente com o uso de tubos fotomultiplicadores e câmeras CCD.

Nesse contexto, é iminente a necessidade de estudar como a cristalização durante a formação de vitrocerâmicas afeta o fenômeno do acoplamento térmico. W. Xu *et al.* (2013) reportam que a vitrocerâmica de oxifluoreto co-dopada com Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> demonstra maior eficiência luminescente do que seu vidro percussor, devido à baixa energia de fônon na vitrocerâmica e a redução de distância entre íons, o que facilita a transferência de energia.

Nesse panorama, os vidros silicatos tem chamado atenção como bons hospedeiros para fins de termometria óptica. Em contraste com vidros fluorindatos e calcogenetos, a alta estabilidade química e térmica dos vidros silicatos permite que estes assegurem uma boa performance como sensor térmico em temperaturas maiores do que 523 K, mantendo uma considerável eficiência luminescente (LI, C. *et al.*, 2007; Z. FENG *et al.*, 2011). Em especial, a matriz de aluminossilicato  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  demonstra boa resistência mecânica, tornando-se mais transparente na região visível ao adicionar  $\text{CeO}_2$  e formando uma vitrocerâmica com uma única fase cristalina de gahnita quando submetida a um tratamento térmico (MOLLA *et al.*, 2017).

Na atual seção, estudamos uma vitrocerâmica de aluminossilicato e seu vidro precursor, ambos co-dopados com  $\text{Ce}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  com a seguinte composição:  $50,6\text{SiO}_2 : 23,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 18,4\text{ZnO} : 5\text{TiO}_2 : 3\text{K}_2\text{O} : 0,5 \text{CeO}_2 : 0,5 \text{Nd}_2\text{O}_3$  % em peso. Tanto o  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , como o  $\text{CeO}_2$  foram adicionados em excesso. O objetivo desta seção foi identificar em qual dos ambientes químicos ocorre os melhores parâmetros de termometria óptica entre 300 K e 461 K.

Ressaltamos que devido a considerável redução da eficiência na captação do sinal entre 850 nm -900 nm no tubo fotomultiplicador R928P da Horiba usado no experimento, nossos resultados se concentram apenas no acoplamento entre as transições  $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  e  $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ . Além do acoplamento térmico tradicional, investigamos também a variação das emissões entre 850 nm -1500 nm no mesmo intervalo de temperatura com vista a possível aplicação da matriz como sensor de temperatura usando essas emissões no infravermelho próximo.

#### 4.3.1 Matrizes co-dopadas com $\text{Ce}^{3+}:\text{Nd}^{3+}$

Os sistemas co-dopados com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  são bastante estudados devido a possibilidade de transferência de energia do cério para o neodímio, mostrando grande eficiência quando a excitação ocorre em torno de 420-480 nm, ao propiciar a transferência do nível  $\text{Ce}^{3+}\text{-5d}$  para o nível  $^2\text{G}_{7/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  (MENG, J. *et al.*, 2008). O benefício dessa transferência está principalmente relacionado a aumentar a luminescência das emissões no infravermelho próximo, principalmente de *lasers* de estado sólido baseados na emissão de 1064 nm do  $\text{Nd}^{3+}$  (SAMUEL *et al.*, 2010).

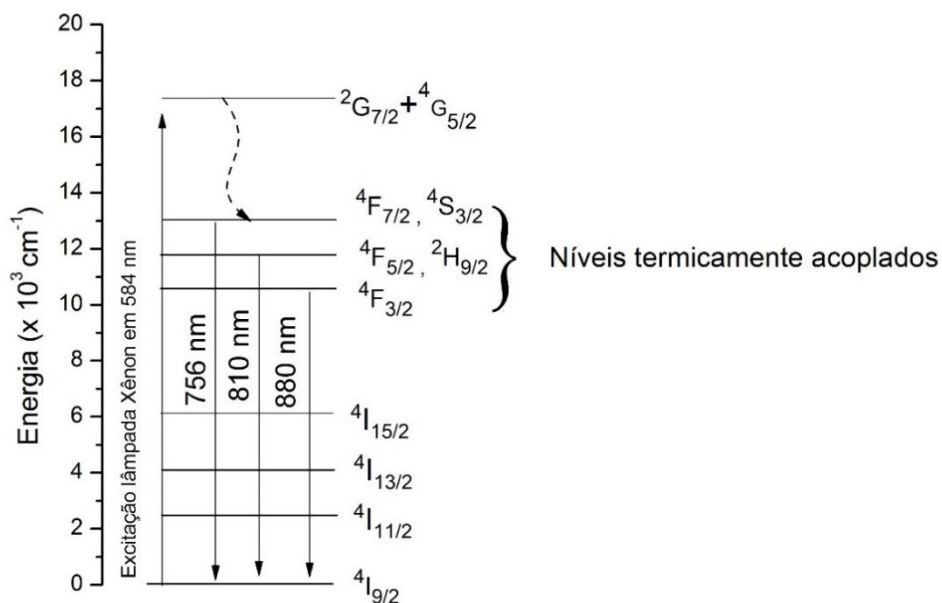
Y. Li *et al.* (2010) ressaltam que a transferência de energia nesse caso pode ocorrer tanto de forma radiativa, como não-radiativa. Além disso, ganhos dessa emissão já foram reportados

com a matriz YAG tri-dopada com  $Ce^{3+}:Cr^{3+}:Nd^{3+}$ , sendo o cério o íon sensibilizador dos demais (SAMUEL *et al.*, 2011). Nesse contexto, reporta-se que excitações na faixa de 580-590 nm não produzem a possibilidade de transferências entre o  $Ce^{3+}$  e o  $Nd^{3+}$  (LI, Y. *et al.*, 2010). Então, como a adição do cério na matriz de aluminossilicato teve apenas o objetivo de melhorar a transparência das amostras, optamos por realizar os experimentos de termometria óptica através dos níveis termicamente acoplados excitando com lâmpada Xênon em 584 nm.

#### 4.3.2 Luminescência em função da temperatura entre 730 nm – 850 nm

Para o estudo das emissões entre 730-850 nm, a excitação das amostras foi realizada em 584 nm usando uma lâmpada Xênon. Desta forma, populou-se o nível  ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$  e através do decaimento multifônon se preenche os níveis  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$  e  ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$ . Desses níveis surgem as emissões em torno de 756 nm ( ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ) e 810 nm ( ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ). Como destacado na Figura 39, os níveis supracitados possuem diferenças entre si da ordem de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , o que possibilita a existência de acoplamento térmico. Então, à medida que a temperatura aumenta, há energia térmica suficiente para excitar elétrons do nível  ${}^4F_{5/2}$  e popular o nível  ${}^4F_{7/2}$ , tendo este último nível o aumento da sua emissão.

Figura 39 – Diagrama parcial dos níveis de energia do  $Nd^{3+}$ . A seta curvilínea representa o relaxamento multifônon.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Afim de observar a mudança relativa das bandas de emissão, os espectros de emissão foram normalizados pelo pico da transição em torno de 810 nm ( ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ) tanto para a amostra vítrea, como para a vitrocerâmica. Na Figura 40, observamos que ocorre o aumento relativo da banda em torno de 756 nm nas duas amostras, confirmando o crescimento da transição  ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  em relação a transição  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ .

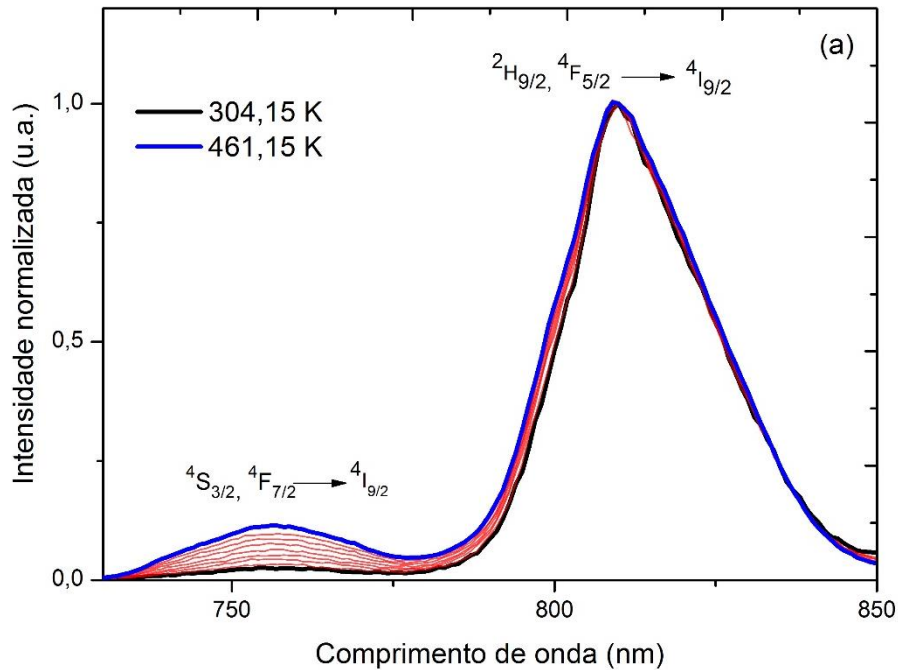
Adotamos as seguintes nomenclaturas de RIL para acompanhar a variação da temperatura: a RIL é descrita como  $RIL_V$  para o vidro, enquanto para a vitrocerâmica é nomeada  $RIL_{VC}$ . Os valores tomados como referência para as razões são:

$$RIL_V = \frac{I_{756}}{I_{810}} \quad (44)$$

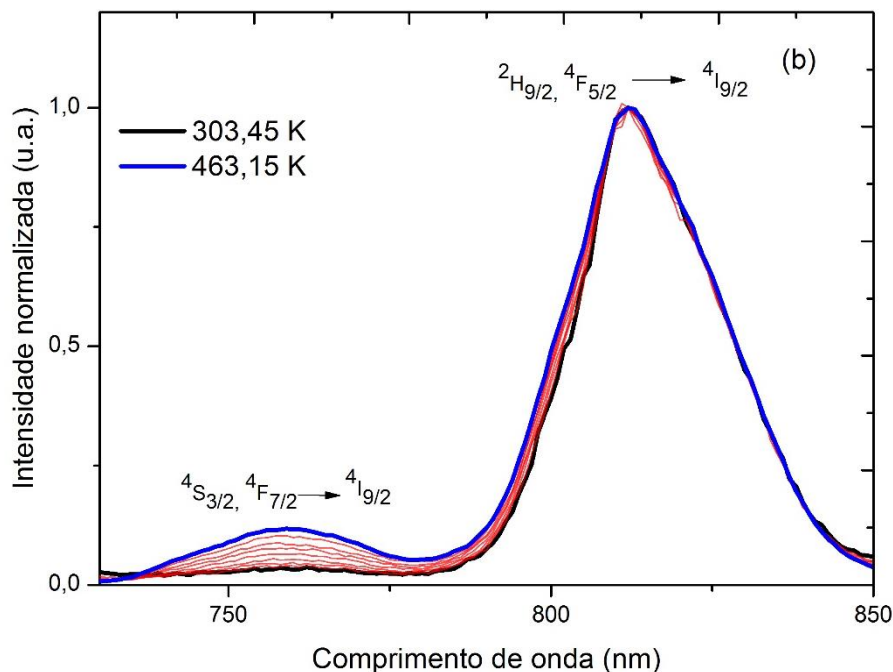
$$RIL_{VC} = \frac{I_{759}}{I_{812}} \quad (45)$$

sendo  $I$  é a intensidade da emissão.

