



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO

MESSIAS ZACARIAS SANTOS DE LIMA

**Propriedades fotoluminescentes do YAG:Tb em
baixa temperatura para aplicação em termometria
óptica**

Maceió, Alagoas, Brasil
2025

MESSIAS ZACARIAS SANTOS DE LIMA

**Propriedades fotoluminescentes do YAG:Tb em
baixa temperatura para aplicação em termometria
óptica**

Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do título de mestre em física.

Orientador: Professor Dr. David Vieira
Sampaio

Maceió, Alagoas, Brasil.

2025

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Betânia Almeida dos Santos – CRB-4 – 1542

L732p

Lima, Messias Zacarias Santos de.

Propriedades fotoluminescentes do YAG:Tb em baixa temperatura para aplicação em termometria óptica / Messias Zacarias Santos de Lima. – 2025. 115 f. : il.

Orientador: David Vieira Sampaio.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2025.

Bibliografia: f. 71-85.

Apêndices: f. 86-115.

1. Termometria óptica . 2. Luminescência. 3.YAG. I. Título.

CDU: 535.37



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil
FONE : (82) 3214-1423

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“Propriedades fotoluminescentes do YAG:Tb em baixa
temperatura para aplicação em termometria óptica”**
por

Messias Zacarias Santos de Lima

A Banca Examinadora composta pelos professores David Vieira Sampaio, como presidente da banca examinadora e orientador, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; André de Lima Moura, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Ronaldo Santos da Silva, da Universidade Federal de Sergipe, consideram o **candidato aprovado**.

Maceió, 13 de março de 2025.

Documento assinado digitalmente
 **DAVID VIEIRA SAMPAIO**
Data: 26/05/2025 15:36:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. David Vieira Sampaio

Documento assinado digitalmente
 **ANDRÉ DE LIMA MOURA**
Data: 26/05/2025 19:11:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. André de Lima Moura

Documento assinado digitalmente
 **RONALDO SANTOS DA SILVA**
Data: 26/05/2025 20:20:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, minha mãe Leni e meu pai José Messias por terem possibilitado eu ir a universidade, a minha irmã Lalini. Aos meus primos e aos meus tios, em especial a minha tia Cida, por seu carinho e seus conselhos. A minha namorada Nathália, por sua parceria, paciência e carinho.

Ao Telegram, Google, Youtube, youtubers e criadores de conteúdo, pessoal dos fóruns da internet, Libgen, Sci-Hub e todas as outras iniciativas privadas de acesso livre e gratuitas aos usuários, pela divulgação e democratização do conhecimento, e por muitas vezes fazerem mais pela educação no Brasil do que o próprio ministério da educação e do que os governos.

A família da Nathalia pelas resenhas, principalmente no RU, a minha cunhada favorita Samara, e as não tão favoritas assim: Sarah, Izabel e Thâmara, ao meu concunhado favorito Davi e também ao grande Galbinho e ao Alysson, pela resenha nas poucas vezes que o vi. E não poderia esquecer do meu cunhado Lucas.

Aos Cavaleiros Peaky Blinders Augusto e Lucas pela companhia, resenha, presepadas, conselhos, troca de experiências e pelos Bitcoins.

Aos caras da Fúria Fight também pelas resenhas e por terem me acolhido, em especial agradeço ao sensei Wilker, pelas conversas construtivas e por tentar fazer eu voltar a equipe. E também ao Kleyton, Big Kekões, pelas conversas e pelas idas ao RU.

Aos caras do IFAL por tudo vivido durante o ensino médio, em especial os que consigo manter contato. Wesley, Gabriel Melo, João, Becker, Edwelton, Mateus, Geovanne, Vitor Cândido e o chaninha Vitor Gabriel.

A galera que participou das trilhas, Mateus, Geovanne, Wesley, Edwelton e João.

Ao Edwelton, por tentar fazer eu voltar aos treinos, pelas conversas, conselhos e por tentar me incentivar a inovar e meter o louco na vida.

Ao Samuel, que esteve comigo desde antes do IFAL até uma boa parte do curso de física, mas que felizmente teve uma oportunidade melhor e trancou o curso, agora tá de volta pra concluir a jornada de físico.

Aos meus colegas de curso da graduação, em especial a Eloísa, por ter me ajudado bem muito durante o curso. O Jordan pelos Bisu antes das provas e ao Badú, Airton e Rayssa por sofrerem junto comigo durante todo o curso, e todos os outros alunos do instituto, pelo apoio e pelas palhaçadas nos corredores.

Aos meninos de Arapiraca, o Minino Excelente Rodrigo, o Mestre Pedro, o Homi do Agreste Daniel e o Grande Célio, por toda resenha e parceria e amizade.

Ao professor André e aos seus mininos pela experiência e pela resenha na organização da SBPMAT e no Workshop da pós graduação.

Aos meus colegas da pós, Joana, Badú e Airton, que salvaram meu couro nas disciplinas, ao meu Ken favorito Miquéias, pela ajuda dada no graduação e no mestrado, ao Soldado Airton, ao meu amigo de longa data Ronald, ao cara que vai botar pra F*D*R 🍷 🍷 Nicolas, ao meu presidente Adenilson, ao Flávio, Denisson, Melquisedeque e a todos os outros que compartilharam momentos de alegria comigo.

Ao meu amigo Jonatha, pelas conversas e por ter visto surgir o Meme do Sorvetinho de Morango Silvestre KKKKKKKKKKKKKKKKKKK.

A galera do Norte-Nordeste (EFNNE), ao Carlos, Joana, Marcelo, A Samilla, que organiza tudo com décadas de antecedência, Adelmo, Ismael, Julia, Denilson Denden, Alex, Laura e Katiele. Valeu também pelo estoque de comida baseado em Coffee-Break KKKKKKKKK.

A galera da expofísica 2024, professora Tereza, por gerenciar tão bem o evento e a professora Socorro, a Joana, Carlos, o Einstein do Einstein-verso Jefferson, O Epstein Kauã, o P. Diddy e cisco Francisco, Edna, Adelmo, Rick, A mulher que descobriu as reações nucleares Jennifer e o Lendário Luciano, patrimônio Histórico do IF e motor das Expofísicas. E a todo mundo que participou e resenhou nesse evento.

Ao Rafael, por toda resenha, colaboração, parceria e Reggae durante esse tempo.

A Amanda e Franciele, pela resenha nos laboratórios enquanto estiveram em Maceió.

Aos meus colegas de laboratório, por toda resenha e palhaçada nos laboratórios, JCH, João Carlos Henrique do Reggae, Fernando, Antônio e o mais recente João Vitor. E aos meus Ex-colegas de laboratório, Jhonata, Marcelinho e Dalmo pelas alegrias vividas durante esse tempo.

Ao pessoal do GDFI, em especial o Alysson (XANDÃO) e professor Marcos Vemelho, por me ajudarem a desenvolver minha pesquisa e por resolverem os pepinos que aparecem nos laboratórios e no prédio. E também a Dona Eliege, por alegrar o prédio.

Agradeço principalmente ao professor David, o “painho” kkkkkkkk, por acreditar em mim e por acreditar que seria possível a realização deste trabalho, por ter paciência pra aguentar minha desorganização, e tentar de forma voraz mudar isso kkkkkkkk.

Agradeço ao professor Ronaldo Silva pela colaboração e também ao professor Jerre, pela colaboração e por ter cedido as amostras.

Ao professor Guilherme, pelo curso de Quântica e por ter feito eu fazer caligrafia kkkkkkkkk. Ao professor Vinícius, pelo curso de Mecânica Estatística, ao professor Iram

pelo curso de Eletrodinâmica, ao professor André pelo curso de Óptica Não Linear e ao professor David e professora Anielle pelo curso de Técnicas de caracterização.

A coordenação do curso de física bacharelado e a direção do instituto de física, pela eficiência e suporte aos alunos.

Ao CNPq e a CAPES pelo auxílio financeiro.

Por fim, a todos aqueles que me proporcionaram momentos de alegria, ou me orientaram de alguma forma, durante minha formação acadêmica.

“No código do guerreiro

Não há rendição

Embora seu corpo diga: “pare”

Seu espírito grita: “NUNCA!”

No fundo de nossa alma

Há uma brasa silenciosa

Ela sabe que é você contra você

É o paradoxo que nos guia

É uma batalha de vontades

No calor do ataque

É a paixão que mata

A vitória é só sua”

Burning Heart, Survivor. (Rocky IV)

YEAH BUDDY!!!!!!!!!!!!
RONNIE COLLEMAN

Resumo

A granada de ítrio-alumínio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ou YAG, é um material cerâmico com estrutura cristalina cúbica. Algumas de suas características incluem estabilidade térmica, dureza, resistência mecânica e boa durabilidade. O íon (Y^{3+}) é opticamente inativo, mas pode ser facilmente substituído por outros cátions de terras raras, dando ao YAG propriedades ópticas interessantes e várias aplicações. Por exemplo, YAG:Nd é amplamente utilizado em lasers de estado sólido, popular na medicina (cirurgia ocular, dermatologia), na indústria (corte e soldagem de metais) e há alguns trabalhos recentes investigando seu uso como nanotermômetro luminescente. A termometria luminescente explora a dependência térmica da luminescência a fim de estimar a temperatura. Essa técnica de medição, devido a sua característica de não contato, é promissora para medição de temperatura em ambientes onde sensores convencionais são inviáveis, como em sistemas criogênicos, pequenos sistemas biológicos e dispositivos eletrônicos miniaturizados. Este trabalho investiga o potencial do YAG:Tb (granada de ítrio-alumínio dopada com térbio) como termômetro óptico para baixas temperaturas, analisando suas propriedades espectroscópicas via fotoluminescência e espectroscopia Raman na faixa de 20 a 320 K. Foram estudadas amostras com diferentes concentrações de Tb^{3+} (0,5, 1 e 2%, em mol). Foram testados diversos tipos de parâmetros termométricos baseados nas razões entre picos, áreas, e picos com áreas. De um total de 666 combinações para cada amostra, foram selecionadas 9 para uma análise mais detalhada. Os resultados demonstraram boa sensibilidade relativa, com destaque para a razão entre picos. As máximas sensibilidades relativas para as concentrações de 0,5, 1 e 2 % de Tb foram de 4,7, 2,9 e 4,6% K^{-1} , respectivamente. Além disso, a espectroscopia Raman revelou a presença de impurezas de Nd^{3+} , permitindo a exploração de sua luminescência como um termômetro óptico secundário. A análise espectral do Nd^{3+} resultou na identificação de 18 parâmetros com sensibilidade relativa superior a 2 % K^{-1} , incluindo um valor máximo de 7,5 % K^{-1} a 22 K. Os dados obtidos indicam que tanto o YAG:Tb quanto a luminescência do Nd^{3+} são promissores para aplicações em termometria óptica em baixas temperaturas, oferecendo alternativas viáveis para sensores térmicos não invasivos e de alta precisão.

Palavras chave: Termometria óptica, Luminescência, YAG.

Abstract

Yttrium aluminum garnet (YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) is a ceramic material with a cubic crystalline structure. Some of its characteristics include thermal stability, hardness, mechanical resistance, and high durability. The Y^{3+} ion is optically inactive but can be easily replaced by other rare-earth cations, granting YAG interesting optical properties and various applications. For instance, YAG:Nd is widely used in solid-state lasers, being popular in medicine (ocular surgery, dermatology) and industry (metal cutting and welding), with recent studies also exploring its use as a luminescent nanothermometer. Luminescent thermometry relies on the thermal dependence of luminescence to estimate temperature. Due to its non-contact nature, this measurement technique is particularly promising for temperature sensing in environments where conventional sensors are impractical, such as cryogenic systems, small biological structures, and miniaturized electronic devices. This study investigates the potential of YAG:Tb (yttrium aluminum garnet doped with terbium) as an optical thermometer for low temperatures, analyzing its spectroscopic properties via photoluminescence and Raman spectroscopy in the 20–320 K range. Samples with different Tb^{3+} concentrations (0.5%, 1%, and 2%, in mol) were examined. Various thermometric parameters were tested, including intensity ratios between peaks, areas, and peak-area combinations. From a total of 666 combinations per sample, nine were selected for a more detailed analysis. The results demonstrated good relative sensitivity, with emphasis on the intensity peak ratios. The maximum relative sensitivities for the 0.5%, 1%, and 2% Tb concentrations were 4.7, 2.9, and 4.6% K^{-1} , respectively. Additionally, Raman spectroscopy revealed the presence of Nd^{3+} impurities, enabling the exploration of its luminescence as a secondary optical thermometer. The spectral analysis of Nd^{3+} led to the identification of 18 parameters with relative sensitivities exceeding 2 % K^{-1} , including a maximum value of 7.5 % K^{-1} at 22 K. The findings indicate that both YAG:Tb and the luminescence of Nd^{3+} are promising for optical thermometry at low temperatures, providing viable alternatives for non-invasive and highly precise thermal sensors.

Keywords: Optical thermometry, Luminescence, YAG.

Lista de Figuras

Figura 2.1.1: Diagrama de níveis de energia mostrando os processos fluorescente (a) e fosforescente (b). Fonte: [13].	17
Figura 2.1.2 Diagrama de coordenadas configuracionais de um centro luminescente, representando os estados fundamental, excitado e níveis vibracionais associados, bem como os eventos envolvidos no processo de luminescência. Fonte: [18].	18
Figura 2.1.3: Representação do processo de relaxamento multifônico. Adaptado de: [1].	19
Figura 2.2.1: Representação dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura na luminescência. Linhas vermelhas correspondem a temperaturas maiores em relação às linhas azuis. Fonte: [19].	20
Figura 2.3.1: Tabela periódica com destaque para os elementos terras raras. Fonte: [31].	27
Figura 2.3.2: Localização das camadas 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^{3+} ; tendo em conta o raio e a densidade de probabilidade radial de se encontrar seus elétrons. Fonte: [33].	28
Figura 2.3.3: Diagrama de energia de íons lantanídeos. Fonte: [34].	30
Figura 2.3.4: Diagrama parcial de energia do íon Tb^{3+} com as principais transições dos níveis 5D3 e 5D4. Fonte: [40].	31
Figura 2.4.1: Representação da estrutura cristalina do $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) (Powder diffraction file-PDF-33-0040). Fonte:[52].	33
Figura 3.1.1: Fluxograma do processo de síntese das cerâmicas de YAG:Tb. Fonte: Autor Próprio.	36
Figura 3.2.1: Fluxograma do processo de medidas de Fotoluminescência e Raman em função da temperatura e a posterior análise termométrica. Fonte: Autor Próprio.	38
Figura 3.2.2: Esquema do aparato utilizado nos experimentos. Fonte: Autor Próprio.	38
Figura 4.1.1: Comparação dos espectros normalizados de emissão, em 20.8 e 320K. Excitação em 375 nm.	40
Figura 4.1.2: Espectro de emissão do YAG:Tb em várias temperaturas para as concentrações de a) 2% Tb; b) 1% Tb ; C) 0,5% Tb	41
Figura 4.1.3: Evolução da área total do espectro de emissão da transição em função da temperatura.	42
Figura 4.1.4: Diagrama coordenado configuracional simplificado de $Sr_8MgCe(PO_4)_7:Tb^{3+}$. Fonte: [71].	44
Figura 4.2.1: Identificação dos parâmetros utilizados na termometria.	46
Figura 4.2.2: Razão entre os picos 12 e 13 e sua respectiva sensibilidade relativa.	47
Figura 4.2.3 : Razão entre o pico 12 e área 4 e sua respectiva sensibilidade relativa.	48
Figura 4.3.1: Espectro raman do YAG:2%Tb excitado em 785nm.	55
Figura 4.3.2: Espectro raman do YAG em várias temperaturas.	56
Figura 4.3.3: Espectro raman do YAG:2%Tb em função da temperatura.	58
Figura 4.3.4: Comparação do espectro Raman em 22 e 320K.	58
Figura 4.3.5: Comparação do espectro Raman em 22 e 320K, com as intensidades normalizadas pelo pico máximo e o correspondente comprimento de onda (nm) de cada pico.	59
Figura 4.3.6: Identificação dos parâmetros termométricos.	60
Figura 4.3.7: Deslocamento do pico 2 (C2) em função da temperatura.	63
Figura 4.3.8: Razão entre a área 6 e a área 7.	63
Figura 4.3.9: Razão entre o pico 2 e a área 1.	64
Figura 4.3.10: Razão entre o pico 6 e o pico 1.	64

Figura 4.3.11: Razão entre o pico 2 e o pico 3.....	65
---	----

Lista de tabelas

Tabela 2.3.1: Tabela contendo informações sobre os elementos lantanídeos.....	27
Tabela 2.4.1: Propriedades do YAG (Adaptado de [50]).....	33
Tabela 4.2.1: Resumo dos resultados obtidos para cada parâmetro das nossas amostras.....	47
Tabela 4.2.2 Comparação entre trabalhos de termometria óptica operando em baixas temperaturas e que utilizam Tb ³⁺	49
Tabela 4.2.3: Comparação entre trabalhos de termometria óptica operando em baixas temperaturas e que utilizam outros íons dopantes.....	50
Tabela 4.3.1: Os números de onda experimentais (cm ⁻¹) e as atribuições de modos Raman para a cerâmica de YAG:2%Tb . Os dados da literatura para cristais únicos de YAG também estão incluídos Adaptado de [117].....	53
Tabela 4.3.2: Resumo dos resultados obtidos para cada parâmetro do rastro de Nd ³⁺	63
Tabela 4.3.3: Comparação entre trabalhos de termometria óptica operando em baixas temperaturas e que utilizam Nd ³⁺	64

Lista de figuras do Apêndice

Figura 8.1.1: Espectro de emissão, em energia, do YAG:Tb em várias temperaturas. a) 2% Tb; b) 1% ; C) 0.5%	83
Figura 8.1.2: Espectros de emissão, em energia, do YAG:Tb de diferentes concentrações. a) 2% Tb; b) 1% Tb; c) 0.5% Tb.....	84
Figura 8.1.3: Espectros de emissão normalizados, em energia, normalizados pelo pico.....	84
Figura 8.1.4: Evolução da área total de emissão da transição 5D4 - 7F3 em função da temperatura.....	85
Figura 8.1.5: Evolução da área total de emissão da transição 5D4 - 7F4 em função da temperatura.....	86
Figura 8.1.7: Evolução da área total de emissão da transição 5D4 - 7F6 em função da temperatura.....	88
Figura 8.2.1: Evolução do espectro de emissão em função da temperatura na transição 5D4 - 7F3 e identificação dos parâmetros analisados nessa transição.....	89
Figura 8.2.2: Evolução do espectro de emissão em função da temperatura na transição 5D4 - 7F4 e identificação dos parâmetros analisados nessa transição.....	90
Figura 8.2.3: Evolução do espectro de emissão em função da temperatura na transição 5D4 - 7F5 e identificação dos parâmetros analisados nessa transição.....	91
Figura 8.2.4: Evolução do espectro de emissão em função da temperatura na transição 5D4 - 7F6 e identificação dos parâmetros analisados nessa transição.....	92
Figura 8.3.1: Razão entre os picos 12 e 5 e sua respectiva sensibilidade relativa.....	93
Figura 8.3.2: Razão entre os picos 12 e 15 e sua respectiva sensibilidade relativa.....	94
Figura 8.3.3: Razão entre os picos 12 e 16 e sua respectiva sensibilidade relativa.....	95
Figura 8.3.4: Razão entre os picos 12 e 18 e sua respectiva sensibilidade relativa.....	96
Figura 8.3.5 : Razão entre os picos 12 e 21 e sua respectiva sensibilidade relativa.....	97
Figura 8.3.6 : Razão entre os picos 12 e 24 e sua respectiva sensibilidade relativa.....	98
Figura 8.3.7 : Razão entre os picos 12 e 29 e sua respectiva sensibilidade relativa.....	99
Figura 8.4.1: Deslocamento do pico 1 (C1) em função da temperatura e a respectiva sensibilidade relativa.....	100
Figura 8.4.2: Deslocamento do pico 6(C6) em função da temperatura.....	100
Figura 8.4.3: Razão entre a área 2 e a área 7.....	101
Figura 8.4.4: Razão entre a área 3 e a área 7.....	101
Figura 8.4.5: Razão entre a área 4 e a área 7.....	102
Figura 8.4.6: Razão entre a área 5 e a área 7.....	102
Figura 8.4.7: Razão entre o pico 4 e a área 1.....	103
Figura 8.4.8: Razão entre o pico 4 e a área 7.....	103
Figura 8.4.9: Razão entre o pico 5 e a área 1.....	104
Figura 8.4.10: Razão entre a área 3 e o pico 5.....	104
Figura 8.4.11: Razão entre o pico 5 e a área 7.....	105
Figura 8.4.12: Razão entre o pico 6 e a área 1.....	105
Figura 8.4.13: Razão entre a área 3 e o pico 6.....	106
Figura 8.4.14: Razão entre o pico 6 e a área 7.....	106
Figura 8.4.15: Razão entre o pico 7 e a área 1.....	107
Figura 8.4.16: Razão entre o pico 7 e a área 7.....	107

Figura 8.4.17: Razão entre o pico 2 e a área 7.....	108
Figura 8.4.18: Razão entre o pico 5 e o pico 1.....	108
Figura 8.4.19: Razão entre o pico 7 e o pico 1.....	109
Figura 8.5.1: linearização do Parâmetro P5/P1, plotado em um gráfico do tipo: $\ln(R) \times 1000/T$, onde R é o parâmetro termométrico analisado.....	110
Figura 8.5.2: linearização do Parâmetro P6/P1, plotado em um gráfico do tipo: $\ln(R) \times 1000/T$, onde R é o parâmetro termométrico analisado.....	110
Figura 8.5.3: linearização do Parâmetro A6/A7, plotado em um gráfico do tipo $\ln(R) \times 1000/T$, onde R é o parâmetro termométrico analisado.....	111
Figura 8.5.4: linearização do Parâmetro P7/P1, plotado em um gráfico do tipo: $\ln(R) \times 1000/T$, onde R é o parâmetro termométrico analisado.....	111
Figura 8.5.5: linearização do Parâmetro P2/P3, plotado em um gráfico do tipo $\ln(R) \times 1000/T$, onde R é o parâmetro termométrico analisado.....	112
Tabela 8.5.1: Comparação dos resultados obtidos com a distribuição de Boltzmann.....	112

Sumário

1. Introdução.....	14
2. Fundamentação Teórica.....	15
2.1. Luminescência.....	15
2.2. Termometria óptica.....	19
2.2.1. Termômetro primário e secundário.....	23
2.2.2. Conversão de comprimento de onda para energia.....	25
2.3. Lantanídeos.....	26
2.3.1. Térbio.....	31
2.4. YAG.....	33
3. Metodologia.....	36
3.1. Síntese.....	36
3.2. Fotoluminescência em função da temperatura.....	37
4. Resultados e Discussões.....	40
4.1. Fotoluminescência.....	40
4.1.1. Conclusões parciais.....	45
4.2. Termometria óptica Tb ³⁺	45
4.2.1. Identificação dos parâmetros termométricos.....	45
4.2.2. Razões e Sensibilidades relativas.....	46
4.2.3. Conclusões parciais.....	54
4.3. Medidas Raman e contaminação por neodímio.....	54
4.3.1. Termometria óptica Nd ³⁺	63
4.3.2. Conclusões parciais.....	69
5. Conclusão.....	70
6. Perspectivas futuras.....	71
7. Referências.....	72
8. Apêndices.....	88
8.1. Fotoluminescência.....	88
8.1.1. Espectros em energia.....	88
8.1.2. Evolução das áreas de emissão de cada transição eletrônica.....	90
8.2. Evolução dos espectros de emissão (normalizados pelo pico máximo) com a temperatura.....	94
8.3. Gráficos da razão entre os picos e sensibilidade relativa, relacionados ao pico 12.....	98
8.4. Parâmetros termométricos e sensibilidades relativas do neodímio.....	105
8.5. Linearização dos gráficos relativos ao neodímio para buscar um termômetro de Boltzmann.....	114

1. Introdução

A termometria é o ramo da física que estuda a medição de temperatura baseada na variação de parâmetros físicos de um material ou meio. Diferentes fenômenos físicos podem ser explorados para esse propósito, como a dilatação térmica (exemplo dos termômetros de mercúrio [1-3]), a emissão de radiação térmica (usada em termovisores, baseada na radiação de corpo negro [4]), o efeito Seebeck (presente em termopares [5], onde a variação de temperatura gera um sinal elétrico). A medição da temperatura é essencial em diversas áreas, desde aplicações médicas, como a aferição da temperatura corporal com termômetros digitais, até sistemas de proteção elétrica, como disjuntores térmicos e termomagnéticos, que previnem sobrecargas por meio da deformação de lâminas bimetálicas. Na indústria, a termometria é utilizada em processos que exigem controle térmico preciso, na proteção de equipamentos e na manutenção preditiva, como na inspeção de painéis elétricos por meio de termovisores.

No entanto, em algumas situações, a medição de temperatura por contato é inviável. Isso ocorre em ambientes corrosivos, onde sensores convencionais podem ser degradados ao longo do tempo; em corpos celestes, como planetas e estrelas, que estão a grandes distâncias; em locais com alto risco elétrico, como painéis energizados, onde o contato direto representa perigo de choque; e em sistemas microscópicos, como células e microrganismos, onde o uso de sensores físicos é impraticável. Para esses casos, a termometria óptica se apresenta como uma solução viável, pois permite medições remotas e sem contato direto [1-3].

A termometria óptica investiga métodos para estimar a temperatura por meio da variação de parâmetros ópticos com a temperatura. Um exemplo clássico é a determinação da temperatura de estrelas baseada na lei de Planck [4]. Dentro desse campo, destaca-se a termometria luminescente, que explora mudanças no espectro de emissão de materiais luminescentes em resposta à temperatura [1-3].

A termometria luminescente oferece diversas vantagens, como ser não intrusiva, proporcionar medições rápidas e apresentar alta resolução espacial, possibilitando a análise de pequenas áreas, incluindo células e microrganismos [1-3,6]. Além disso, essa técnica permite medições de temperatura em condições extremas, como sistemas criogênicos. Aplicações incluem computação quântica [7], reatores de fusão nuclear [8], indústria aeroespacial [9], supercondutores [10], aceleradores de partículas [11] e armazenamento de órgãos, tecidos e medicamentos [12].

A medição de temperatura em ambientes de baixas temperaturas apresenta desafios específicos, como a contração térmica, que pode comprometer a fixação de sensores, e a variação não linear da resistência elétrica, que afeta a precisão de sensores convencionais, como os termorresistores. Além disso, interferências magnéticas e elétricas podem comprometer a confiabilidade das medições, especialmente em materiais supercondutores.

Neste trabalho, foi investigado o potencial do material YAG:Tb, dopado com diversas concentrações, para aplicações em termometria luminescente em baixas temperaturas, utilizando a técnica de razão de intensidade luminescente. Além disso, também foi avaliada a utilização da luminescência de traços de contaminação com Nd^{3+} para a mesma aplicação. As novidades e diferenciais que esse trabalho traz são: i) Uso do parâmetro pico/área em termometria luminescente; ii) análise de múltiplos parâmetros em termometria; iii) Observação do fenômeno de anti-quenching térmico para o YAG:Tb; iv) uso de um rastro luminescente de outro dopante (no nosso caso, uma contaminação por Nd^{3+}) em termometria.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Luminescência

Luminescência é o fenômeno de emissão de luz por um material devido a excitação do seu sistema eletrônico por uma fonte de energia anterior [13]. Porém, radiação de corpo negro não é classificada como luminescência, por se tratar de emissão de radiação espontânea devido a temperatura de um corpo, não necessitando de estimulação prévia [14]. No âmbito da física do estado sólido, um material luminescente é aquele que converte certos tipos de energia em luz [14]. A luz que é emitida, em geral, possui um comprimento de onda maior que o da radiação incidente, seguindo a lei de Stokes. Além disso, o espectro de emissão emitido é característico do material e não da radiação incidente [15].

Os fenômenos de luminescência podem ser classificados de acordo com a fonte de excitação, como por exemplo, quando o material é excitado por fótons (luz) temos a fotoluminescência, quando excitado por radiação ionizante temos a radioluminescência e quando excitado por energia térmica temos a termoluminescência [13].

Durante o processo de luminescência podem ocorrer transições radiativas, que emitem luz, e não radiativas, onde não ocorre emissão de luz. Dentre os processos relacionados às transições não radiativas podemos destacar os processos de relaxação cruzada e relaxação multifônica.