Figura 40 – Espectro de emissão sob excitação por lâmpada Xênon em 584 nm normalizado pelo pico de da emissão da transição  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  para o (a) Vidro aluminosilicato e (b) Vitrocerâmica de aluminosilicato.







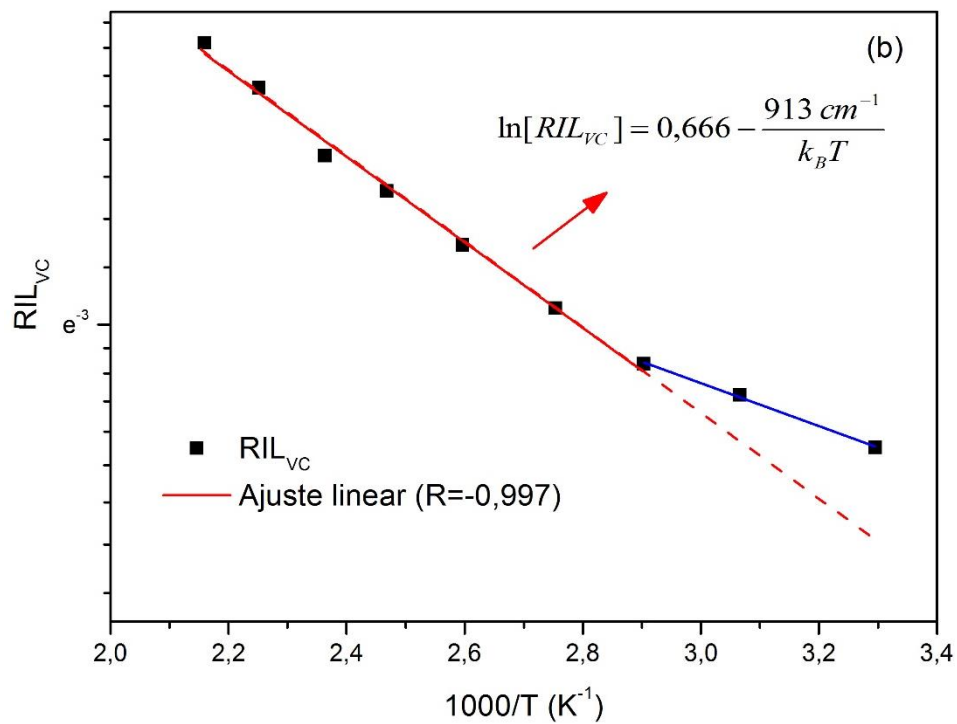
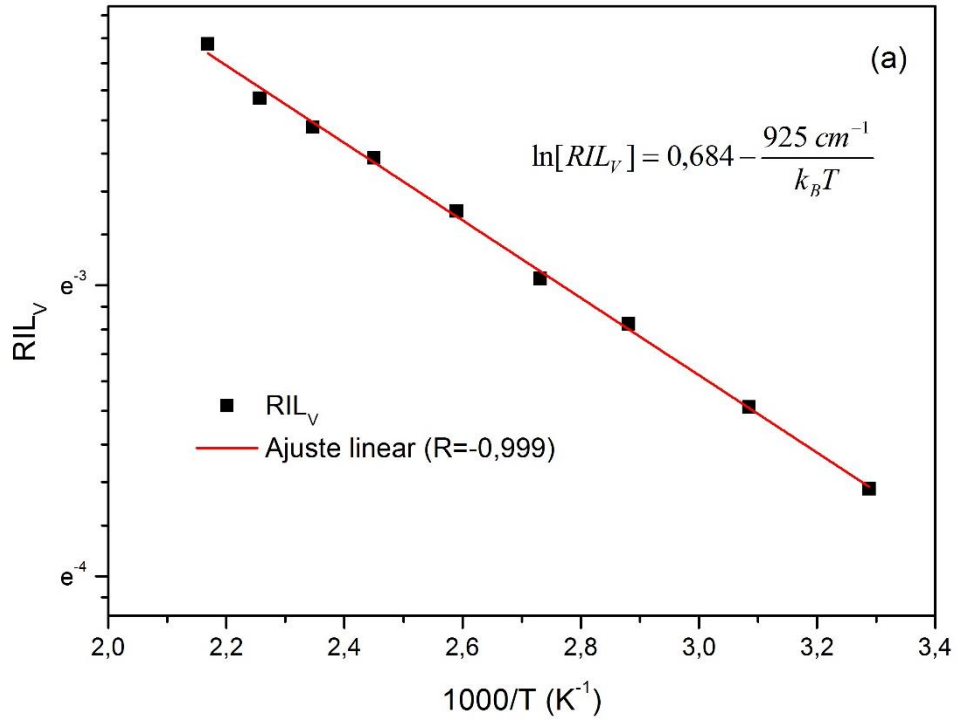
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Através da Fig. 41 (a), notamos que a amostra vítrea possui um comportamento linear a partir do Mono-log do inverso da temperatura, mostrando um ótimo ajuste dos dados para todo o intervalo de temperatura estudado e indicando uma diferença de energia em torno de  $925 \text{ cm}^{-1}$ , valor muito próximo ao reportado por outros trabalhos (ZHAO *et al.*, 2020; GAO *et al.*, 2018).

Por outro lado, embora a RIL<sub>VC</sub> possua um comportamento linear em temperaturas elevadas, próximo a temperatura ambiente há um desvio da linearidade, conforme notado na Fig. 41 (b). Esse desvio é um indicativo de que o acoplamento térmico não é o fenômeno predominante no início do aquecimento, o que compromete o uso da vitrocerâmica como sensor de temperatura a partir da RIL para temperaturas próximas a 300 K.

Portanto, mesmo que fosse esperado que a possível existência de  $\text{Nd}^{3+}$  em cristais na vitrocerâmica aumentasse a eficiência da luminescência devido à existência de ambientes cristalinos com baixa energia de fônon, notamos que o crescimento da banda relativa a transição  $4F_{7/2} + 4S_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$  se mostrou semelhante entre as duas amostras, além da vitrocerâmica apresentar um desvio de linearidade que impossibilita a construção da curva de calibração a partir da técnica RIL em baixas temperaturas.

Figura 41 – Razão de fluorescência em função do inverso da temperatura para (a) Vidro de aluminosilicato e (b) Vitrocerâmica de aluminosilicato.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

#### 4.3.3 Sensibilidade absoluta e relativa do vidro

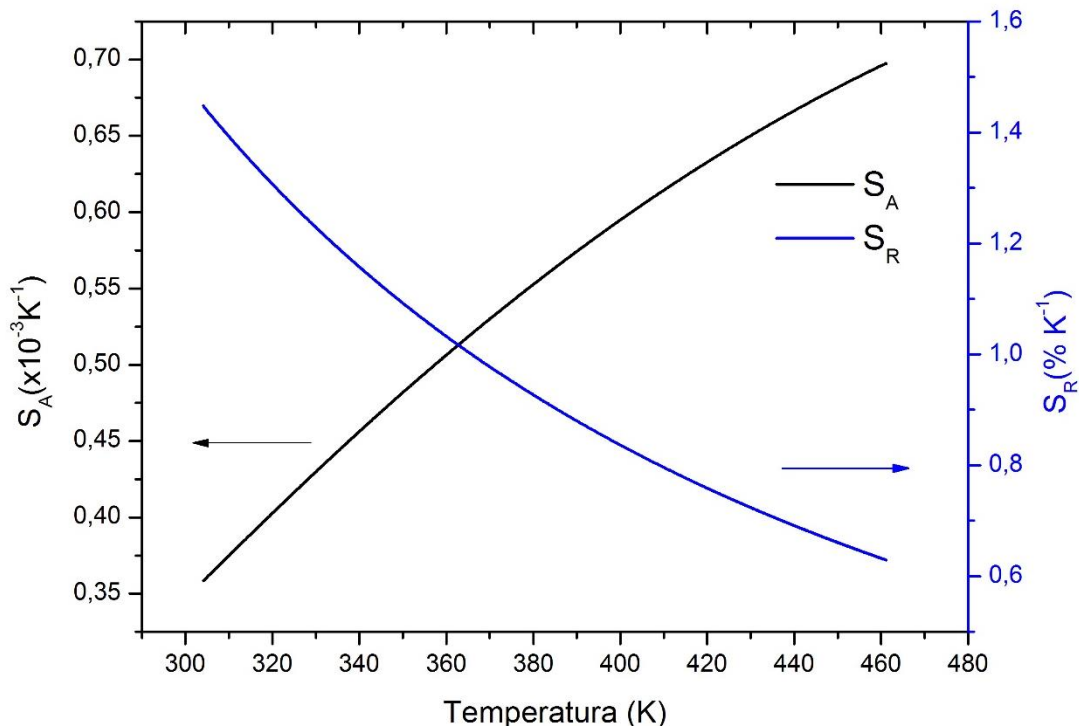
Na Figura 42 está expresso tanto os valores de  $S_A$  como de  $S_R$ . A curva da  $S_R$  é dada pela equação  $1331/T^2$ , destacando-se por ser uma sensibilidade relativa superior a diferentes matrizes cristalinas codopadas que também usaram a razão das emissões dos níveis  ${}^4F_{7/2}$  e  ${}^4F_{5/2}$ , conforme pode ser visto na Tabela 7. No Apêndice II, destacamos que as medidas de repetibilidade (Rep) para a razão  $RIL_V$  leva ao valor de  $Rep > 98,5\%$ .