No processo de relaxação cruzada a energia de um centro luminescente excitado, como por exemplo um íon lantanídeo dopante, transfere parte de sua energia para um íon vizinho no estado fundamental, promovendo-o a um nível intermediário. Como resultado, ambos os íons relaxam para estados menos excitados sem a emissão de fótons, reduzindo a eficiência da luminescência. Esse processo é fortemente dependente da concentração do dopante, pois requer proximidade suficiente para permitir a interação entre os íons. A relaxação cruzada é um dos principais mecanismos responsáveis pelo quenching de emissão em altas concentrações de dopantes, pois eleva as taxas de desativação não-radiativa [16].

Na relaxação multifônica a energia de um íon excitado é dissipada através da emissão sucessiva de fônons até que o íon atinja um estado de menor energia sem a emissão de luz. Esse mecanismo ocorre quando a diferença de energia entre os níveis eletrônicos do íon é comparável ou inferior a múltiplos da energia dos fônons ópticos do material hospedeiro. A eficiência desse processo depende da força de acoplamento entre os íons dopantes e a rede cristalina, bem como da densidade de estados vibracionais do material. Esse efeito é especialmente relevante em termometria óptica e dispositivos fotônicos baseados em íons terras raras, pois pode influenciar a taxa de decaimento da luminescência e a resposta térmica do material [16].

A emissão de luz por um material luminescente está relacionada às transições radiativas que ocorrem entre níveis eletrônicos. Primeiramente, quando o material recebe energia, por exemplo de uma radiação eletromagnética, o elétron passa do estado fundamental (g) para um estado excitado (e). Em seguida, a emissão de luz ocorre quando o elétron no estado e retorna ao seu estado fundamental g . Porém, se houver um nível metaestável de energia metaestável (m) entre o estado fundamental e o estado excitado, pode ocorrer do elétron ficar temporariamente aprisionado nesse até que tenha energia suficiente para retornar ao estado fundamental mediante a emissão de um fóton, gerando um atraso na emissão, geralmente chamado de afterglow ou luminescência persistente [13]. A Figura 2.1.1 ilustra ambos os processos.

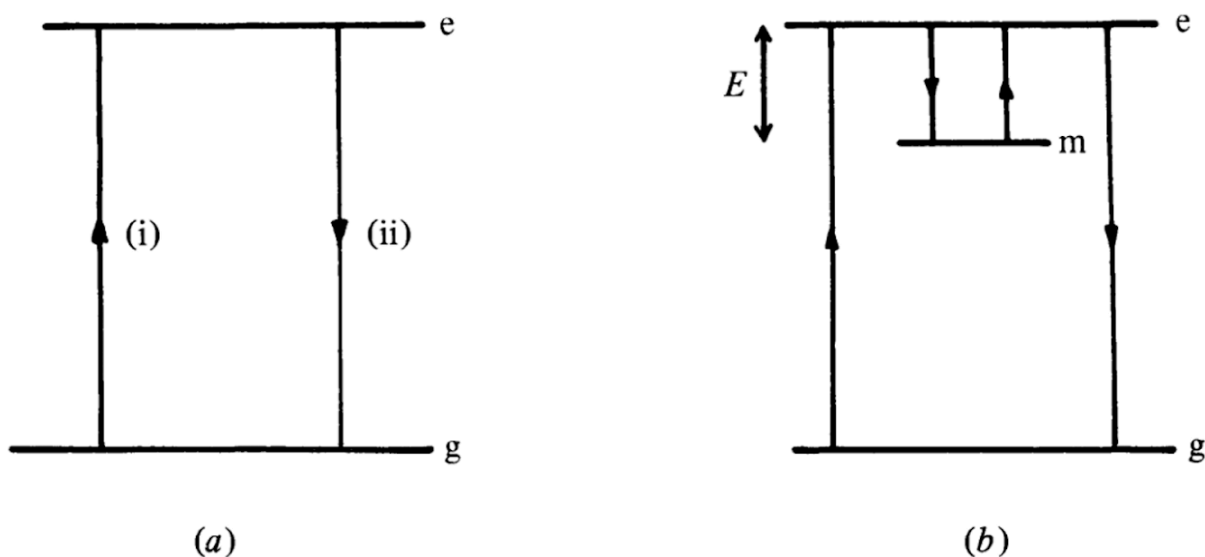


Figura 2.1.1: Diagrama de níveis de energia mostrando os processos fluorescente (a) e fosforescente (b). Fonte: [13]

Para descrever o fenômeno de luminescência em escala atômica, pode-se utilizar o modelo de coordenadas configuracionais, que auxilia na compreensão dos processos de absorção e emissão de luz em materiais luminescentes. Nesse modelo, um centro luminescente (como um íon ativador dopado em uma matriz hospedeira) pode existir em diferentes estados eletrônicos, cada um associado a um potencial de energia. A posição do ativador na rede cristalina pode ser representada em termos de sua coordenada configuracional, que descreve a separação internuclear média entre o ativador e seus ligantes no material hospedeiro. A Figura 2.1.2 apresenta um diagrama de coordenadas configuracionais de um centro luminescente, onde a curva de menor energia potencial representa o estado fundamental e a curva de maior energia representa o estado excitado. As transições eletrônicas nesse diagrama são representadas por setas verticais. Os mínimos das curvas (R_0 e R_0') estão geralmente deslocados entre si, o que se deve a alteração da configuração de equilíbrio do sistema devido à nova distribuição eletrônica do estado excitado [17].

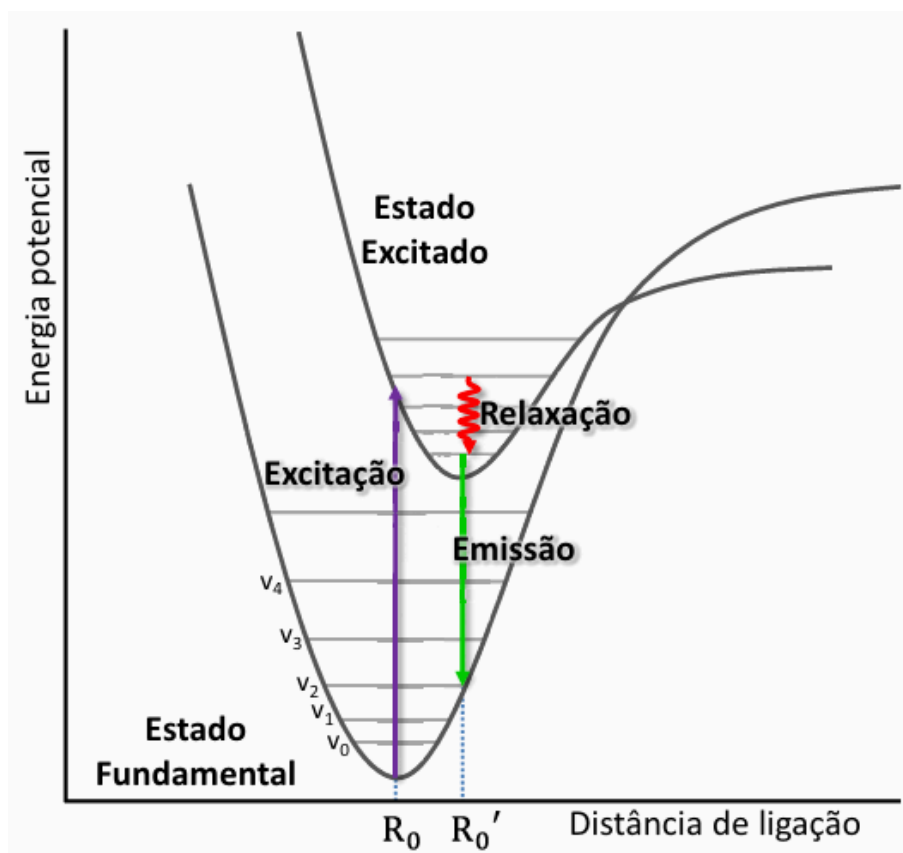


Figura 2.1.2 Diagrama de coordenadas configuracionais de um centro luminescente, representando os estados fundamental, excitado e níveis vibracionais associados, bem como os eventos envolvidos no processo de luminescência. Fonte: [18]

No caso de lantanídeos trivalentes, cujos níveis de energia surgem da configuração $4f^n$, o diagrama de coordenadas configuracionais aparecem como parábolas que não se cruzam (com $\Delta R \approx 0$). Pois os elétrons $4f$ estão eletrostaticamente blindados do ambiente cristalino pelos elétrons $5s^2$ e $5p^6$. Como resultado, as emissões dos lantanídeos trivalentes resultam em linhas estreitas nos espectros [14].

A eficiência da luminescência pode ser reduzida em altas temperaturas devido ao fenômeno de quenching térmico, ou extinção térmica. Pois, conforme a temperatura do material aumenta, surgem canais não radiativos adicionais ou mais eficientes que competem com os canais radiativos (emissão de luz), reduzindo assim a probabilidade de emissão por fótons. No modelo de coordenadas configuracionais, esse efeito pode ser compreendido analisando a interação entre os estados eletrônicos excitado e fundamental na presença de energia térmica [17]. Por exemplo, a Figura 2.1.3 ilustra o processo de quenching por emissão de múltiplos fônons, comum nos lantanídeos trivalentes. Nesse caso o retorno não radiativo ao estado fundamental ocorre por emissão de múltiplos fônons se a diferença de

energia for múltiplas vezes a energia do fônon mais alto. Blasse et al (1994) [14] afirmam que esse processo ocorre se a diferença de energia for entre 4 a 5 vezes a energia do fônon e Dramicanin et al (2016) afirmam que pode acontecer para o caso de ser aproximadamente 7. Quanto maior esse número, menor a probabilidade de ocorrer a relaxação multifônica.

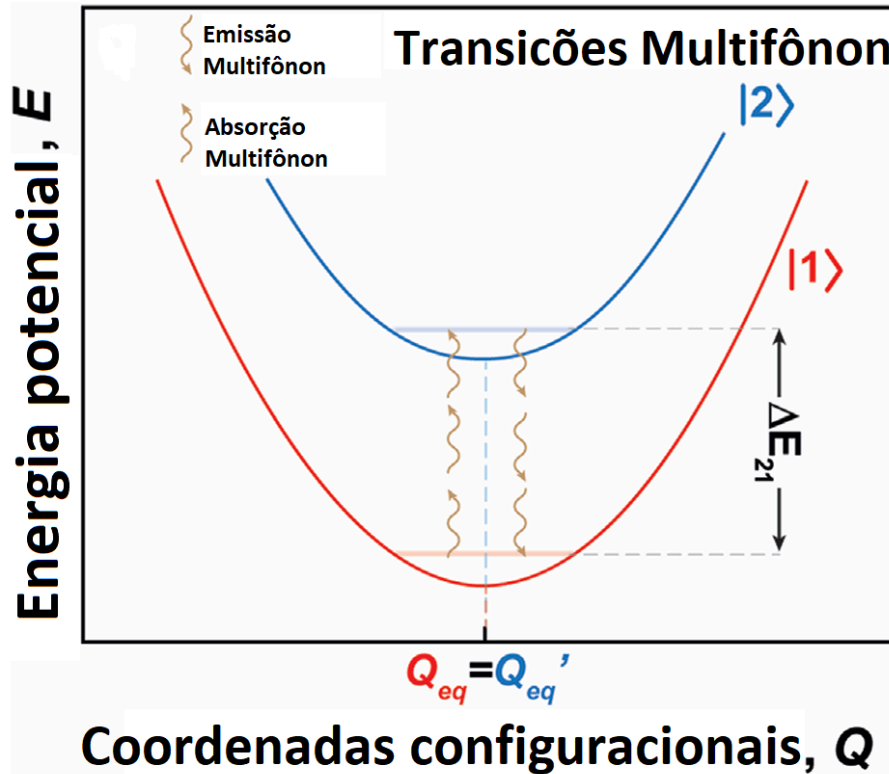


Figura 2.1.3: Representação do processo de relaxamento multifônico. Adaptado de: [1]

2.2. Termometria óptica

A termometria é o ramo da física que estuda métodos de medição de temperatura por meio de parâmetros físicos que variam em função da temperatura. Um exemplo clássico é o termômetro de mercúrio, que se baseia na dilatação ou contração do mercúrio em resposta às mudanças térmicas. Quando a luz é utilizada como meio de medição, o processo é denominado termometria óptica. Essa técnica baseia-se na variação de propriedades ópticas, como a emissão de radiação de corpo negro, utilizada para determinar a temperatura da superfície de planetas, estrelas, painéis elétricos e até mesmo do corpo humano, com fundamento na lei de Planck. A principal vantagem da termometria óptica é a sua natureza não invasiva, permitindo medições remotas e sem contato direto com o objeto analisado. [1-3]

Dentre as técnicas ópticas, a termometria luminescente se destaca por utilizar a variação das propriedades fotoluminescentes dos materiais para medir a temperatura. A Figura 2.2.1 apresenta os principais efeitos que a temperatura pode causar no espectro de emissão e na vida média dos estados excitados. Estes efeitos dão origem às principais abordagens para medição de temperatura usando fotoluminescência, como a razão entre intensidades de picos de emissão, conhecida como Razão de Intensidade Luminescente (LIR, do inglês Luminescence Intensity Ratio), a razão entre as áreas de bandas de emissão, o deslocamento espectral, a variação do formato das bandas de emissão e a análise do tempo de vida dos estados excitados por meio dos perfis de decaimento temporal [1].

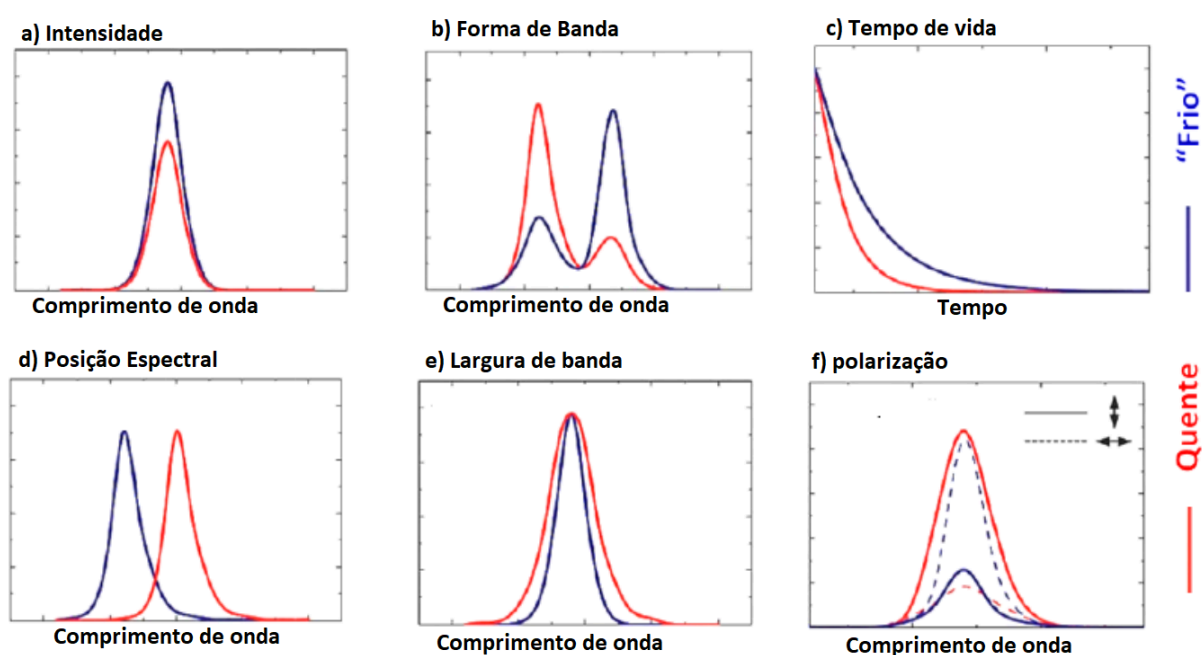


Figura 2.2.1: Representação dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura na luminescência. Linhas vermelhas correspondem a temperaturas maiores em relação às linhas azuis.

Fonte: [19]

A termometria luminescente pode ser classificada quanto ao tipo de abordagem utilizada como de integração temporal, que explora as variações espectrais, ou de resolução temporal que explora as mudanças temporais de uma determinada transição (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019, p. 30). Outra classificação pode ser dada quanto ao tipo de material luminescente, que pode ser de emissor único, quando dopado com apenas um íon emissor, ou múltiplo emissor, quando dopado com dois ou mais íons emissores. Emissores únicos, como cristais dopados com íons de terras raras, frequentemente

seguem a distribuição de Boltzmann, enquanto semicondutores e nanodiamantes tendem a não obedecer essa distribuição [1].

Para que um sistema siga a distribuição de Boltzmann, os níveis de energia analisados devem estar termicamente acoplados, o que significa que a troca populacional entre eles é mediada pela energia térmica do sistema. Essa troca ocorre quando a energia térmica disponível, na ordem de $K_B T$, é suficiente para promover transições entre os níveis. Dessa forma, a ocupação relativa dos níveis de energia depende diretamente da temperatura, caracterizando um termômetro de Boltzmann.

Em sistemas que seguem a distribuição de Boltzmann, a razão entre as intensidades de dois picos de emissão é governada pela ocupação relativa dos níveis de energia, descrita pela equação 1.2.1.

$$R = \frac{I_2}{I_1} = \frac{c_2(\nu)A_2g_2h\nu_2}{c_1(\nu)A_1g_1h\nu_1} e^{\frac{-(E_2-E_1)}{K_B T}} = C * e^{\frac{-\Delta E}{K_B T}} \quad \text{Eq.2.2.1}$$

Onde R é o parâmetro termométrico, I_1 e I_2 são as intensidades dos picos, g_1 e g_2 são as degenerescências dos níveis de energia de cada pico, h é a constante de Planck, $A_{1,2}$ é a taxa de emissão espontânea do nível, $c_{1,2}(\nu)$ é a resposta do sistema de detecção na frequência de emissão $\nu_{1,2}$, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e ΔE a diferença de energia entre os níveis de energia E_1 e E_2 . Temos que C será:

$$C = \frac{c_2(\nu)A_2g_2h\nu_2}{c_1(\nu)A_1g_1h\nu_1}$$

Aplicando logaritmo neperiano dos dois lados, teremos então:

$$\ln(R) = \ln(C) + \ln\left(e^{\frac{-\Delta E}{K_B T}}\right) \quad \text{Eq. 2.2.2}$$

$$\ln(R) = \ln(C) + \left(\frac{-\Delta E}{K_b T}\right) \quad \text{Eq. 2.2.3}$$

Com isso, obtemos uma linearização da função, do tipo $y = a*x + b$, onde $y = \ln(R)$, $x = \frac{1}{T}$ e $b = \ln(C)$

Para avaliar a sensibilidade de um termômetro, temos o conceito de sensibilidade térmica absoluta, que pode ser entendido como a taxa de variação do parâmetro termométrico em resposta à variação da temperatura, onde ela pode ser expressa como:

$$S_a(T) = \frac{dR}{dT} \quad \text{Eq. 2.2.4}$$

Porém, para compararmos quantitativamente termômetros que usam diferentes princípios físicos, ou o mesmo princípio físico, porém materiais diferentes, é necessário utilizar a sensibilidade relativa, que pode ser expressa como:

$$S_r(T) = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad \text{Eq. 2.2.5}$$

Por derivação implícita, sabemos que: $\frac{d \ln(u)}{dx} = \frac{1}{u} \frac{du}{dx}$, teremos que:

$$S_r(T) = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{d \ln(R)}{dT} \quad \text{Eq. 2.2.6}$$

Portanto, para o caso de termômetros que seguem a distribuição de Boltzmann, das Eq. 3 e Eq. 5, chegamos em:

$$S_r(T) = \frac{-\Delta E}{K_b T^2} \quad \text{Eq. 2.2.7}$$

Onde foi considerado aqui que os níveis de degenerescência não são dependentes explicitamente da temperatura. A unidade de medida usual para a sensibilidade relativa é $[\% K^{-1}]$

A partir da equação 2.2.7 é possível ver que para baixas temperaturas, há uma maior sensibilidade, abrindo margem para aplicações desse tipo de termômetro nesse regime de

temperatura, podendo ele ser usado em sistemas criogênicos, sistemas de criobiologia [12], armazenamento de energia [20], ciência e tecnologia quântica [7], magnetismo [21] e exploração espacial [9].

2.2.1. Termômetro primário e secundário

Para falar de termômetros é preciso antes definir o que é temperatura, ela é um parâmetro relacionado a energia térmica e fluxo de calor. Da lei zero da termodinâmica temos que se um corpo A e um corpo B estão em equilíbrio térmico e um corpo A e um corpo C estão em equilíbrio térmico, então os corpos B e C também estão em equilíbrio térmico, à partir dessa lei que podemos utilizar um sistema de teste chamado termômetro [22]

Da termodinâmica, é conhecida a relação onde a temperatura é definida, relacionando a energia interna U do sistema e a entropia S , dada por:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \text{ ou ainda } \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad \text{Eq.2.2.8}$$

Da área de física estatística, é conhecido a relação entre a entropia S e a densidade de estados acessíveis Ω do sistema, dada por

$$S = K_B \ln \Omega \quad \text{Eq.2.2.9}$$

Ao relacionarmos as expressões da temperatura e da entropia, encontramos a seguinte relação, entre temperatura e a densidade de estados acessíveis.

$$\frac{1}{K_B T} = \frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E} \quad \text{Eq.2.2.10}$$

Podemos então definir a temperatura, a partir da equação 2.2.8, como um parâmetro que mede como a entropia S varia com a variação de energia interna U , ou ainda, a partir da equação 2.2.10, como um parâmetro que mede como a densidade de estados acessíveis Ω variam em relação a energia. É comumente falado que temperatura mede o grau de agitação molecular médio das partículas, mas essa definição está equivocada pois no zero absoluto ainda há movimentação de partículas, como é o caso do poço quadrado infinito [22,23]. Também temos que o parâmetro chamado temperatura há uma propriedade, que indica o fluxo de calor entre dois sistemas em contato térmico, onde o calor flui do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura [22,23]. Todos esses conceitos são importantes para sistemas termométricos.

Os sistemas termométricos podem ser classificados em primários e secundários. Termômetros primários baseiam-se em equações de estado derivadas de princípios físicos

fundamentais, apresentando uma relação bem definida entre a grandeza mensurável e a temperatura. Por não dependerem de calibração em relação a um padrão externo, esses termômetros podem ser descritos por leis físicas estabelecidas. Exemplos incluem termômetros baseados na equação dos gases ideais [24,25], no ruído térmico em resistores elétricos [23], na velocidade do som em um gás [26], no alargamento Doppler de uma transição óptica [27] e na radiação de corpo negro [4].

De acordo com Brites et al. (2023), “considerando a redefinição da temperatura com base na constante de Boltzmann, um termômetro primário é definido como um instrumento que apresenta uma conexão bem compreendida entre uma grandeza mensurável (parâmetro termométrico) e $K_B T$, a energia média por grau de liberdade” (p. 27) [1].

Por outro lado, termômetros secundários dependem da variação das propriedades físicas de um material e precisam ser calibrados em relação a uma temperatura de referência, como a de um termopar, para estabelecer uma relação entre o parâmetro termométrico e a temperatura [1 - 3]. Em geral, esses termômetros apresentam maior sensibilidade do que os primários. Alguns exemplos comuns incluem sondas elétricas, como termômetros de resistência de platina, termopares, termistores, termômetros de capacitância e diodos de silício [5].

Brites, Balabhadra e Carlos (2019) destacam que "sempre que o conhecimento de uma grandeza física mensurável não for suficiente para calcular a temperatura a partir de uma equação de estado (que relaciona a temperatura a outras grandezas físicas mensuráveis), o termômetro precisa ser referenciado a uma temperatura externa e é denominado secundário" (p. 6) [2].

Na termometria luminescente, a distinção entre termômetros primários e secundários também se aplica. Quando os níveis de energia envolvidos em duas transições eletrônicas estão suficientemente próximos para estarem termicamente acoplados e a distribuição de população entre esses níveis segue a estatística de Boltzmann, o sistema pode ser classificado como um termômetro primário, também conhecido como termômetro de Boltzmann. No entanto, caso essa distribuição não seja obedecida ou se os níveis estiverem muito distantes energeticamente para haver acoplamento térmico, o termômetro é classificado como secundário, ou não Boltzmann.

Ao avaliar um material luminescente para termometria óptica, busca-se identificar faixas de temperatura em que a distribuição de Boltzmann é seguida, pois isso permite correlacionar diretamente a temperatura com leis físicas bem estabelecidas.

Neste trabalho, será feita uma análise dos espectros de fotoluminescência do YAG:Tb para investigar sua viabilidade como termômetro óptico. Serão avaliadas suas propriedades tanto para aplicação como termômetro primário, por meio da distribuição de Boltzmann, quanto como termômetro secundário, por meio da variação de outros parâmetros em função da temperatura.

2.2.2. Conversão de comprimento de onda para energia

A fim de obter uma melhor percepção física dos dados espectroscópicos é recomendável realizar a conversão de comprimento de onda (λ) em energia (E). Essa nova representação facilita a análise quantitativa dos dados, seja para a construção de diagramas de energia, a obtenção de grandezas físicas ou a correlação entre picos de emissão. [28] Entretanto, é preciso ser cauteloso ao realizar a conversão do eixo X de λ para E. Pois, a relação inversa entre essas grandezas, dada pela equação de Planck, faz com que intervalos de comprimentos de onda uniformemente espaçados em λ não sejam uniformes em E. Dessa forma, para manter a consistência da intensidade de luz em função da energia $I(E)$ com a intensidade original $I(\lambda)$, é preciso realizar a uma transformação adicional no eixo Y — a chamada de transformação Jacobiana — que garante a preservação da área do espectro na conversão comprimento de onda–energia. [28]

A aplicação dessa transformação é particularmente importante quando vários picos estão presentes em um espectro, especialmente em uma grande faixa de energia, pois a transformação Jacobiana produz diferenças significativas no espectro. Por outro lado, o uso da transformação Jacobiana em um pico amplo altera ligeiramente o pico sem afetar a forma geral. [28]

Para encontrar a transformação Jacobiana para a conversão comprimento de onda–energia, devemos impor que a área da integral do espectro seja a mesma antes e depois da conversão, então:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) d\lambda = \int_{E_1}^{E_2} F(E) dE \quad \text{Eq.2.2.8}$$

Fazendo a devida mudança de variáveis, temos:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = h * f \quad \text{Eq.2.2.9}$$

$$dE = - h \frac{c}{\lambda^2} d\lambda \quad \text{Eq.1.2.10}$$

$$dE * \left(- \frac{\lambda^2}{c * h}\right) = d\lambda \quad \text{Eq.2.2.11}$$

como:

$$E = h \frac{c}{\lambda}, \text{ então:}$$

$$\lambda = h \frac{c}{E}$$

$$dE * \left(- \frac{h * c}{E^2}\right) = d\lambda \quad \text{Eq.2.2.12}$$

Com isso, vemos que:

$$\frac{d\lambda}{dE} = \left(- \frac{h * c}{E^2}\right) \quad \text{Eq.2.2.13}$$

Também teremos que:

$$F(E) = F(\lambda) \frac{d\lambda}{dE} \quad \text{Eq.2.2.14}$$

$$F(E) = - F(\lambda) \left(\frac{h * c}{E^2}\right) \quad \text{Eq.2.2.15}$$

Onde o sinal negativo pode ser ignorado, por indicar apenas a direção de integração.

Ao analisar essa transformação, não é tão óbvio ver que a energia do pico obtido de um gráfico de comprimento de onda não corresponde à energia de pico dos dados transformados corretamente. Porém, fica fácil ver que as mudanças de intensidade podem influenciar fortemente nossas discussões sobre quais são as principais características do material analisado, como regiões de absorção e transições eletrônicas. [29]

2.3. Lantanídeos

O termo “lantanídeos” (Ln) é usado para se referir a elementos com número atômico entre 58 e 71 (do Ce ao Lu, Fig. 1.3.1) [30]. A figura 2.3.1 mostra a tabela periódica com um destaque em vermelho para os elementos lantanídeos. Os lantanídeos possuem estrutura eletrônica do Xenônio (Xe) ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), podendo ter nas camadas mais externas dois elétrons ($[\text{Xe}] 4f^N 6s^2$) ou três $[\text{Xe}] 4f^N 5d^1 6s^2$.

www.tabelaperiodicacompleta.com

Figura 2.3.1: Tabela periódica com destaque para os elementos terras raras. Fonte: [31].

Na formação dos íons, as camadas 5d, 6s e 4f perdem seus elétrons, de tal forma que, no estado trivalente, os íons lantanídeos terão a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$, onde N pode assumir valores entre 0 e 14. A tabela 2.3.1 apresenta um resumo de algumas características dos íons lantanídeos.