Tabela 7 – Valores das curvas da sensibilidade relativa para o acoplamento térmico dos níveis  ${}^4F_{7/2}$  e  ${}^4F_{5/2}$  para diferentes matrizes.

Matriz	$S_R$	Referência
Vitrocerâmica de oxifluoreto $Nd^{3+}/Yb^{3+}$	$1884,6/T^2$	W. Xu <i>et al.</i> (2013)
$SrWO_4:Yb^{3+}/Nd^{3+}$	$1635/T^2$	Song <i>et al.</i> (2018)
$La_2O_3:Yb^{3+}/Nd^{3+}$	$1334/T^2$	Gao <i>et al.</i> (2018)
Vidro aluminosilicato: $Nd^{3+}$	$1331/T^2$	Atual estudo
$Bi_4Ti_3O_{12}:Yb^{3+}/Nd^{3+}$	$1248,64/T^2$	H. Chen <i>et al.</i> (2020)
$CaWO_4:Yb^{3+}/Nd^{3+}/Li^{3+}$	$1174/T^2$	W. Xu <i>et al.</i> (2019)
$Y_2SiO_5:Yb^{3+}/Nd^{3+}$	$865/T^2$	Rakov e Maciel (2020)

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

Figura 42 – Curva da sensibilidade absoluta e da sensibilidade relativa para o vidro de aluminosilicato.

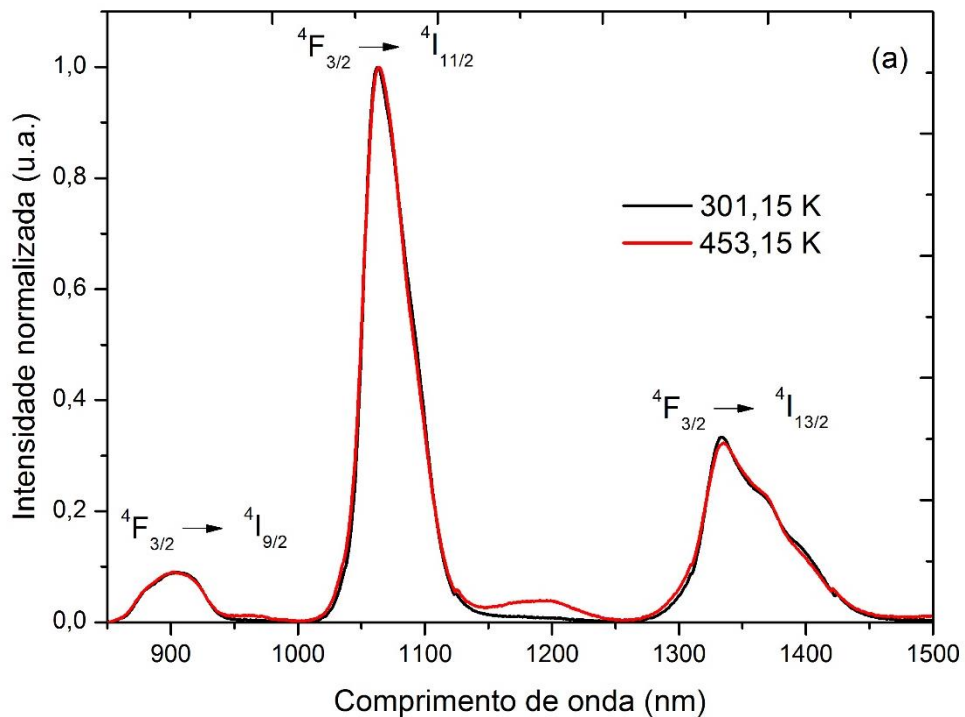


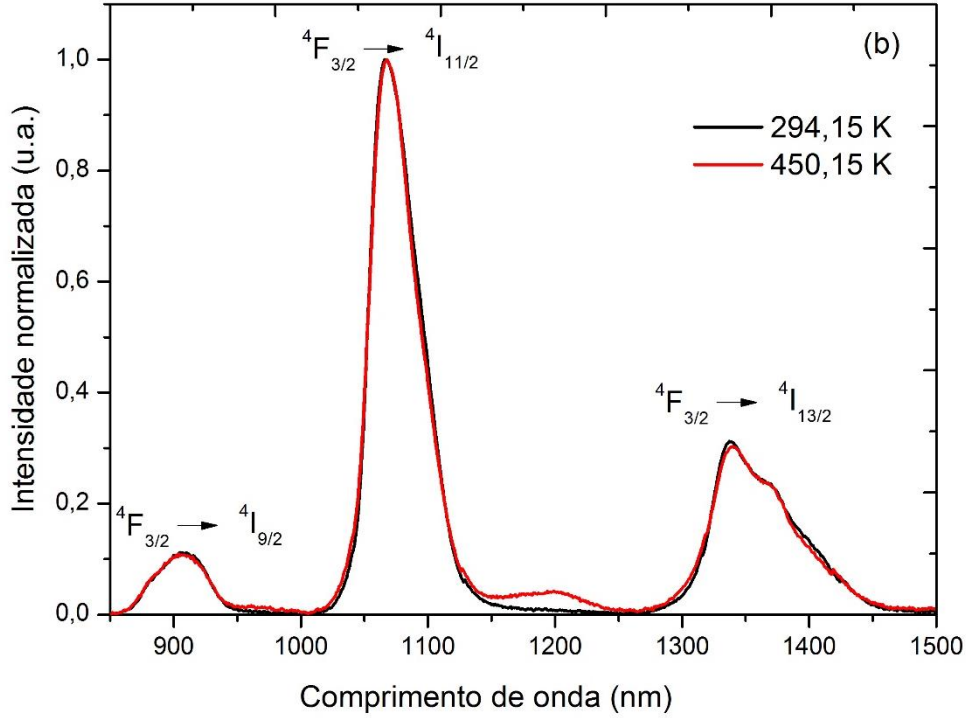
Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

#### 4.3.4 Luminescência em função da temperatura entre 850 nm - 1500 nm

Nesta seção, focaremos nas emissões características do  $\text{Nd}^{3+}$  no infravermelho próximo entre 850-1500 nm. O objetivo foi verificar como a supressão por temperatura das transições  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$  ( $J= 13/2, 11/2, 9/2$ ) poderia ser usado para a construção do sensor térmico nessa região. Para tal, tanto a vitrocerâmica como o vidro foram submetidos a excitação laser em 800 nm entre a temperatura ambiente até em torno de 451 K. Conforme Figura 43, os espectros normalizados pelo pico da emissão em  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  demonstram que as principais emissões não foram muito modificadas pela temperatura, porém há o crescimento nítido de uma banda em 1200 nm.

Figura 43 – Espectro de emissão sob excitação *laser* ( $13,4 \text{ W/cm}^2$ ) em 800 nm normalizado pelo pico de da emissão da transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  para o (a) Vidro aluminossilicato e (b) Vitrocerâmica de aluminossilicato.





Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

Como identificado no diagrama da Figura 44, após a excitação laser em 800 nm ocorre uma relaxação multifônon do nível  ${}^4F_{5/2}$  para o nível  ${}^4F_{3/2}$  que gera as bandas de emissão em torno de 900 nm ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ), 1067 nm ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ) e 1334 nm ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ). No atual estudo, nós acreditamos que a banda de emissão em 1200 nm esteja relacionada a transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , uma vez que o aumento da temperatura pode ser capaz de excitar população do nível  ${}^4F_{3/2}$  para o nível  ${}^4F_{5/2}$  por meio de acoplamento térmico (seta curvilínea azul), conforme descrito pela Fig. 44.

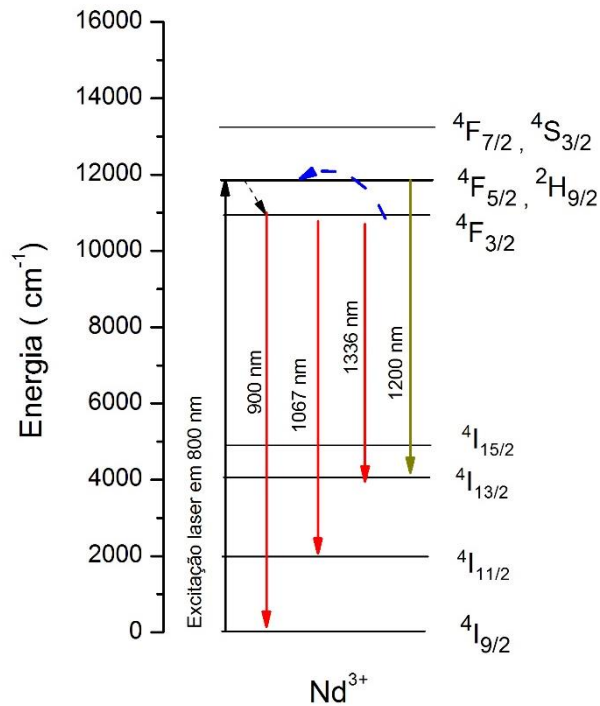
Para a análise da RIL foram adotadas as seguintes nomenclaturas: para a razão de luminescência do vidro foi adotado  $R_V$ , enquanto que para a vitrocerâmica foi adotado  $R_{VC}$ . Equacionando-as obtém-se:

$$R_V = \frac{I_{1200}}{I_{1067}} \quad (46)$$

$$R_{VC} = \frac{I_{1200}}{I_{1063}} \quad (47)$$

onde  $I$  é a intensidade da emissão no comprimento de onda tomado como referência.

Figura 44 – Diagrama parcial de energia do Nd<sup>3+</sup>. A seta curvilínea azul indica o possível acoplamento térmico; A seta pontilhada indica o decaimento multifônon.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

Na Figura 45 (a), é notório um bom ajuste exponencial as razões  $R_v$  e  $R_{vc}$ , confirmando-se pelo bom ajuste linear obtido através do Mono-log demonstrado na Figura 45 (b). Sendo assim, ambas as amostras são possíveis para aplicação em termometria óptica. A vitrocerâmica apresenta maiores razões de luminescência com o aumento da temperatura, provavelmente relacionado aos ambientes cristalinos que possuem menor energia de fônon, e, conseqüentemente, aumenta a eficiência da luminescência se comparado ao vidro (XU, W. *et al.*, 2013).