Tabela 2.3.1: Tabela contendo informações sobre os elementos lantanídeos.

Elemento	Número Atômico	Raio Atômico (Å)	Configuração Eletrônica Neutra	Configuração Eletrônica (Íon 3+)	Raio Iônico (Å)
La	57	1.87	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	1.032
Ce	58	1.81	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	1.01
Pr	59	1.82	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	0.99
Nd	60	1.82	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	0.983
Pm	61	1.81	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	0.977
Sm	62	1.80	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	0.964
Eu	63	1.99	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	0.950
Gd	64	1.79	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	0.938
Tb	65	1.76	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	0.923
Dy	66	1.75	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	0.912
Ho	67	1.74	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	0.901
Er	68	1.73	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	0.890
Tm	69	1.72	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	0.880
Yb	70	1.94	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0.868
Lu	71	1.72	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0.861

É dentro da camada 4f que ocorrem as transições opticamente ativas que fazem desses íons especialmente úteis para emissão de luz. A camada 4f é mais interna do que as camadas menos energéticas 5s e 5p, que a blindam eletrostaticamente, reduzindo efeitos de perturbações do ambiente químico sobre as transições opticamente ativas. Esta blindagem resulta na principal característica das emissões desses íons, emissões estreitas e pouco dependentes da matriz hospedeira [32, 33].

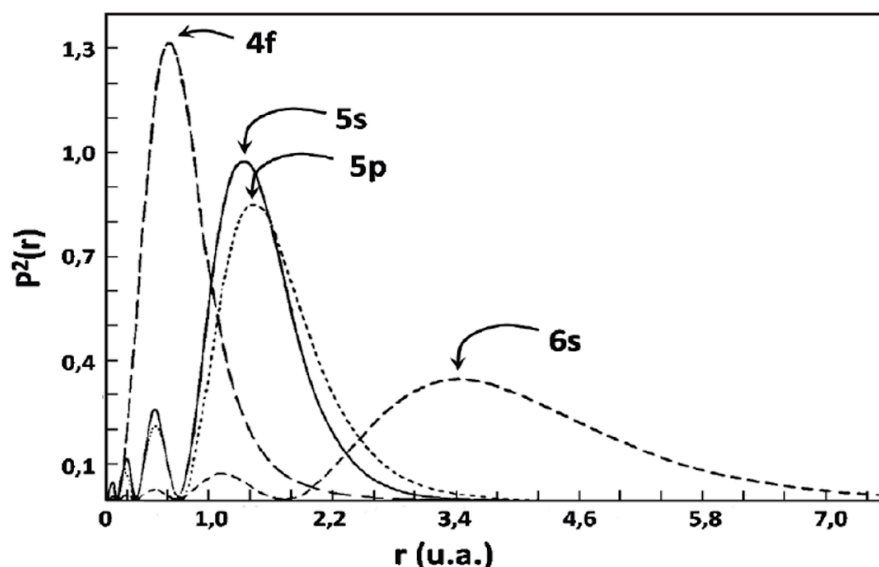


Figura 2.3.2: Localização das camadas 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^{3+} ; tendo em conta o raio e a densidade de probabilidade radial de se encontrar seus elétrons. Fonte: [33].

A interpretação dos espectros de íons lantanídeos $(\text{RE})^{3+}$ em cristais, crucial para a compreensão de suas propriedades ópticas, fundamenta-se em medições espectroscópicas sistemáticas realizadas por Dieke e Colaboradores, em 1968, no cloreto de lantânio (LaCl_3), um hospedeiro padrão. Este diagrama de níveis de energia é conhecido hoje como diagrama de Dieke (Figura 2.3.3), uma representação gráfica das energias dos estados $^{2S+1}L_J$ para os íons $(\text{RE})^{3+}$ no LaCl_3 . Neste diagrama, a largura de cada estado reflete a magnitude do desdobramento do campo cristalino, resultante da interação entre os íons lantanídeos e o ambiente cristalino do LaCl_3 . O centro de gravidade de cada multiplete, por sua vez, indica a localização aproximada do nível de energia $^{2S+1}L_J$ do íon livre correspondente, permitindo a comparação direta com cálculos teóricos e a análise das perturbações introduzidas pelo campo cristalino.

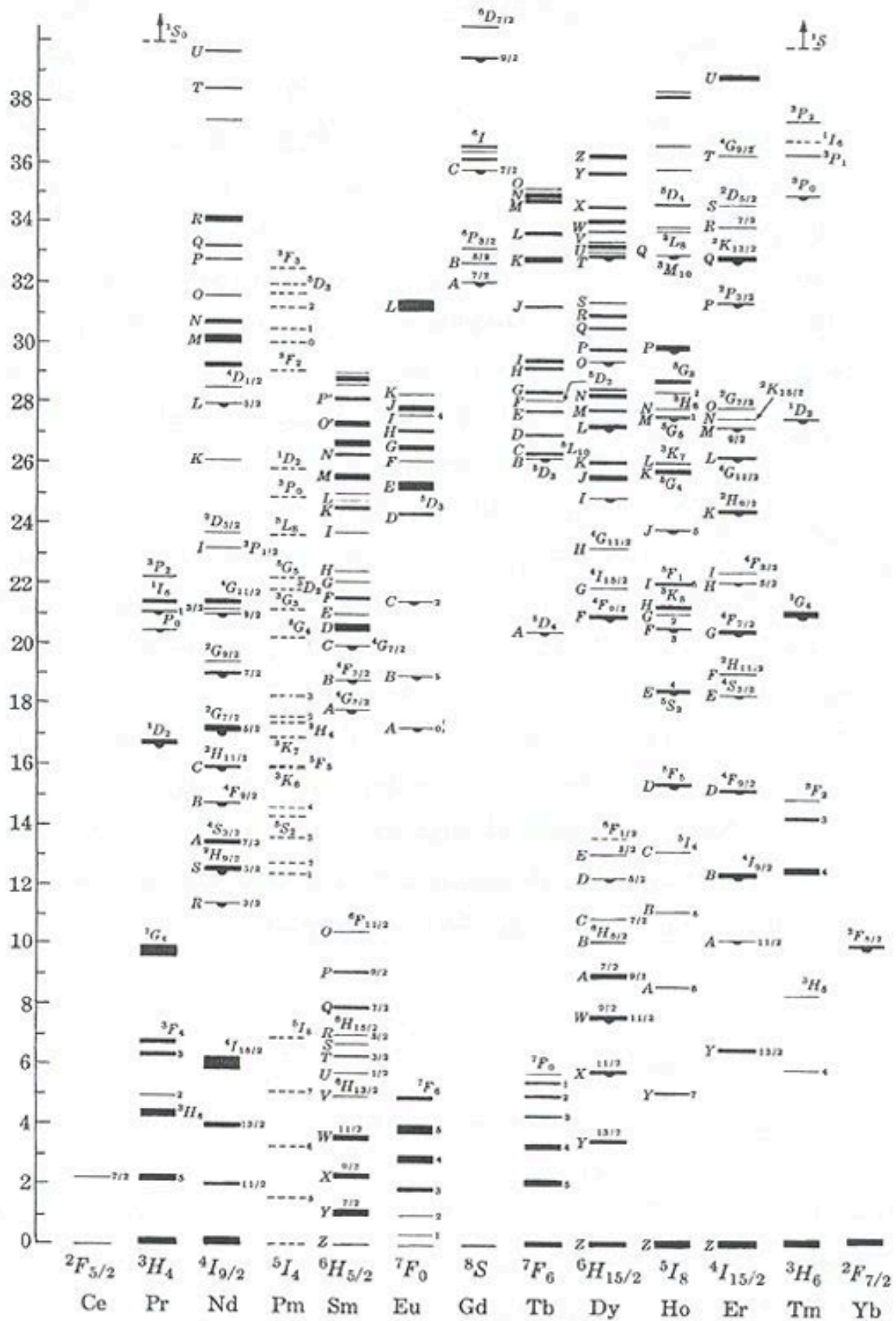


Figura 2.3.3: Diagrama de energia de íons lantanídeos. Fonte: [34]

2.3.1. Térbio

O térbio (Tb) é um elemento terra rara de número atômico 65, com configuração eletrônica [Xe] 4f⁹6s². Sua forma iônica mais estável é a trivalente (Tb³⁺), cuja configuração eletrônica é [Xe] 4f⁸. As principais transições eletrônicas do íon Tb³⁺ ocorrem nas regiões do ultravioleta, azul e verde do espectro eletromagnético [35 - 39].

A Figura 2.3.4 apresenta um diagrama simplificado dos níveis de energia do Tb³⁺ e suas transições no espectro visível. As emissões características desse íon resultam das transições ⁵D₄→⁷F_j (com j = 3, 4, 5 e 6), sendo a mais intensa a transição ⁵D₄→⁷F₅, que ocorre por volta de 544 nm, as demais observadas em 488 nm, 586 nm e 622 nm. O estado fundamental do Tb³⁺ é ⁷F₆ e a separação energética entre o estado emissor ⁵D₄ e o nível ⁷F₀ é de aproximadamente 15.000 cm⁻¹, o que reduz significativamente a probabilidade de decaimentos não radiativos [35]. De maneira geral, as propriedades luminescentes dos materiais dopados com Tb³⁺ dependem tanto da concentração do ativador quanto das características da matriz hospedeira [14].

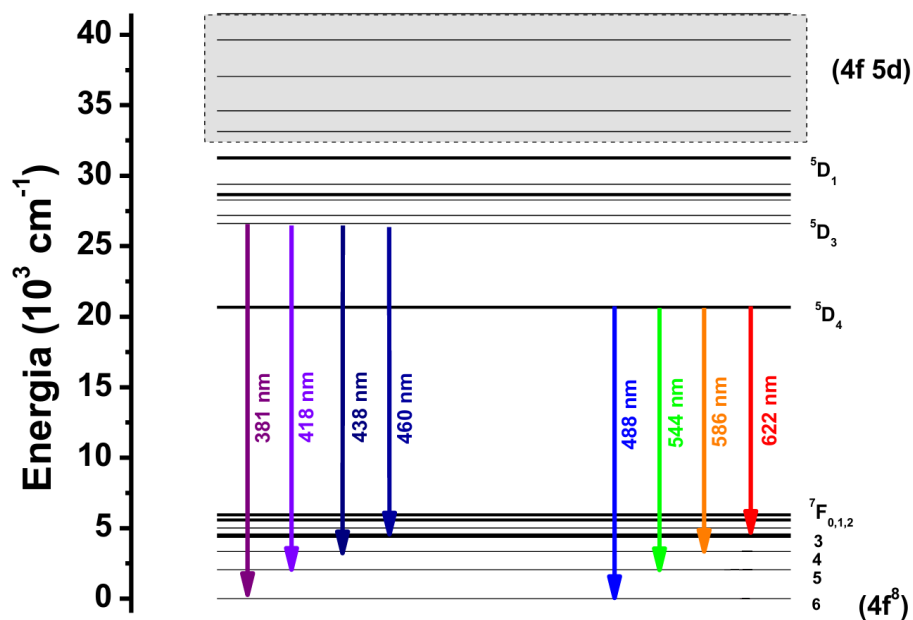


Figura 2.3.4: Diagrama parcial de energia do íon Tb³⁺ com as principais transições dos níveis ⁵D₃ e ⁵D₄. Fonte: [40]

Mecanismos de fotoluminescência envolvendo o térbio já foram amplamente estudados, incluindo os efeitos da concentração [39, 41, 42]. Observou-se que o aumento na concentração de Tb³⁺ favorece o processo de relaxação cruzada entre os níveis ⁵D₃ e ⁵D₄,

levando à supressão da emissão no ultravioleta $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ [41, 43, 44]. O efeito da temperatura também já foi investigado em algumas matrizes, evidenciando um quenching térmico mais pronunciado nas transições do nível 5D_3 em comparação com o nível 5D_4 [45,46].

No estudo de Robbins et al. (1976) [44], foi investigado o processo de relaxação cruzada $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ em YAG dopado com Tb^{3+} , com base na análise das curvas de decaimento do estado 5D_3 para diferentes concentrações do dopante. Os autores demonstraram que, em baixas concentrações ($\sim 0.1\%$), a emissão azul resultante do decaimento radiativo do estado 5D_3 é predominante. No entanto, à medida que a concentração de Tb^{3+} aumenta, a interação entre íons próximos favorece a transferência de energia não radiativa via relaxação cruzada, aumentando a população do estado 5D_4 , responsável pela emissão verde intensa em 544 nm. A análise dos tempos de decaimento revelou que a relaxação cruzada ocorre predominantemente por acoplamento dipolo-dipolo, com uma distância crítica de interação estimada em 1.3 nm. Além disso, experimentos realizados por Robbins et al. (1976) [44] em temperaturas de 10 K, 293 K e 500 K indicaram que a eficiência desse processo é essencialmente independente da temperatura, sugerindo uma transferência de energia ressonante sem envolvimento significativo de fônons. Esses resultados são fundamentais para a otimização de materiais luminescentes baseados no Tb^{3+} , pois a eficiência da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ depende criticamente da concentração do dopante e do balanço entre relaxação cruzada e mecanismos de quenching associados a centros não radiativos.

A dopagem com térbio tem diversas aplicações tecnológicas, incluindo detectores baseados em silício, células solares e painéis de plasma (PDPs) [38]. Vidros dopados com Tb^{3+} são frequentemente utilizados como fósforos em lâmpadas fluorescentes, tubos de televisão de projeção e telas de intensificação de raios X [37]. Além disso, materiais contendo térbio têm sido explorados em termometria óptica [47 - 49], tema de investigação do presente trabalho. Por exemplo, Xiao et al. [48] sintetizaram $Li_2SrSiO_4:Tb^{3+}$ em diversas concentrações, avaliando a influência da concentração no espectro de emissão e o efeito da temperatura em amostras contendo 0.4% de Tb^{3+} . Utilizando o método FIR (Fluorescence Intensity Ratio), os autores determinaram uma sensibilidade relativa máxima de $0,46\% K^{-1}$. Kaczmarek et al. [49] estudaram LnPOMs co-dopados com Eu^{3+} e Tb^{3+} , também aplicando o método FIR, e obtiveram uma sensibilidade relativa de $4.76\% K^{-1}$. Drabik et al. [47] analisaram nanotermômetros luminescentes baseados na técnica SBR (Single Band Ratiometric) em nanocristais de $KL_{a1-x}Tb_xP_4O_{12}$, alcançando uma sensibilidade relativa de $3.2\% K^{-1}$.