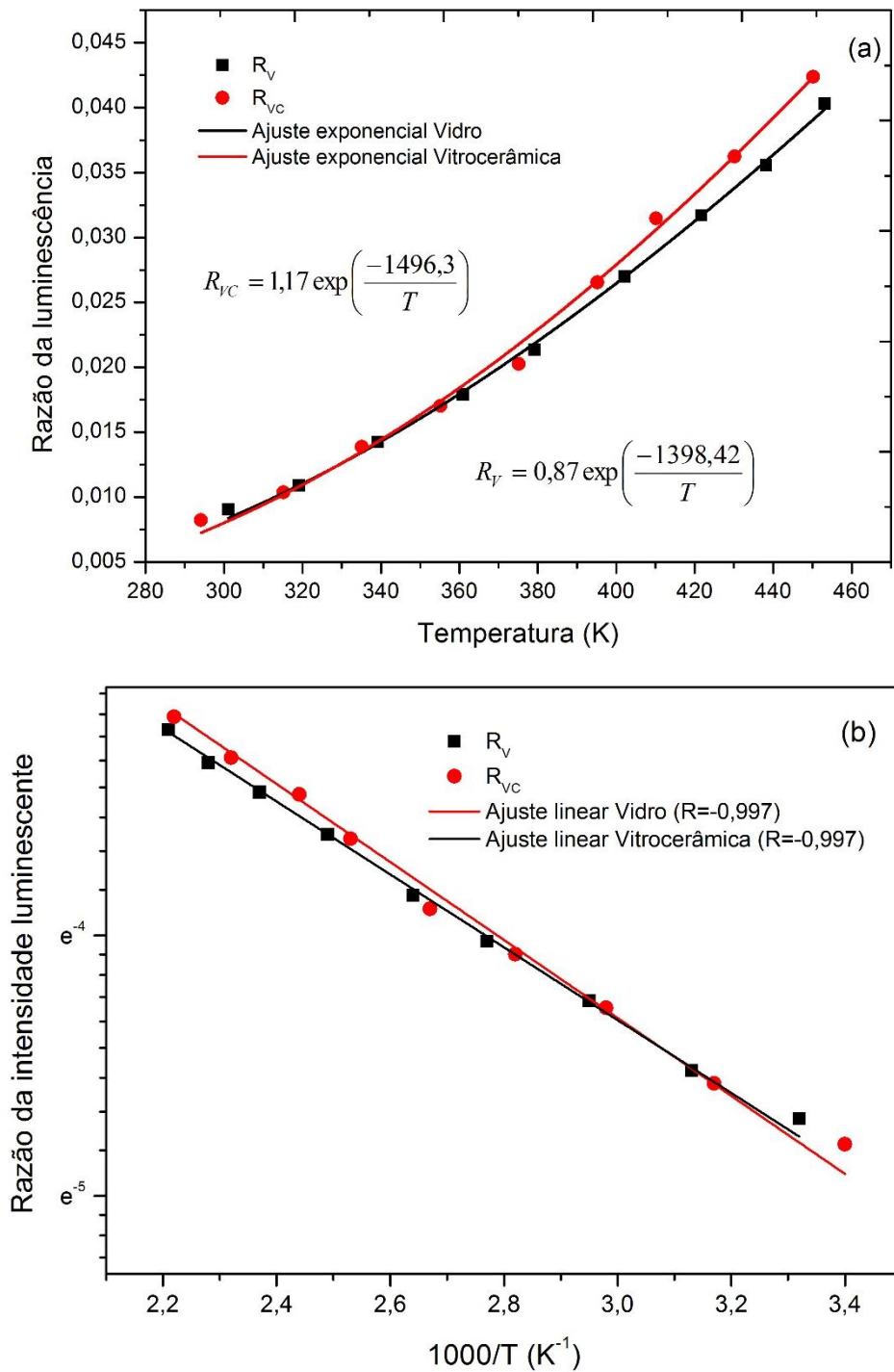
Além disso, convertendo as constantes encontradas em diferença de energia, temos que para a vitrocerâmica a  $\Delta E = 1040 \text{ cm}^{-1}$ , já para o vidro a  $\Delta E = 972 \text{ cm}^{-1}$ , valores similares a diferença de energia entre o nível  $4F_{5/2}$  e  $4F_{3/2}$ . Portanto, corroborasse que o crescimento da banda em 1200 nm é fruto do acoplamento térmico entre esses níveis.

Adicionalmente, na Figura 46, notamos que mesmo após reduzir a potência incidente, as curvas de calibração para  $R_v$  e  $R_{vc}$  não sofreram modificações consideráveis, demonstrando boa reprodutibilidade em condições distintas de potência de excitação.

Com relação aos parâmetros termométricos, ressaltamos que a  $S_R$  é  $1398,42/T^2$  para a amostra vítrea, enquanto para a amostra de vitrocerâmica é  $1496,3/T^2$ . Embora sejam valores elevados de  $S_R$ , ambas as amostras apresentam valores baixos para a sensibilidade absoluta

máxima, conforme apresentado na Figura 47, sendo em torno de  $2,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  em 453,15 K e  $3,1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  em 450,15 K para a amostra vítrea e para a vitrocerâmica, respectivamente.

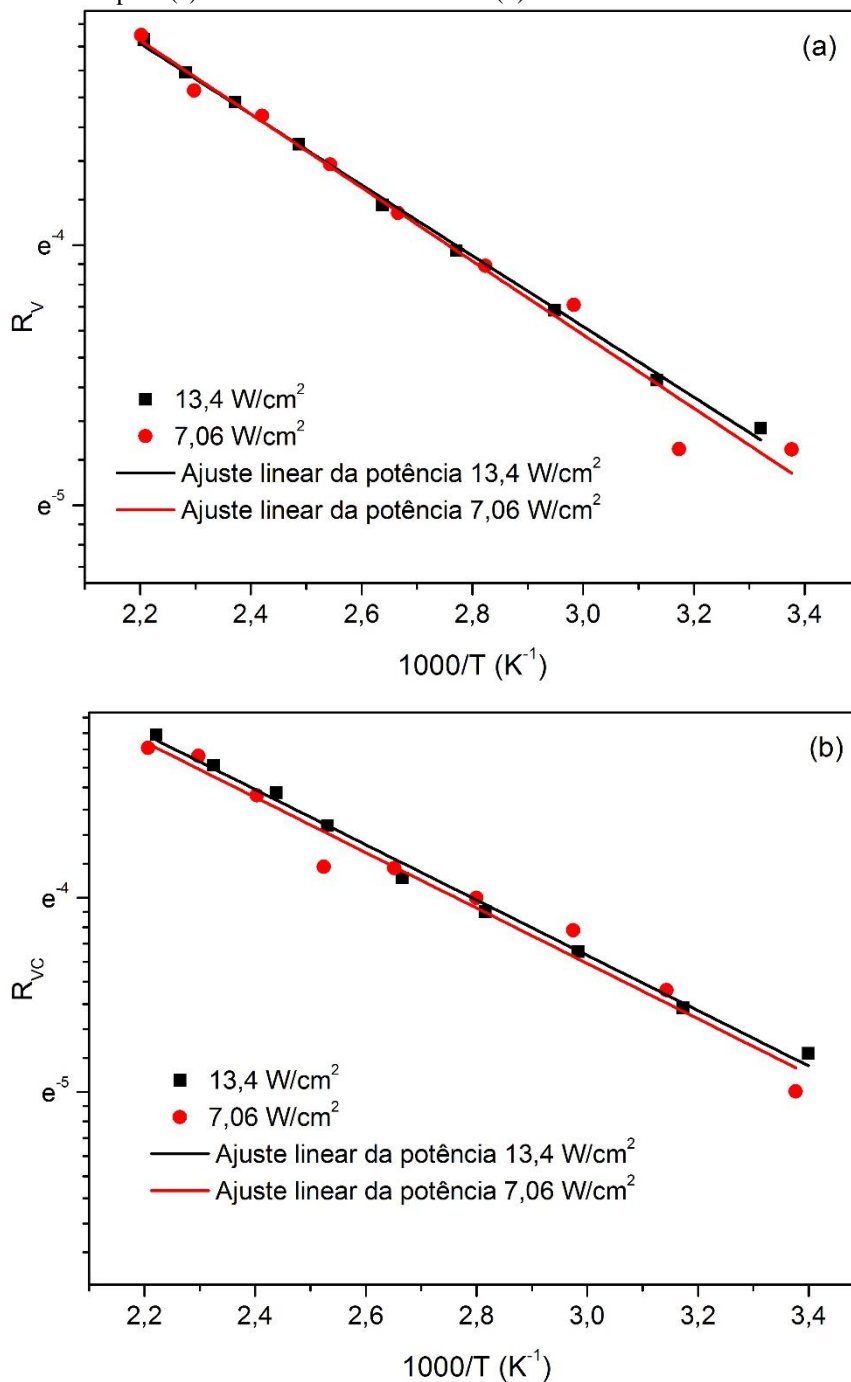
Figura 45 – (a) Ajuste exponencial das razões de luminescência  $R_V$  e  $R_{VC}$  com a temperatura. (b) Mono-log da razão de fluorescência em função do inverso da temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Portanto, mesmo que seja possível usar a razão de luminescência no infravermelho para a construção de sensor térmico, é necessário estudar em trabalhos futuros como a emissão em torno de 1200 nm pode ser favorecida por meio da síntese do material a fim de aumentar a sensibilidade absoluta.

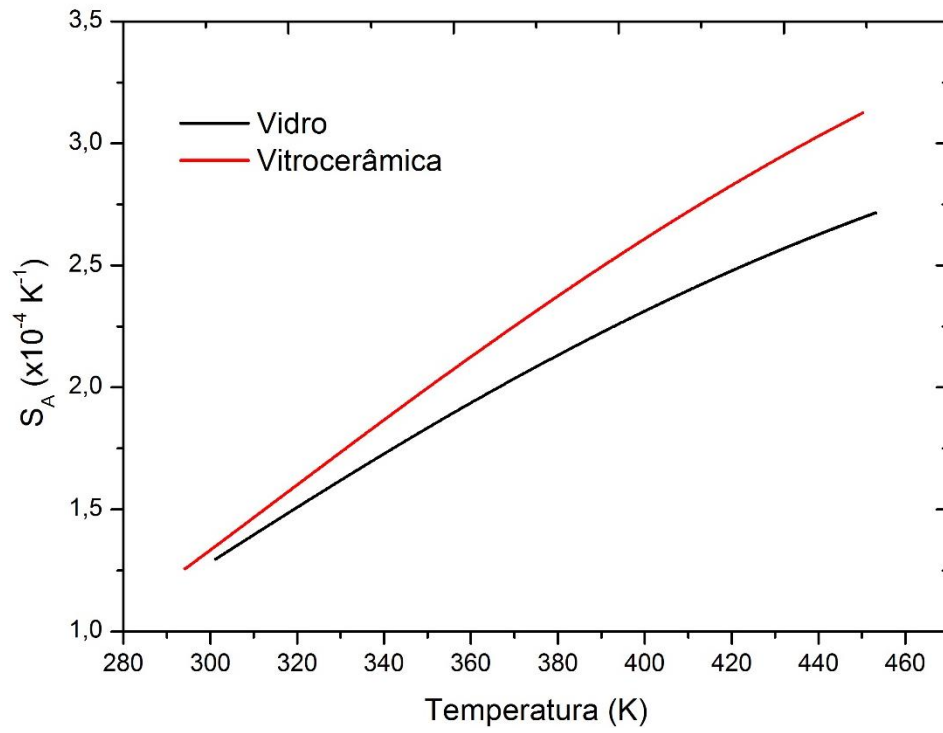
Figura 46 – Mono-log das razões de luminescência em função do inverso da temperatura sob diferentes potências do laser para (a) Vidro de aluminossilicato e (b) Vitrocerâmica de aluminossilicato.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).



Figura 47 – Comparação da sensibilidade absoluta para o vidro e vitrocerâmica de aluminossilicato.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

## 5 CONCLUSÕES

Concluimos que os materiais vítreos analisados são bons candidatos a termometria óptica através da aplicação da técnica de razão da intensidade luminescente de níveis termicamente acoplados. Para o vidro de zinco telureto codopado com  $\text{Er}^{3+}$ / nanopartículas (NPs) de prata, constatamos que as emissões verdes do érbio ( ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) envolvidas no acoplamento térmico são sensíveis a presença das NPs de prata, tendo suas intensidades aumentadas devido à elevação na taxa de excitação nas proximidades das NPs, possível transferência não-radiativa de energia das NPs para o  $\text{Er}^{3+}$  e aumento na assimetria/covalência no ambiente químico do érbio.

Esse aumento na taxa de excitação próximo as nanopartículas, provavelmente, pode compensar a redução das absorções ópticas do  $\text{Er}^{3+}$  que ocorre com o aumento da temperatura, o que resultou em maiores razões de luminescência (RIL) na amostra Er1Ag1. Além disso, notamos que o cálculo das razões de luminescência usando como referência a intensidade do pico da transição reduz a diferença de energia estimada entre os níveis  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$  se comparado ao usar as áreas da banda de emissão. Em suma, devido a amostra Er1Ag1 apresentar maiores razões de luminescência, vemos um aumento da sensibilidade absoluta máxima ( $S_A$ ) de  $19,4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  em 446 K (amostra Er1) para  $27,9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  em 446 K (amostra Er1Ag1). Logo, a adição de nanopartículas de Ag potencializam o uso do vidro zinco telureto como sensor de temperatura.

Já para os vidros de tungstênio sódio fosfato codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , verificamos que o aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  torna o ambiente químico mais simétrico/ mais iônico ao redor do  $\text{Er}^{3+}$ . Ao mesmo tempo, constatamos que a presença de mais  $\text{PbF}_2$  na amostra 50Pb proporcionou um menor decaimento multifônion em direção ao nível  ${}^4\text{F}_{9/2}$  durante o aquecimento, quando comparado a amostra 10Pb. Isto favoreceu o acoplamento térmico entre os níveis  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$  na amostra 50Pb. Logo, a adição de uma maior concentração de  $\text{PbF}_2$  beneficiou a amostra como sensor térmico de duas formas: aumentando a sensibilidade relativa ( $S_R$ ) e ampliando o intervalo de temperatura onde a  $S_A$  é alcançada.

Usando as razão entre as transições  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , obtivemos uma  $S_R$  na amostra 10Pb de apenas  $770,2/T^2$ , enquanto é  $1052,4/T^2$  para a amostra 50Pb. Já a máxima  $S_A$  da amostra 50Pb ocorreria apenas em torno de 527 K, enquanto foi rapidamente alcançada na amostra 10Pb em 365,3 K ( $S_A = 4,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Essas mudanças demonstram que o aumento de

PbF<sub>2</sub> no sistema vítreo WO<sub>3</sub>-NaPO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub> aprimora sua aplicação em termometria óptica no contexto industrial.

Na vitrocerâmica de aluminosilicato e seu vidro precursor codopado com Ce<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>, a técnica RIL entre a  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (756 nm) e  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (810 nm) gerou uma sensibilidade relativa de 1331/T<sup>2</sup> no vidro, enquanto apresentou um desvio de modelagem para a vitrocerâmica. No caso do vidro, a repetibilidade das medidas foi superior a 98,5 %, sendo que essa S<sub>R</sub> encontrada é maior do que alguns hospedeiros cristalinos usando o mesmo acoplamento térmico do Nd<sup>3+</sup>.

Entre 850 nm-1500 nm, verificamos que o aumento da temperatura não modifica de forma substancial as emissões  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_j$  (J=13/2, 11/2, 9/2) do Nd<sup>3+</sup> em ambas as matrizes de aluminosilicato, mas se intensifica uma banda em 1200 nm ( ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ). Atribuímos o surgimento dessa banda em 1200 nm ao acoplamento térmico entre  ${}^4F_{5/2}$  e  ${}^4F_{3/2}$ , uma vez que esse acoplamento pode aumentar a probabilidade da transição  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ . Para a razão de luminescência entre 1200 nm ( ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) e 1064 nm ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ), a vitrocerâmica apresentou S<sub>A</sub>=3,1×10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup> em 450,15 K e S<sub>R</sub> = 1496,3/T<sup>2</sup>, enquanto a amostra vítrea possui S<sub>A</sub>=2,5 ×10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup> em 453,15 K e S<sub>R</sub>=1398,42/T<sup>2</sup>. Portanto, a matriz de aluminosilicato codopada com Ce<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> se mostra uma boa candidata a sensor térmico usando tanto emissões entre 730 nm-850 nm, bem como emissões entre 850 nm- 1500 nm.

## REFERÊNCIAS

- AMJAD, Raja J. et al. Plasmon-enhanced upconversion fluorescence in  $\text{Er}^{3+}$ : Ag phosphate glass: the effect of heat treatment. **Chinese Physics Letters**, v. 30, n. 2, p. 027301, 2013. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0256-307X/30/2/027301/meta> . Acesso em: 23 fev. 2020.
- AMJAD, Raja J.; DOUSTI, M. R.; SAHAR, M. R. Spectroscopic investigation and Judd:Ofelt analysis of silver nanoparticles embedded  $\text{Er}^{3+}$ -doped tellurite glass. **Current Applied Physics**, v. 15, n. 1, p. 1-7, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S156717391400337X>. Acesso em: 23 ago. 2019.
- AUZEL, F. Upconversion processes in coupled ion systems. **Journal of Luminescence**, v. 45, n. 1-6, p. 341-345, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/002223139090189I> . Acesso em: 23 ago. 2019.
- AUZEL, François. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical reviews**, v. 104, n. 1, p. 139-174, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr020357g>. Acesso em: 14 out. 2019.
- BAGCHI, Biman. **Statistical Mechanics for Chemistry and Materials Science**. Boca Raton: CRC Press, 2018.
- BOMFIM, F. A. et al. Infrared-to-visible upconversion in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  co-doped  $\text{PbO}:\text{GeO}_2$  glass with silver nanoparticles. **Journal of non-crystalline solids**, v. 356, n. 44-49, p. 2598-2601, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309310002255?via%3Dihub>. Acesso em: 3 abr. 2020.
- BRAZ, Celso Eduardo. **Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatos no sistema ternário  $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$** . 2014. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014. Disponível em: <https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/handle/tede/631>. Acesso em: 03 nov. 2019.
- BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Lanthanides in luminescent thermometry. In: BÜNZLI, J.; PECHARSKY, V. K. (ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Oxford: Elsevier, 2016. p. 339-427. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168127316000064>. Acesso em: 03 nov. 2019.
- BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. **Physica**, v. 11, n. 4, p. 231-250, 1945. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0031891445800095>. Acesso em: 21 ago. 2019.
- CAI, Z. P.; XU, H. Y. Point temperature sensor based on green upconversion emission in an  $\text{Er}:\text{ZBLALiP}$  microsphere. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 108, n. 1-3, p. 187-192, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924424703004278?via%3Dihub>. Acesso em: 23 ago. 2020.

CAMARGO, Andrea SS de et al. Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er<sup>3+</sup>-doped PLZT transparent ceramics. **Solid state communications**, v. 137, n. 1-2, p. 1-5, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038109805008847>. Acesso em: 22 fev. 2020.

CAMPBELL, J. H.; SURATWALA, T. I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. **Journal of non-crystalline solids**, v. 263, p. 318-341, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309399006456?via%3Dihub>. Acesso em: 07 mai. 2020.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. S. et al. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, Hannah; CROSSWHITE, Henry Milton. **Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>**. Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States), 1978. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/6417825>. Acesso em: 26 out. 2019.

CHEN, Daqin et al. Dual-activator luminescence of RE/TM: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (RE= Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>; TM= Mn<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) phosphors for self-referencing optical thermometry. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 38, p. 9044-9051, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/tc/c6tc02934e/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 14 jan. 2020.

CHEN, Hao et al. Non-contact fluorescence intensity ratio optical thermometer based on Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> codoped Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> microcrystals. **Journal of Luminescence**, v. 221, p. 117095, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820303741>. Acesso em: 04 mai. 2020.