2.4. YAG

O $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG, sigla em inglês para granada de ítrio e alumínio) foi descoberto em 1964 por Geusic e Van Uitert. Ele tem uma estrutura cúbica tipo granada, cuja fórmula química genérica é “ $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ ”, onde A,B e C são íons metálicos [50]. O YAG forma um sistema binário $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$.

“Esta estrutura fornece um grande escopo para substituição em todos os seus sítios catiônicos: dodecaédrico {A}, octaédrico [B] e tetraédrico (C). No caso do $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, o ítrio está localizado nos sítios dodecaédricos (maiores) e o alumínio ocupa os sítios octaédrico e tetraédrico. Devido aos efeitos de tamanho, os dopantes de terras raras (Re^{3+}) podem substituir parcialmente o Y^{3+} situado nos sítios dodecaédricos” (FUKUDA; CHANI, 2007, p. 173)[50].

A sua estrutura cristalina cúbica pertence ao grupo espacial Ia-3d, com parâmetro de rede a de aproximadamente 12,000 Å [51]. Sua célula unitária está mostrada na Figura 2.4.1, possui 160 átomos distribuídos da seguinte forma[52]: os átomos de alumínio possuem dois sítios não equivalentes, um com simetria octaédrica ocupando 24 sítios e outro com simetria tetraédrica ocupando 16 sítios; o ítrio ocupa 24 sítios, onde cada um é ligado a oito oxigênios formando dodecaedros e há 96 sítios de oxigênios [53]

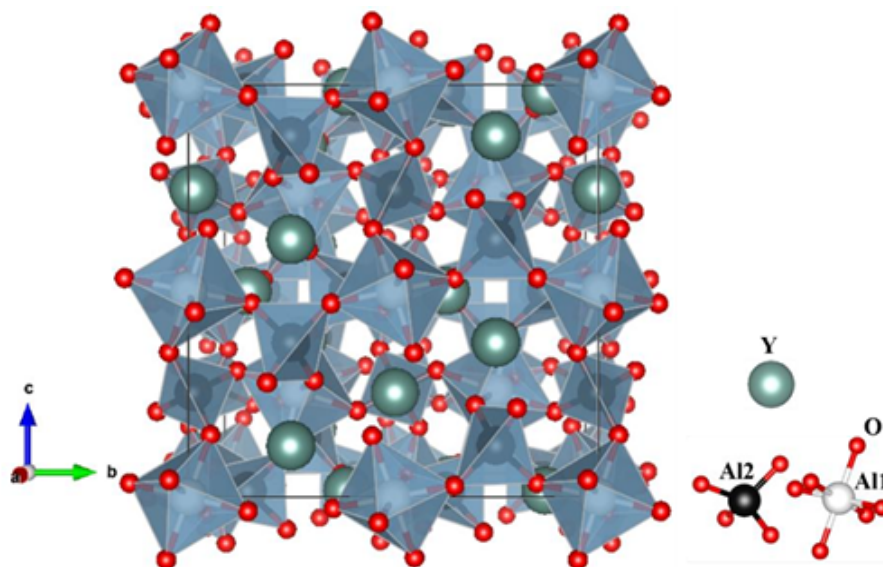


Figura 2.4.1: Representação da estrutura cristalina do $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) (Powder diffraction file-PDF-33-0040). Fonte:[52]

O YAG desperta interesse por sua estabilidade química, resistência mecânica, térmica e baixa energia de fônon, sendo apropriado para diversas aplicações ópticas. Além disso, ele é um material de baixo custo e fácil fabricação [50, 54 - 56]. A Tabela 2.4.1 apresenta algumas propriedades do YAG.

Tabela 2.4.1: Propriedades do YAG (Adaptado de [50])

Estrutura (Grupo de espaço)	Cúbica (Ia3d)
Densidade (g/cm^{-3})	4.553
Energia de fônon (cm^{-1})	700
Seção de choque (Nd)	$4.2 \times 10^{-19} cm^{-2}$
Dureza (Mohs)	8.5
Condutividade Térmica a 300K (W/mK)	13
Coeficiente de dilatação térmica ($(10^{-6} m/K)$)	7.5
Janela de transmissão (μm)	0.24 - 6
Temperatura de fusão	1980
Tipo de fusão	Congruente
Índice de refração	1.823

Apesar do YAG não apresentar propriedades luminescentes intrínsecas, quando o ítrio é parcialmente substituído por íons opticamente ativos, particularmente alguns lantanídeos, o YAG ganha propriedades ópticas interessantes. Por exemplo, quando dopado com neodímio ou érbio, pode ser usado como meio ativo para laser de estado sólido [57]. Particularmente, a dopagem com neodímio é mais conhecida devido a popularidade dos lasers de Nd:YAG. Quando dopado com cério pode ser utilizado na geração de luz branca [58], e quando dopado com Európio trivalente pode ser utilizado em displays por emissão de campo ou em tubo de raios catódicos [59]. Por fim, quando dopado com térbio apresenta promissoras aplicações em painéis de plasma [60] e dosímetro termoluminescente [61].

Adicionalmente, alguns autores têm investigado o YAG como matriz cristalina para aplicações em termometria óptica [62 - 69]. Benayas et al. [69] sintetizaram nanopartículas

de Nd:YAG e demonstraram seu potencial para detecção de temperatura em sistemas microeletrônicos, dispositivos optofluídicos e aplicações biológicas. Essas nanopartículas apresentam boa dispersibilidade em água, o que amplia suas possibilidades de uso. A técnica utilizada foi a razão de intensidade luminescente sob excitação em 808 nm, e a sensibilidade máxima obtida foi de $0.15\% \text{ K}^{-1}$. Santos et al. [70] utilizaram técnicas de machine learning para estimar a temperatura de partículas submicrométricas de Nd:YAG na faixa de 860 a 960 nm. Os autores destacaram a vantagem de utilizar machine learning em relação à métodos tradicionais, obtendo uma melhoria de mais de 5.5 vezes na precisão. Bao et al. [62] desenvolveram uma fibra óptica de cristal único de YAG com extremidade co-dopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, a qual foi excitada por um diodo laser de 976 nm. A termometria óptica foi realizada com base na luminescência de conversão ascendente na faixa de temperatura de 298 K a 723 K, utilizando a técnica de razão de intensidade de fluorescência. A sensibilidade máxima alcançada foi de $0.486\% \text{ K}^{-1}$.

Diante do bom desempenho do YAG como matriz para uso em termometria óptica, este trabalho pretende avaliar o potencial da dopagem com Tb^{3+} para medição de temperatura em um amplo intervalo, de 20 a 320 K, para diversas concentrações do dopante.

3. Metodologia

3.1. Síntese

O material foi cedido pelo Professor Dr Jerre Cristiano, da UFRB, e são na forma de pastilhas cerâmicas de YAG:Tb com diâmetro de 4 mm. As cerâmicas foram obtidas a partir da sinterização dos pós de YAG:Tb usando um laser de CO₂ como principal fonte de aquecimento. Os pós foram produzidos pelo método dos precursores poliméricos. Este método é baseado na formação de uma solução química contendo os íons metálicos aprisionados em uma cadeia polimérica formada por ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG). Em seguida essa solução passa por um processo térmico de eliminação de material orgânico e posterior calcinação para a formação da fase cristalina. O procedimento detalhado da síntese encontra-se no artigo “*Laser sintering and photoluminescence study of Tb-doped yttrium aluminum garnet ceramics*” [42]. A Figura 3.1.1 mostra um fluxograma que resume esse procedimento.

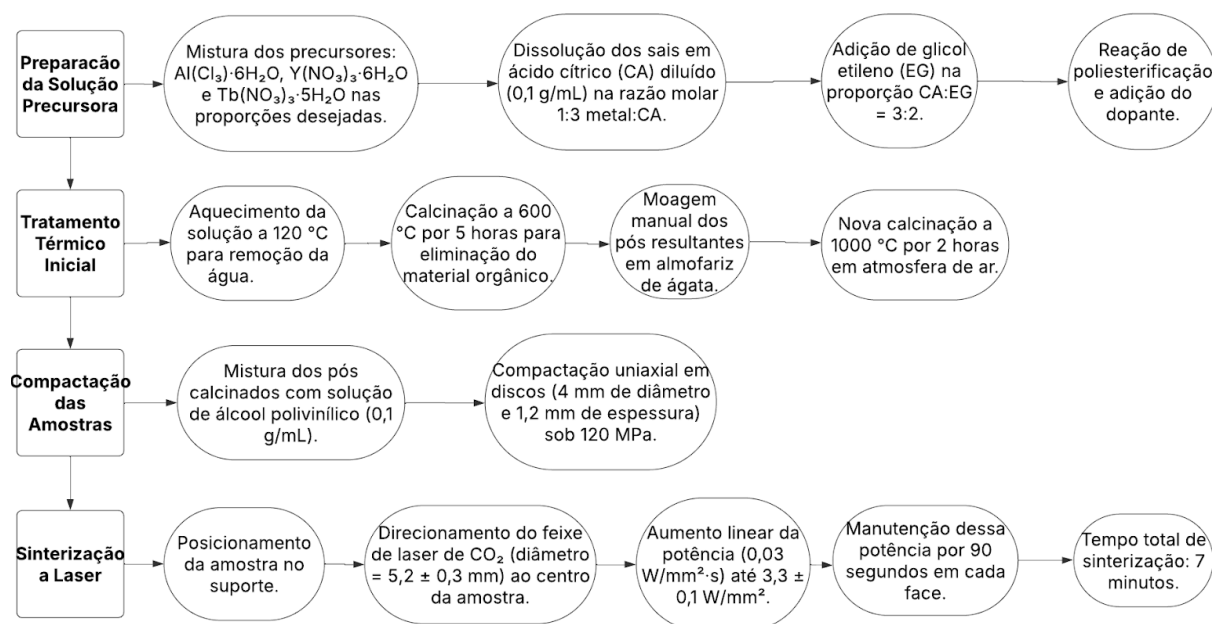


Figura 3.1.1: Fluxograma do processo de síntese das cerâmicas de YAG:Tb. Fonte: Autor Próprio

3.2. Fotoluminescência em função da temperatura

Para a realização dos experimentos de fotoluminescência, as amostras de YAG:Tb com concentrações de 0,5%, 1% e 2% foram fixadas no dedo frio do criostato e o sistema foi resfriado até 20 K. Em seguida, a temperatura foi aumentada gradualmente em intervalos de 20K, com um tempo de estabilização térmica de cinco minutos. Para cada temperatura foi medido um espectro de fotoluminescência utilizando excitação em 375 nm, com uma lente entre a amostra e a excitação, para focalizar a luz na amostra, e com um filtro de 400 nm entre a amostra e a coleta, para não saturar o espectrômetro (Thorlabs CSS200) com a reflexão. Esse procedimento foi adotado até atingir 320 K. Procedimento análogo foi utilizado para realização da espectroscopia Raman em função da temperatura para a amostra com 2% de Tb³⁺, agora usando como excitação em 785 nm e para a coleta um espectrômetro Ocean Optics QEPro. Os dados foram analisados após aquisição.

Os espectros de fotoluminescência passaram por um tratamento de dados, incluindo a transformação jacobiana, convertendo os espectros de comprimento de onda (nm) para energia (eV), seguida de uma análise termométrica baseada nos picos e áreas das bandas de emissão usando o Python.

Para a análise do sinal luminescente medido na espectroscopia Raman, os dados foram mantidos em unidades de número de onda (cm⁻¹), que correspondem a uma unidade proporcional à energia quando multiplicadas pela constante de Planck e pela velocidade da luz, garantindo a coerência da análise. A Figura 3.2.1 apresenta um fluxograma que resume o processo feito e a Figura 3.2.2 mostra o esquema experimental utilizado no experimento.

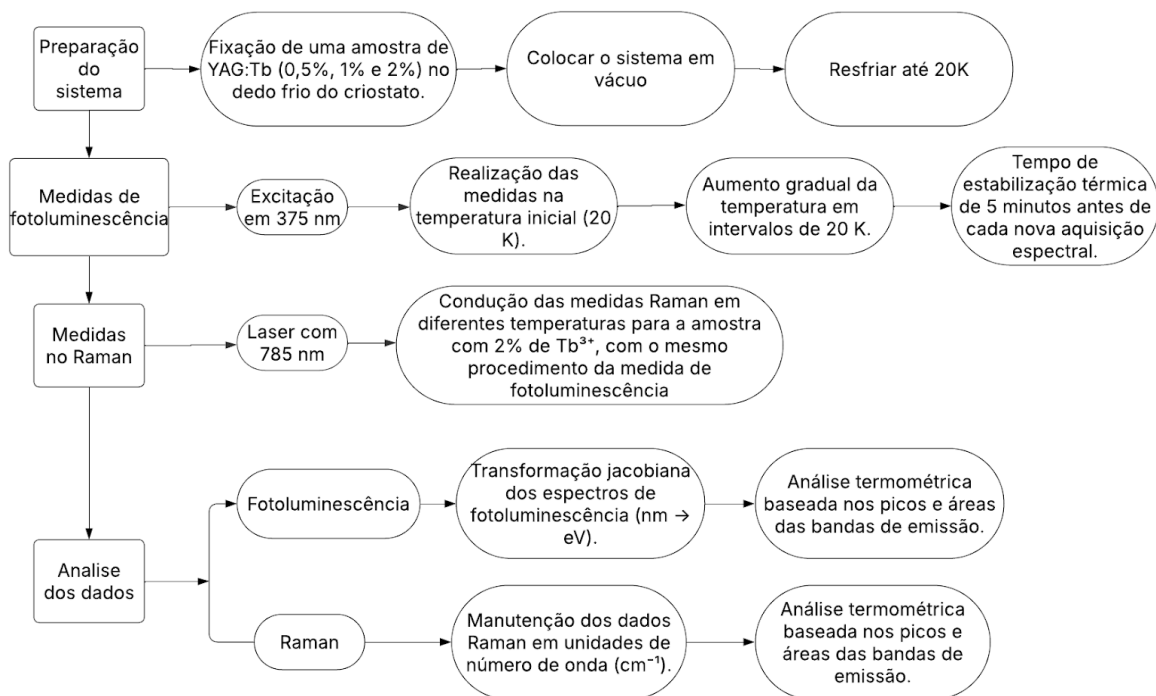


Figura 3.2.1: Fluxograma do processo de medidas de Fotoluminescência e Raman em função da temperatura e a posterior análise termométrica. Fonte: Autor Próprio

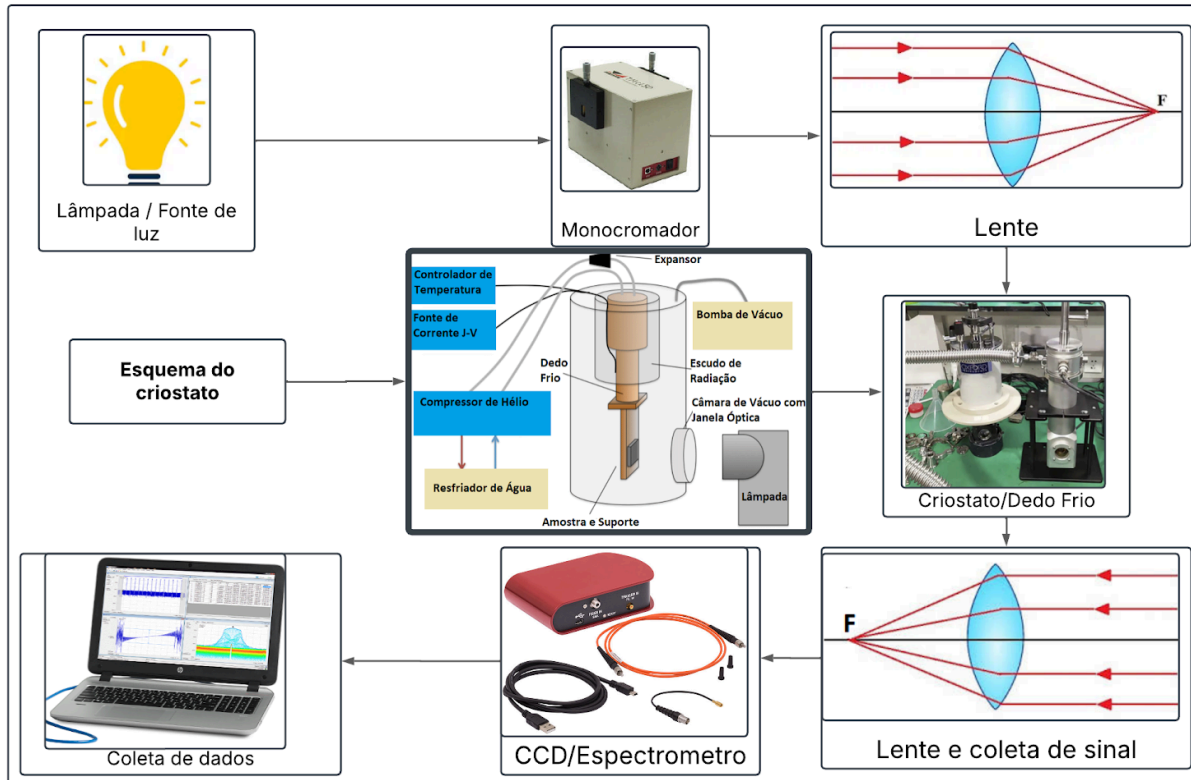


Figura 3.2.2: Esquema do aparato utilizado nos experimentos. Fonte: Autor Próprio

Devido às diferenças na intensidade de emissão das amostras, foi necessário adotar tempos de integração distintos. A amostra com 2% de Tb^{3+} apresentou a maior intensidade de emissão, seguida pela de 1% e, por fim, pela de 0,5%. Como consequência, uma comparação quantitativa direta entre as intensidades não foi possível, pois o tempo de integração necessário para otimizar a relação sinal/ruído na amostra de menor concentração resultaria na saturação do espectrômetro para as demais. No entanto, foi viável realizar uma análise qualitativa dos espectros normalizados.

4.Resultados e Discussões

4.1. Fotoluminescência

As amostras foram excitadas em 375 nm com um filtro de 400 nm entre a amostra e a coleta do sinal. A Figura 4.1.1 mostra o espectro de fotoluminescência da amostra 05Tb e faz um comparativo entre os espectros a 20,8 K e 320 K . As emissões observadas correspondem às transições $^5D_4 - ^7F_J$ (J de 3 a 6) do Tb^{3+} . Apesar de ter sido usada a amostra de 05Tb, todas as demais apresentam comportamentos semelhantes para os espectros normalizados. É possível observar que há o surgimento de novas linhas stark com o aumento da temperatura. Por exemplo, a transição $^5D_4 - ^7F_4$ apresenta um desdobramento em 4 linhas de emissão em 20,8K e 7 linhas a 320 K. Nota-se também que há um alargamento dos picos e mudanças de intensidade relativa entre alguns picos. Esta última é particularmente interessante para termometria baseada na razão entre picos.

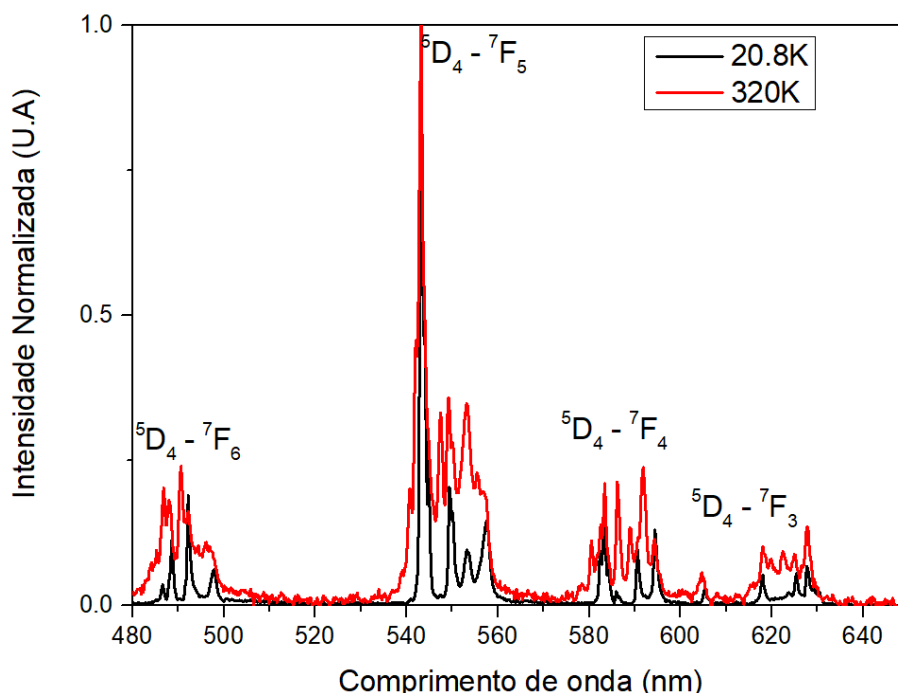


Figura 4.1.1: Comparação dos espectros normalizados de emissão, em 20.8 e 320K. Excitação em 375 nm.

A Figura 4.1.2 mostra, para cada concentração, os espectros de emissão obtidos entre 20 e 320 K. Os espectros foram obtidos a cada 20 K sob excitação em 375 nm. É possível observar que o comportamento dos espectros de emissão depende da concentração de

dopantes. As amostras 05Tb e 1Tb mostram um comportamento decrescente monotônico com o aumento da temperatura. Esta diminuição de intensidade pode ser associada a um processo de quenching térmico. Em contrapartida, a amostra 2Tb apresenta inicialmente uma diminuição da luminescência seguida de um posterior aumento para temperaturas acima de 80 K. Isso sugere que inicialmente há um processo de quenching térmico, mas quando a temperatura atinge o limite de 80 K inicia-se um processo de emissão termicamente estimulado, suprimindo o quenching térmico.

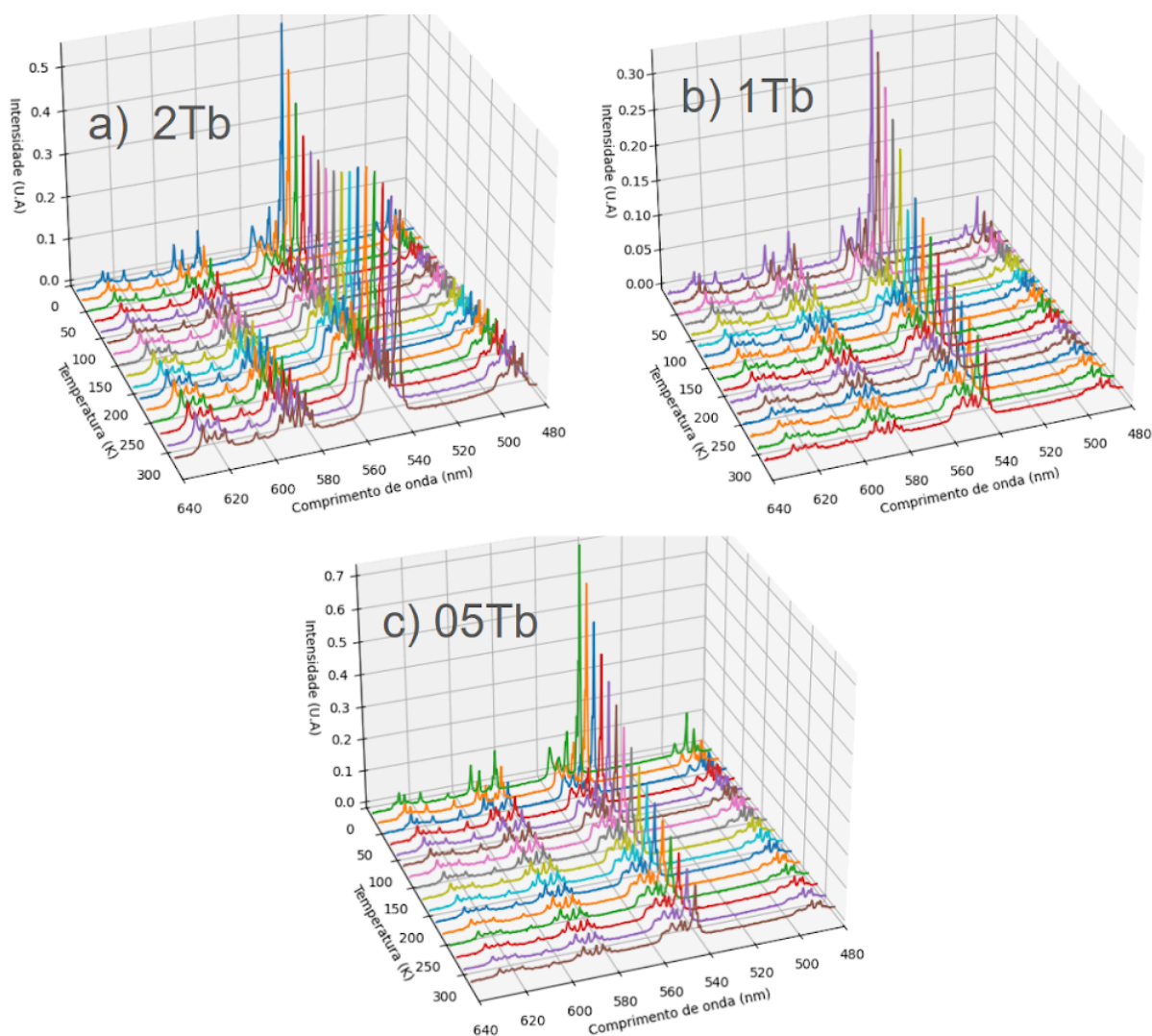


Figura 4.1.2: Espectro de emissão do YAG:Tb em várias temperaturas para as concentrações de a) 2% Tb; b) 1%Tb ; C) 0,5% Tb .

Os comportamentos qualitativos observados anteriormente refletem-se quantitativamente na área total dos espectros em função da temperatura (Figura 4.1.3). Nota-se que a área total das amostras 05Tb e 1Tb diminuem com a temperatura enquanto que 2Tb apresenta um comportamento do tipo sigmóide.

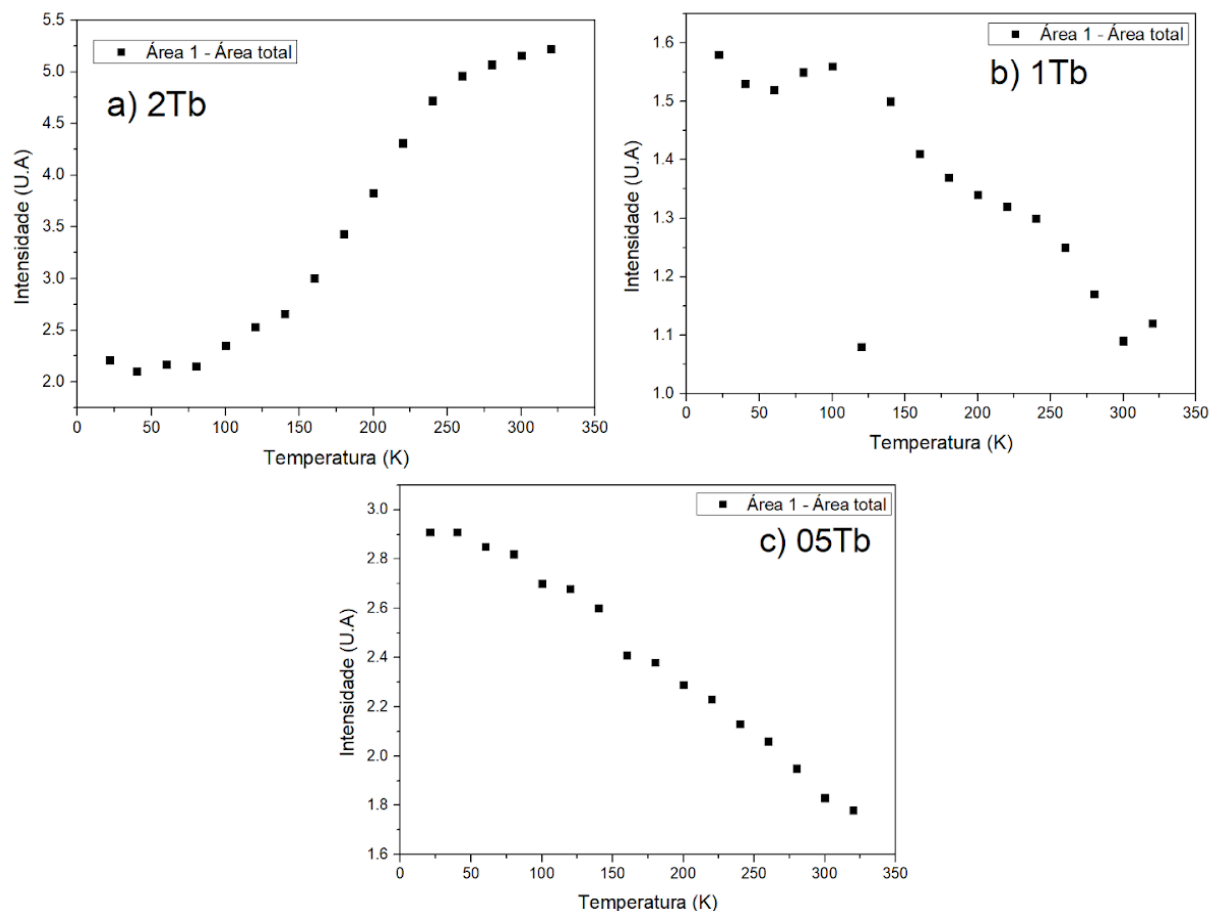


Figura 4.1.3: Evolução da área total do espectro de emissão da transição em função da temperatura

Esse efeito de aumento da emissão com a temperatura é chamado de *anti thermal quenching* [71], porém há outros trabalhos que relatam esse fenômeno como *negative thermal quenching* [72], *reverse thermal quenching* [72], *abnormal thermal quenching* [73] ou ainda *anomalous Thermal Quenching* [74]. Esse efeito é desejado em leds e dispositivos optoeletrônicos, pois o aumento da temperatura geralmente leva a um quenching térmico, reduzindo a intensidade luminosa.