CHEN, SunYueZi et al. Highly sensitive optical thermometer based on FIR technique of transparent NaY<sub>2</sub>F<sub>7</sub>: Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> glass ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 825, p. 154011, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820303741>. Acesso em: 20 fev. 2021.

CHEN, Y. et al. Up-conversion luminescence and temperature sensing characteristics of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped phosphate glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 20, p. 15657-15662, 2017. Disponível: <https://www.springerprofessional.de/en/up-conversion-luminescence-and-temperature-sensing-characteristi/13213482>. Acesso em: 21 set. 2019.

CHENG, Yao et al. Strategy design for ratiometric luminescence thermometry: circumventing the limitation of thermally coupled levels. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 28, p. 7462-7478, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/tc/c8tc02401d#!divAbstract>. Acesso em: 07 set. 2020.

COSTA, Leandro de Santana. **Investigação Da Eficiência Quântica de Luminescência Pela Teoria de Judd-Ofelt: Aplicação Aos Vidros Aluminosilicato de Cálcio Dopados Com Érbio**, UEM, 2014. 2014. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade estadual de Maringá, Maringá, PR, 2014. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/2702>. Acesso em: 04 jan. 2020.

DEY, Riya; PANDEY, Anurag; RAI, Vineet Kumar. Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>/ Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphors as optical heater. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 190, p. 512-515, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400513010654> . Acesso em: 04 out. 2020.

DIEKE, Go Ho; CROSSWHITE, H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. **Applied optics**, v. 2, n. 7, p. 675-686, 1963. Disponível em: <https://www.osapublishing.org/ao/fulltext.cfm?uri=ao-2-7-675&id=13122>. Acesso em: 13 set. 2019.

DOUSTI, M. Reza et al. Surface enhanced Raman scattering and up-conversion emission by silver nanoparticles in erbium- zinc–tellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 143, p. 368-373, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231313002287>. Acesso em: 29 mai. 2020.

DOUSTI, M. Reza et al. Up-conversion enhancement in Er<sup>3+</sup>-Ag co-doped zinc tellurite glass: Effect of heat treatment. **Journal of non-crystalline solids**, v. 358, n. 22, p. 2939-2942, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309312003651>. Acesso em: 12 ago. 2020.

DOUSTI, M. Reza; AMJAD, Raja J. Lanthanide-Doped Zinc Oxyfluorotellurite Glasses. *In: EL-MALLAWANY, Raouf (ed.). Tellurite Glass Smart Materials*. Cham: Springer, 2018. p. 143-177.

DRAMÍČANIN, Miroslav. **Luminescence thermometry: methods, materials, and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018.

EL-MALLAWANY, Raouf (ed.). **Tellurite glass smart materials: applications in optics and beyond**. Cham: Springer, 2018.

FARES, Hassen et al. Silver nanoparticles enhanced luminescence properties of Er<sup>3+</sup> doped tellurite glasses: Effect of heat treatment. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 12, p. 123504, 2014. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4896363>. Acesso em: 07 nov. 2020.

FARIA, W. J.; GONÇALVES, T. S.; DE CAMARGO, Andrea SS. Near infrared optical thermometry in fluorophosphate glasses doped with Nd<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 160849, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838821022581?via%3Dihub>. Acesso em: 20 jun. 2021.

FENG, Li et al. Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> in a oxyfluoride glass and upconversion and temperature sensor behaviour of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped oxyfluoride glass. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 12, p. 2418-2423, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231310003376>. Acesso em: 21 out. 2020.

FENG, Zhiqing et al. Green up-conversion emissions and optical thermometry of Er<sup>3+</sup> doped borosilicate glass. **Optical Engineering**, v. 50, n. 4, p. 049001, 2011. Disponível em: <https://www.spiedigitallibrary.org/journals/Optical-Engineering/volume-50/issue-4/049001/Green-up-conversion-emissions-and-optical-thermometry-of-Ersup3-supsup/10.1117/1.3569695.short>. Acesso em: 14 out. 2019.

GAO, Guojun et al. Wide-range non-contact fluorescence intensity ratio thermometer based on  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  co-doped  $\text{La}_2\text{O}_3$  microcrystals operating from 290 to 1230 K. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 15, p. 4163-4170, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/tc/c8tc00782a#!divAbstract> . Acesso em: 23 jun. 2020.

GUO, Yuao et al. Tailoring up-conversion luminescence for optical thermometry in  $\text{K}^+/\text{Er}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 210, p. 247-254, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231318322361>. Acesso em: 04 jul. 2020.

GUPTA, Prabhat K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1-2, p. 158-164, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022309395005021>. Acesso: 03 ago. 2019.

HAO, Yingxin et al. Understanding differences in  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  codoped glass and glass ceramic based on upconversion luminescence for optical thermometry. **RSC advances**, v. 8, n. 22, p. 12165-12172, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c8ra01245h#!divAbstract>. Acesso em: 03 ago. 2020.

HARO-GONZÁLEZ, P. et al. Analysis of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  codoped fluoroindate glasses as wide range temperature sensor. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 7, p. 1051-1054, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540811001231>. Acesso em: 23 dez. 2020.

HU, Fangfang et al. Luminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped transparent  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$  glass-ceramics for optical thermometry and spectral conversion. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 42, p. 9976-9985, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/tc/c6tc03946d#!divAbstract>. Acesso em: 10 jul. 2020.

HUANG, Bo et al. The 1.53  $\mu\text{m}$  spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tri-doped tellurite glasses containing silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 51, p. 9-17, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346715300999>. Acesso em: 04 nov. 2019.

JHA, Animesh. **Inorganic Glasses for Photonics: Fundamentals, Engineering, and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016.

JUDD, Brian R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical review**, v. 127, n. 3, p. 750, 1962. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.127.750>. Acesso em; 29 out. 2019.

JØRGENSEN, Christian K.; REISFELD, Renata. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. **Journal of the Less Common Metals**, v. 93, n. 1, p. 107-112, 1983. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/002250888390454X>. Acesso em: 21 nov. 2019.

KALINICHEV, A. A. et al. Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>- codoped GeO<sub>2</sub>-PbO-PbF<sub>2</sub> glass ceramics for ratiometric upconversion temperature sensing based on thermally and non-thermally coupled levels. **Optical Materials**, v. 90, p. 200-207, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346719301430>. Acesso em: 08 fev. 2020.

KASSAB, Luciana RP et al. Silver nanoparticles enhanced photoluminescence of Nd<sup>3+</sup> doped germanate glasses at 1064 nm. **Optical Materials**, v. 60, p. 25-29, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346716303536>. Acesso em: 02 jan. 2020.

KASSAB, Luciana RP; DA SILVA, Diego S.; DE ARAÚJO, Cid B. Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of Eu<sup>3+</sup> doped germanate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 11, p. 113506, 2010. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3431347?journalCode=jap>. Acesso em: 27 jan. 2020.

KOZHUKHAROV, Vladimir et al. Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass. **Polyhedron**, v. 5, n. 3, p. 771-777, 1986. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0277538700844368>. Acesso em: 22 out. 2020.

LAI, Boyuan et al. Optical transition and upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup> doped and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped fluorophosphate glasses. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 1154-1160, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346710001400?via%3Dihub>. Acesso em: 18 out. 2020.

LALLA, E. A. et al. Optical temperature sensor based on the Nd<sup>3+</sup> infrared thermalized emissions in a fluorotellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 166, p. 209-214, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231315002768>. Acesso em: 04 set. 2019.

LEAL, J. J. et al. Effect of TiO<sub>2</sub> on the thermal and optical properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped tellurite glasses for optical sensor. **Journal of Luminescence**, v. 208, p. 342-349, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231318318891>. Acesso em: 20 set. 2020.

LEÓN-LUIS, Sergio F. et al. Effects of Er<sup>3+</sup> concentration on thermal sensitivity in optical temperature fluorotellurite glass sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, p. 1167-1175, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092540051200980X>. Acesso em: 28 abr. 2020.

LI, Chengren et al. Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup> co-doped silicate glass for optical temperature sensor. **Chemical Physics Letters**, v. 443, n. 4-6, p. 426-429, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009261407008275?via%3Dihub>. Acesso em: 02 set. 2019.

LI, Chengren et al. Significant temperature effects on up-conversion emissions of Nd<sup>3+</sup>: Er<sup>3+</sup>: Yb<sup>3+</sup> co-doped borosilicate glass and its thermometric application. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, n. 1, p. 313-316, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400508003304>. Acesso em: 22 mai. 2020.



LI, Leipeng et al. Highly sensitive optical ratiometric thermometry by exciting  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  unusual absorption lines. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 44, p. 24308-24315, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/cp/c9cp04094c/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 14 jul. 2020.

LI, Xiaoyan; YU, Yunlong; ZHENG, Zhiqiang. A temperature dependent investigation of up-conversion emission in  $\text{Er}^{3+}$ : PLZT transparent ceramic. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 490-494, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215016612>. Acesso em: 21 mai. 2020.

LI, Yukun et al. Intense 1064 nm emission by the efficient energy transfer from  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Nd}^{3+}$  in Ce/Nd co-doped YAG transparent ceramics. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 1223-1226, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346710001515>. Acesso em: 10 jul. 2020.

LISIECKI, Radosław et al.  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ -doped oxyfluorotellurite glasses—Impact of temperature on spectroscopic properties and optical sensor qualities. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 535, p. 119965, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002230932030082X>. Acesso em: 18 jan. 2020.

LIU, Chao; HEO, Jong. Local heating from silver nanoparticles and its effect on the  $\text{Er}^{3+}$  up-conversion in oxyfluoride glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3349-3353, 2010. Disponível em: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2010.03890.x>. Acesso em: 01 dez. 2019.

LIU, Xin et al. Dependence of upconversion emission and optical temperature sensing behavior on excitation power in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{BaMoO}_4$  phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 210, p. 119-127, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231318320878>. Acesso em: 03 mar. 2020.

LUO, Zundu; HUANG, Yidong. **Physics of Solid-state Laser Materials**. Singapura: Springer, 2020.

MACIEL, Glauco S.; RAKOV, Nikifor. Thermometric analysis of the near-infrared emission of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  ceramic powder prepared by combustion synthesis. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 12165-12171, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220302820>. Acesso em: 22 fev. 2020.

MAHRAZ, Zahra Ashur Said; SAHAR, M. R.; GHOSHAL, S. K. Enhanced luminescence from silver nanoparticles integrated  $\text{Er}^{3+}$ -doped boro-tellurite glasses: Impact of annealing temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 1102-1109, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838815306307>. Acesso em: 21 jan. 2020.

MALTA, Oscar L.; CARLOS, Luís D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/fLgGX63tm4bj7Jz5CY5PgNK/?lang=en>. Acesso em: 08 mai. 2020.

MANZANI, Danilo. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 226 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/105792>. Acesso em: 24 out. 2020.

MANZANI, Danilo et al. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped tellurite glass. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep41596>. Acesso em: 17 nov. 2019.

MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Rare earths: industrial and biological applications. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/xh6SRfJ68HwKGvgQYTy8cnf/?lang=pt>. Acesso em: 10 ago. 2019.

MENG, Jian Xin et al. Efficient energy transfer for Ce to Nd in Nd/Ce codoped yttrium aluminum garnet. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 22, p. 221908, 2008. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3035849?ver=pdfcov&journalCode=apl>. Acesso em: 25 mai. 2020.

MENG, Shaohua et al. High performance of near-infrared emission for S-band amplifier from Tm<sup>3+</sup>-doped bismuth glass incorporated with Ag nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 224, p. 117313, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231319318769>. Acesso em: 18 mai. 2020.

MOLLA, Atiar R. et al. Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 5, p. 1963-1975, 2017. Disponível em: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.14753>. Acesso em: 14 jul. 2020.

NARDI, Rachel Prado Russo Delorenzo et al. Effect of lead fluoride incorporation on the structure and luminescence properties of tungsten sodium phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 49, p. 249-254, 2015. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346715300318?casa\\_token=1B0EdqK-tO8AAAAA:t60fKVMi6lMwZ-YvN3aRArkWQLHa-wChv4-TjqLMNm9i1kzDdhYCq66YDCUdIm5Om8lu8a6WvSg](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346715300318?casa_token=1B0EdqK-tO8AAAAA:t60fKVMi6lMwZ-YvN3aRArkWQLHa-wChv4-TjqLMNm9i1kzDdhYCq66YDCUdIm5Om8lu8a6WvSg). Acesso em: 14 dez. 2020.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The journal of chemical physics**, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1701366>. Acesso em: 19 dez. 2019.

OLSON, Jana et al. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 40-57, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cs/c4cs00131a#!divAbstract>. Acesso em: 21 out. 2020.

PANDEY, Anurag et al. Enhanced upconversion and temperature sensing study of Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup> codoped tungsten tellurite glass. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 202, p. 1305-1312, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400514007631>. Acesso em: 23 set. 2020.

PISARSKI, Wojciech A. et al. Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped lead silicate glasses and their optical temperature sensing ability. **Optics Express**, v. 25, n. 23, p. 28501-28509, 2017. Disponível em:

<https://www.osapublishing.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-25-23-28501&id=376595>. Acesso em: 04 de ago. 2019.

PISARSKI, Wojciech A. et al. Sensitive optical temperature sensor based on up-conversion luminescence spectra of  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{PbO}:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{XO}_2$  (X= Ge, Si) glasses. **Optical Materials**, v. 59, p. 87-90, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346716300374> . Acesso em: 13 abr. 2020.

PRADEESH, K. et al. Optical properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped alkali chlorophosphate glasses for optical amplifiers. **Optical materials**, v. 31, n. 2, p. 155-160, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346708000451> . Acesso em: 02 abr. 2020.

PRAVINRAJ, S.; VIJAYAKUMAR, M.; MARIMUTHU, K. Enhanced luminescence behaviour of  $\text{Eu}^{3+}$  doped heavy metal oxide telluroborate glasses for Laser and LED applications. **Physica B: Condensed Matter**, v. 509, p. 84-93, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092145261730008X?via%3Dihub>. Acesso em: 22 abr. 2020.

QI, Yawei et al. Silver nanoparticles enhanced 1.53  $\mu\text{m}$  band fluorescence of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glasses. **Journal of luminescence**, v. 153, p. 401-407, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231314002166>. Acesso em: 08 abr. 2020.

RAI, Vineet Kumar. Temperature sensors and optical sensors. **Applied Physics B**, v. 88, n. 2, p. 297-303, 2007. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00340-007-2717-4> . Acesso em: 21 ago. 2020.

RAJESH, Dagupati et al. Enhancement of down-and upconversion intensities in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluorotellurite glasses induced by Ag species and nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 192, p. 250-255, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231317302922>. Acesso em: 18 jun. 2020.

RAKOV, Nikifor; GUIMARÃES, Renato B.; MACIEL, Glauco S. Thermometric analysis of the near-infrared emission from  $\text{Er}^{3+}$  in yttrium silicate powders containing  $\text{Mg}^{2+}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 1629-1636, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838817340744?via%3Dihub>. Acesso em: 22 nov. 2019.

RAKOV, Nikifor; MACIEL, Glauco S. Three-photon upconversion and optical thermometry characterization of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped yttrium silicate powders. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 164, n. 1, p. 96-100, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400512001116>. Acesso em: 15 nov. 2020.

REDDY, C. Madhukar; VIJAYA, N.; RAJU, B. Deva Prasad. NIR fluorescence studies of neodymium ions doped sodium fluoroborate glasses for 1.06  $\mu\text{m}$  laser applications. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 115, p. 297-304, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142513006331>. Acesso em: 09 mar. 2020.

RIVERA, V. A. G. et al. Tunable plasmon resonance modes on gold nanoparticles in Er<sup>3+</sup>-doped germanium: tellurite glass. **Journal of non-crystalline solids**, v. 378, p. 126-134, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309313003827>. Acesso em: 14 set. 2019.

RIVERA, V. A. G.; FERRI, F. A.; MAREGA JR, E. Localized surface plasmon resonances: noble metal nanoparticle interaction with rare-earth ions. **Plasmonics-Principles and Applications**, p. 283-312, 2012. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/40336>. Acesso em: 28 nov. 2020.

ROCHA, Joao; BRITES, Carlos DS; CARLOS, Luís D. Lanthanide organic framework luminescent thermometers. **Chemistry: A European Journal**, v. 22, n. 42, p. 14782-14795, 2016. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201600860>. Acesso em: 28 jun. 2020.

SAMUEL, P. et al. Efficient energy transfer between Ce<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> in cerium codoped Nd:YAG laser quality transparent ceramics. **Journal of alloys and compounds**, v. 507, n. 2, p. 475-478, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838810019444>. Acesso em: 17 dez. 2019.

SAMUEL, P. et al. Efficient energy transfer between Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> ions in transparent Nd/Ce/Cr: YAG ceramics. **Optical Materials**, v. 34, n. 1, p. 303-307, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346711004460>. Acesso: 12 abri. 2020.

SANTOS, Wesley Queiroz. **Viabilidade de sistemas dopados e co-dopados com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> para aplicações fotônicas: lasers e termometria óptica**. 2015. 121 f. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) - Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2015. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/1682>. Acesso em: 07 out 2019.

SHANG, Fei et al. Up-conversion luminescence and highly sensing characteristics of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped borophosphate glass-ceramics. **Optics Communications**, v. 441, p. 38-44, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924424718315504>. Acesso em: 15 abr. 2020.

SHELBY, James E. **Introduction to glass science and technology**. London: Royal Society of Chemistry, 2020.

SINGH, A. K.; RAI, S. B. Upconversion and optical thermometry in Ho<sup>3+</sup>: TeO<sub>2</sub> glass, effect of addition of PbO<sub>2</sub> and BaCO<sub>3</sub>. **Applied Physics B**, v. 86, n. 4, p. 661-666, 2007. Disponível em: <https://ur.booksc.eu/book/7531597/160c65>. Acesso em: 14 nov. 2019.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principles of instrumental analysis**. Boston: Cengage learning, 2017.

SONG, Huiling et al. Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped SrWO<sub>4</sub> for highly sensitive optical thermometry based on the near infrared emission. **Optical Materials**, v. 84, p. 263-267, 2018. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346718304348>. Acesso em: 23 nov. 2019.

SOUZA, Ernesto R.; SIGOLI, Fernando A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841-1847, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/MY4LBzdNndWYkV8JGqDVHPm/?lang=pt>. Acesso em: 04 jan. 2020.

SUI, G. Z. et al. Laser cooling with optical temperature sensing in Er<sup>3+</sup>-doped tellurite-germanate glasses. **Applied Physics B**, v. 110, n. 4, p. 471-476, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00340-012-5281-5>. Acesso em: 13 out. 2020.

SUIJVER, J. Freek. Upconversion phosphors. *In*: RONDA, C. (ed.). **Luminescence: From Theory to Applications**, p. 133-177, 2007. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527621064.ch6>. Acesso em: 03 nov. 2020.

SURYANARAYANA, Challapalli. **Experimental techniques in materials and mechanics**. New York: Crc Press, 2011.

SUTA, Markus; MEIJERINK, Andries. A theoretical framework for ratiometric single ion luminescent thermometers—thermodynamic and kinetic guidelines for optimized performance. **Advanced Theory and Simulations**, v. 3, n. 12, p. 2000176, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adts.202000176>. Acesso em: 09 nov. 2020.

TABANLI, Sevcan; ERYUREK, Gonul. Optical investigation of Er<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped zinc-tellurite glass for solid-state lighting and optical thermometry. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 285, p. 448-455, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924424718315504>. Acesso em: 20 mar. 2020.

TANABE, S. et al. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er<sup>3+</sup> ions in alkali-metal borate glasses. **Physical Review B**, v. 46, n. 6, p. 3305, 1992. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.46.3305>. Acesso em: 03 out. 2019.

VARSHNEYA, Arun K. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Elsevier, 2013.

VLECK, JH Van. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. **Journal of physical chemistry**, v. 41, n. 1, p. 67-80, 1937. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150379a006?>. Acesso em: 22 fev. 2020.

VIJAYA, N. et al. Optical characterization of Er<sup>3+</sup>-doped zinc fluorophosphate glasses for optical temperature sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 186, p. 156-164, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400513006643>. Acesso em: 14 ago. 2019.

WAHL, Michael. Modern TCSPC electronics: principles and acquisition modes. *In*: KAPUSTA, P.; WAHL, M.; ERDMANN, R. (ed.). **Advanced Photon Counting**. Cham: Springer, 2014. p. 1-21.

WALSH, Brian M. Judd-Ofelt theory: principles and practices. *In*: BARTOLO, B.; FORTE, O. (ed.). **Advances in spectroscopy for lasers and sensing**. Dordrecht: Springer, 2006. p. 403-433. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/1-4020-4789-4\\_21](https://link.springer.com/chapter/10.1007/1-4020-4789-4_21). Acesso em: 02 jun. 2020.

WANG, Xiangfu et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors. **Rsc Advances**, v. 5, n. 105, p. 86219-86236, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra16986k#!divAbstract>. Acesso em: 14 ago. 2019.

WILLIAMS, D. B.; CARTER; C.B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. New York: Springer, 2009.

WU, Libo et al. Enhanced 1.53  $\mu\text{m}$  band fluorescence in  $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  codoped tellurite glasses containing Ag NPs. **Optical Materials**, v. 43, p. 42-48, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092534671500107X>. Acesso em: 15 mai. 2020.

XU, Wei et al. Enhanced NIR-NIR luminescence from  $\text{CaWO}_4: \text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  phosphors by  $\text{Li}^+$  codoping for thermometry and optical heating. **Journal of Luminescence**, v. 208, p. 415-423, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231318318052>. Acesso em: 14 fev. 2020.

XU, Wei et al. Highly sensitive optical thermometry through thermally enhanced near infrared emissions from  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped oxyfluoride glass ceramic. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 178, p. 520-524, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400512013597>. Acesso em: 16 out. 2020.

ZARZYCKI, Jerzy. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge: Cambridge university press, 1991.

ZHANG, Yu et al.  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glasses for optical fiber thermometry upon UV and NIR excitations. **Journal of Luminescence**, v. 212, p. 61-68, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231319300523>. Acesso em: 11 fev. 2020.

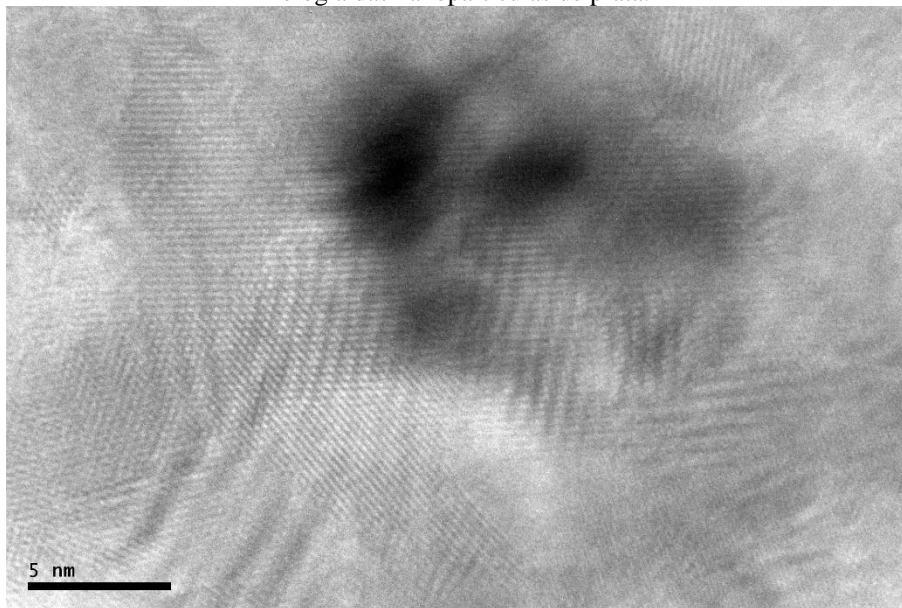
ZHAO, Yan et al. Optical temperature sensing of up-conversion luminescent materials: Fundamentals and progress. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 817, p. 152691, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838819339374>. Acesso em: 18 jul. 2020.

ZHOU, Jun et al. Role of  $\text{Er}^{3+}$  concentration on the photoluminescence and temperature sensing properties in  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  based transparent ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 215, p. 116671, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231319310762?via%3Dihub>. Acesso em: 22 mai. 2020.

ŻUR, L.; PISARSKA, J.; PISARSKI, W. A. Terbium-doped heavy metal glasses for green luminescence. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 12, p. 1198-1200, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072110606266>. Acesso em: 16 mar. 2020.

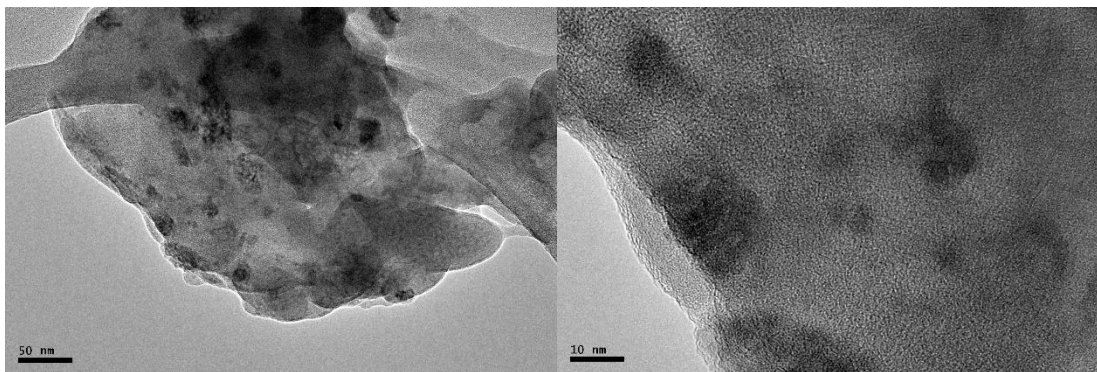
## APÊNDICE I – Imagens de MET para confirmação da morfologia das NPs de Ag.

Figura I– Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (escala de 5 nm) para a confirmação da morfologia das nanopartículas de prata.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura II– Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando agregados de prata e nanopartículas de prata.

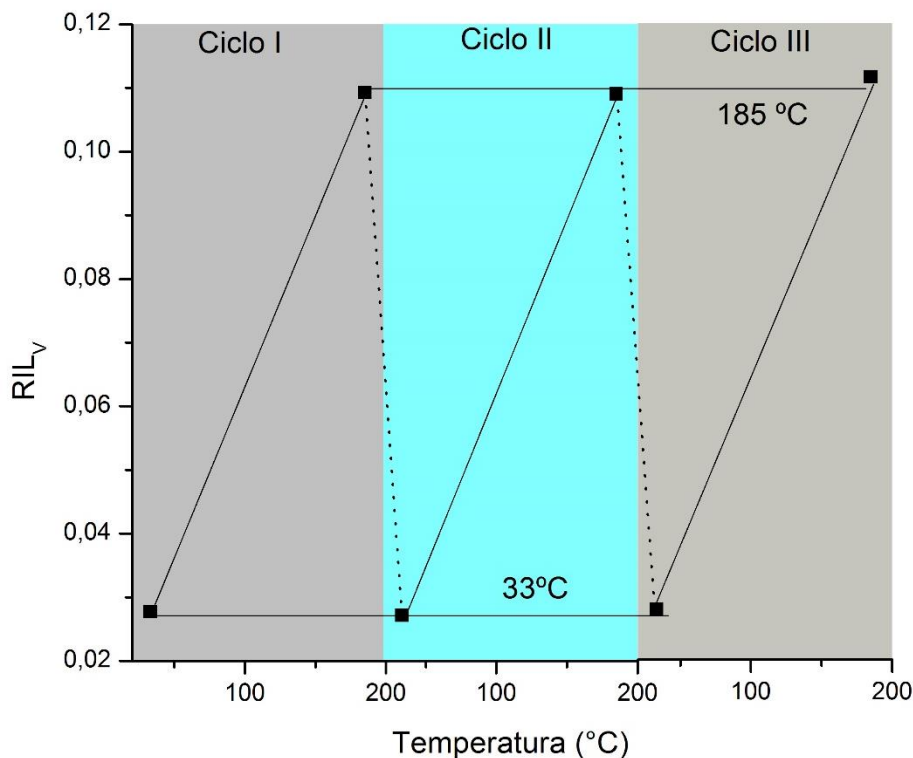


Fonte: Dousti *et al.* (2012).

## APÊNDICE II – Medidas de repetibilidade para o vidro de aluminossilicato.

Embora sejam conceitos similares, repetibilidade e reprodutibilidade fazem alusão a características diferentes do sensor térmico. A repetibilidade está associada a variação das razões de luminescência quando obtidas sob as mesmas condições de aquecimento e resfriamento por um certo período de tempo (BRITES; MILLÁN; CARLOS, 2016). Nesse caso, a análise de repetibilidade busca revelar o quanto erros associados ao sistema de detecção em si podem causar uma variação nos dados. Por outro lado, a reprodutibilidade leva em consideração a variação das razões de luminescência quando as medições são feitas usando diferentes sistemas de detecção ou mudando a potência do *laser*, por exemplo. No atual trabalho, o teste de repetibilidade se baseou na mesma metodologia adotada por L. Li *et al.* (2019). Calculamos a  $RIL_V$  nas temperaturas do início e do fim do experimento, consecutivamente, por três ciclos de aquecimento/resfriamento. Conforme Fig. A, vê-se que não há uma variação significativa mesmo após três ciclos de aquecimento.

Figura III – Medidas de repetibilidade para o vidro de aluminossilicato com aquecimento entre 33°C a 185 °C em três ciclos.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

O parâmetro de repetibilidade (Rep) pode ser mensurado a partir da seguinte equação:



$$Rep = 1 - \frac{\text{máx } |RIL_V^{média} - RIL_i|}{RIL_V^{média}} \quad (1)$$

onde  $RIL_V^{média}$  é o valor médio das medidas da RIL em diferentes ciclos, já  $RIL_i$  são as medidas durante os diferentes ciclos de aquecimento, sendo que a repetibilidade se baseia na maior diferença encontrada. Nos nossos experimentos, o parâmetro de Rep calculado foi de 98,5%, confirmando que o vidro de aluminossilicato tem boa repetibilidade.