LI et al (2023) [72] estudaram esse fenômeno no $\text{BaSc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ e observaram uma redução na intensidade de emissão integrada com o aumento da temperatura entre 90 e 173 K e entre 173 e 253 K foi observado um aumento da intensidade chegando a um valor máximo e

acima de 253K o quenching térmico foi observado. Nesse caso os autores propuseram que a extinção térmica reversa decorre de defeitos termicamente ativados, que foram confirmados por meio dos resultados de termoluminescência.

Há alguns trabalhos contendo o térbio que relatam esse aumento de emissão com o aumento da temperatura [71,73, 75-78], onde alguns têm apenas o térbio como elemento terra rara [75,76,78] e outros têm a presença de co-dopantes [71,73,77], porém todos eles são de temperaturas acima da temperatura ambiente, diferente desse trabalho que apresenta esse fenômeno em temperaturas abaixo da ambiente.

CHEN et al (2018) [76] sintetizaram $\text{Sr}_8\text{ZnSc}(\text{PO}_4)_7:\text{xTb}$, em várias concentrações e observaram que há um processo de anti thermal quenching entre 25 e 75°C, seguido por um processo de quenching. Também foi observado um processo de zero Thermal quenching em altas temperaturas. Os autores atribuíram ambos os processos à presença de armadilhas, que foram confirmadas com as curvas de termoluminescência.

LI et al (2019) [71] prepararam amostras de $\text{Sr}_8\text{MgCe}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ em várias concentrações e foi observado a emissão do hospedeiro diminui ligeiramente com o aumento de temperatura e a emissão do térbio apresenta um comportamento de anti thermal quenching. Os autores não puderam atribuir esse comportamento a presença de armadilhas por não obterem sinal nas medidas de Termoluminescência, então propuseram o modelo de relaxação cruzada para explicar o comportamento anômalo de quenching térmico do Tb^{3+} .

De acordo com os autores “O aumento da temperatura fornece energia extra (ΔE_1) aos elétrons, que então se transferem da base do estado 5d para o ponto de cruzamento dos estados 4f e 5d, retornando ao estado fundamental por meio de transição não-radiativa, resultando no quenching térmico. O acoplamento elétron-fônon torna-se mais forte, permitindo que mais elétrons superem a menor barreira de energia ΔE_2 e se transfiram para os estados $^5\text{D}_j$ do Tb^{3+} . Enquanto isso, os elétrons transferidos para os estados $^5\text{D}_j$ de Tb^{3+} retornam diretamente aos estados fundamentais $^7\text{F}_j$, emitindo luz verde, ou adquirem uma energia maior (ΔE_3) para sofrer quenching térmico por meio de transição não-radiativa. Com o aumento da temperatura, se a taxa de reabastecimento de elétrons em $^5\text{D}_j$ (caminho 2) for maior que a taxa de transição não-radiativa (caminho 3), a emissão verde de Tb^{3+} apresentará comportamento de anti-quenching térmico.”(Li et al., 2021, p. 5). A figura 4.1.4 ilustra todo o processo em termos de coordenadas configuracionais.

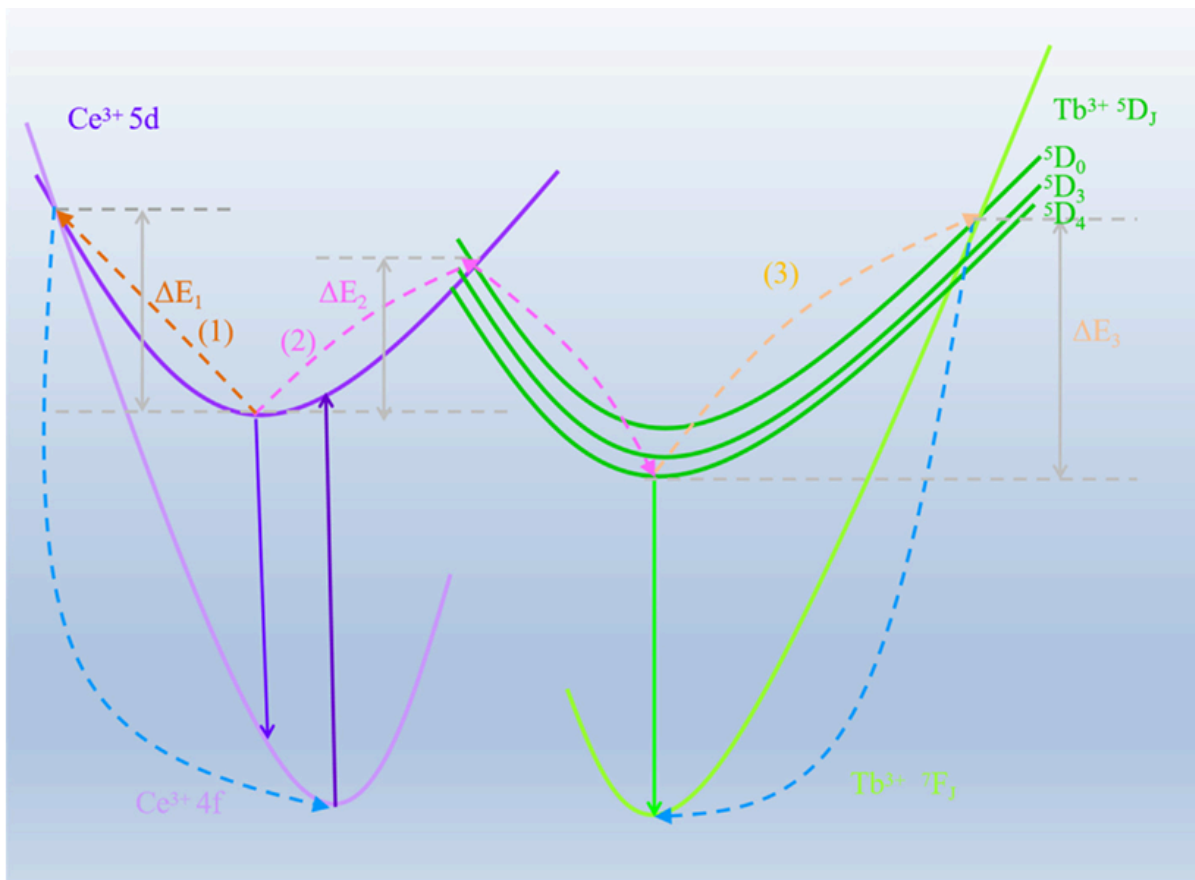


Figura 4.1.4: Diagrama coordenado configuracional simplificado de $\text{Sr}_8\text{MgCe}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$. Fonte: [71]

No presente trabalho, o fenômeno de anti-thermal quenching foi observado apenas na amostra de 2Tb e não há relato na literatura de termoluminescência do YAG:Tb com excitação em luz visível, apenas com radiação ionizante, como relatado no trabalho de Santos, J. C. A. D. (2016) [52] e de YOU et al (2012) [79].

Há duas explicações possíveis para o comportamento aqui observado: Uma seria que o aumento da concentração induz a presença de defeitos e armadilhas rasas, e o desarmadilhamento seria observado apenas em temperaturas abaixo da ambiente, devido a necessidade de pouca energia térmica para criar esse processo. A emissão termoluminescente proveniente do desarmadilhamento explicaria o aumento de emissão fotoluminescente. Porém, para provar essa hipótese seria necessário realizar estudos de termoluminescência, além de ser pouco provável, uma vez que não há evidências de emissão termoluminescente com excitação em luz visível na literatura.

Outra hipótese semelhante seria a descrita por LI et al (2019) [71], uma vez que é conhecido que o aumento da concentração favorece o processo de relaxação cruzada [35] e esse efeito anti thermal quenching foi observado apenas para a amostra de maior

concentração no nosso trabalho. Onde os fatores de aumento de temperatura, que favorece o processo de transição assistida por fônons, junto com o processo de relaxação cruzada, que favorece as transições envolvidas com o nível 5D_4 , conseguem sobrepor os processos de transições não radiativas. Essa hipótese é a mais provável, por haver vários fatores em comum com LI et al (2019) [71], onde não há evidência de emissão por termoluminescência e por depender fortemente do processo de relaxação cruzada que ocorre nos íons de térbio.

4.1.1. Conclusões parciais

Foi possível avaliar o comportamento fotoluminescente do YAG:Tb em função da temperatura para as concentrações de 0,5%, 1% e 2% de Tb. Observou-se o fenômeno de quenching térmico nas amostras de menor concentração, enquanto a amostra com 2% de Tb apresentou quenching térmico inverso, caracterizado pelo aumento da intensidade de emissão com a elevação da temperatura. Esse comportamento foi atribuído ao processo de relaxação cruzada, cuja influência é fortemente dependente da concentração dos dopantes. No entanto, não foi possível analisar o quenching por concentração da transição 5D_3 devido à utilização de um filtro de 400 nm, que reduziu significativamente o sinal na região espectral correspondente a essa transição.

4.2. Termometria óptica Tb³⁺

4.2.1. Identificação dos parâmetros termométricos

Para a análise termométrica, foram calculadas as razões entre todos os picos, entre as áreas e entre os picos e as áreas das emissões luminescentes. Para cada amostra foram analisados 32 picos e 5 áreas (Figura 4.2.1). A análise combinatória gerou 496 combinações entre picos, 10 entre áreas e 160 entre picos e áreas, resultando em um total de 666 combinações por amostra. Para processar esses dados, foi desenvolvido um programa em Python que permitiu visualizar o comportamento de cada combinação e identificar aquelas com maior potencial a serem usadas como parâmetros termométricos, ou seja, razões com comportamentos do tipo polinomiais ou exponenciais. Dessas combinações, foram selecionadas inicialmente 66 que eram comuns a todas as amostras. Por fim, uma última filtragem foi realizada, considerando apenas as razões relacionadas ao pico de maior emissão do Tb³⁺, pico 12 da Figura 4.2.1, a qual ilustra os picos e as áreas analisadas.

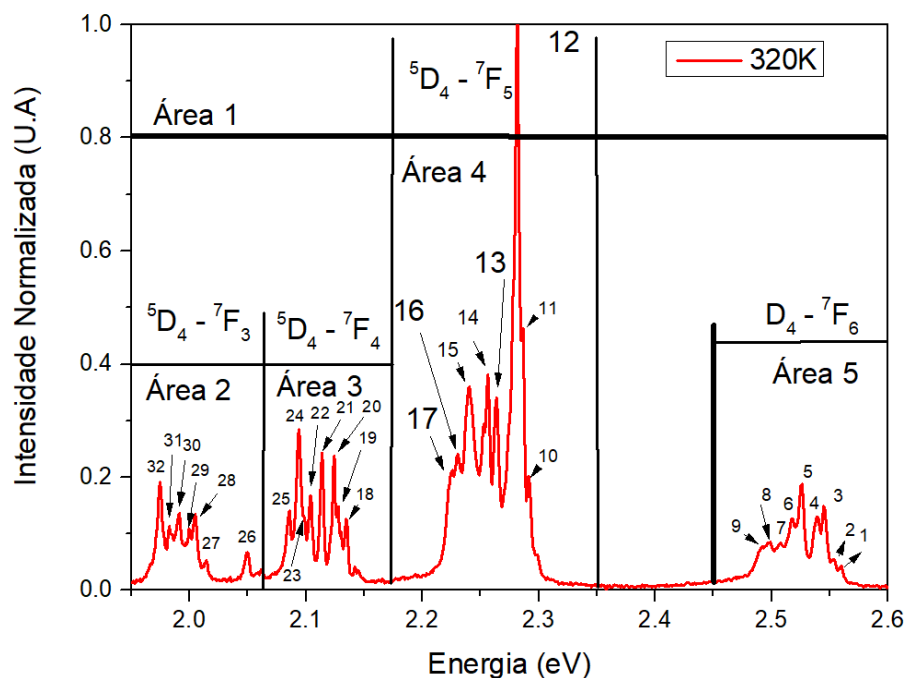


Figura 4.2.1: Identificação dos parâmetros utilizados na termometria

4.2.2. Razões e Sensibilidades relativas

Foram analisadas as razões entre os picos e entre picos e áreas, sempre correlacionados com o pico 12 da transição $^5D_4 - ^7F_5$, por ser o pico de emissão mais intenso e significativo do espectro. Foi possível fazer um ajuste exponencial do tipo $y = a + b * \exp(-c * x)$ em todas as razões, onde x representa a temperatura.

A Figura 4.2.2 apresenta a razão entre o pico 12 e o pico 13 em função da temperatura para cada concentração. Foi possível obter uma sensibilidade relativa máxima superior a $2,5\% K^{-1}$ para a amostra de 1% de Tb, enquanto nas demais amostras a sensibilidade relativa máxima foi ligeiramente superior a $4,5\% K^{-1}$.

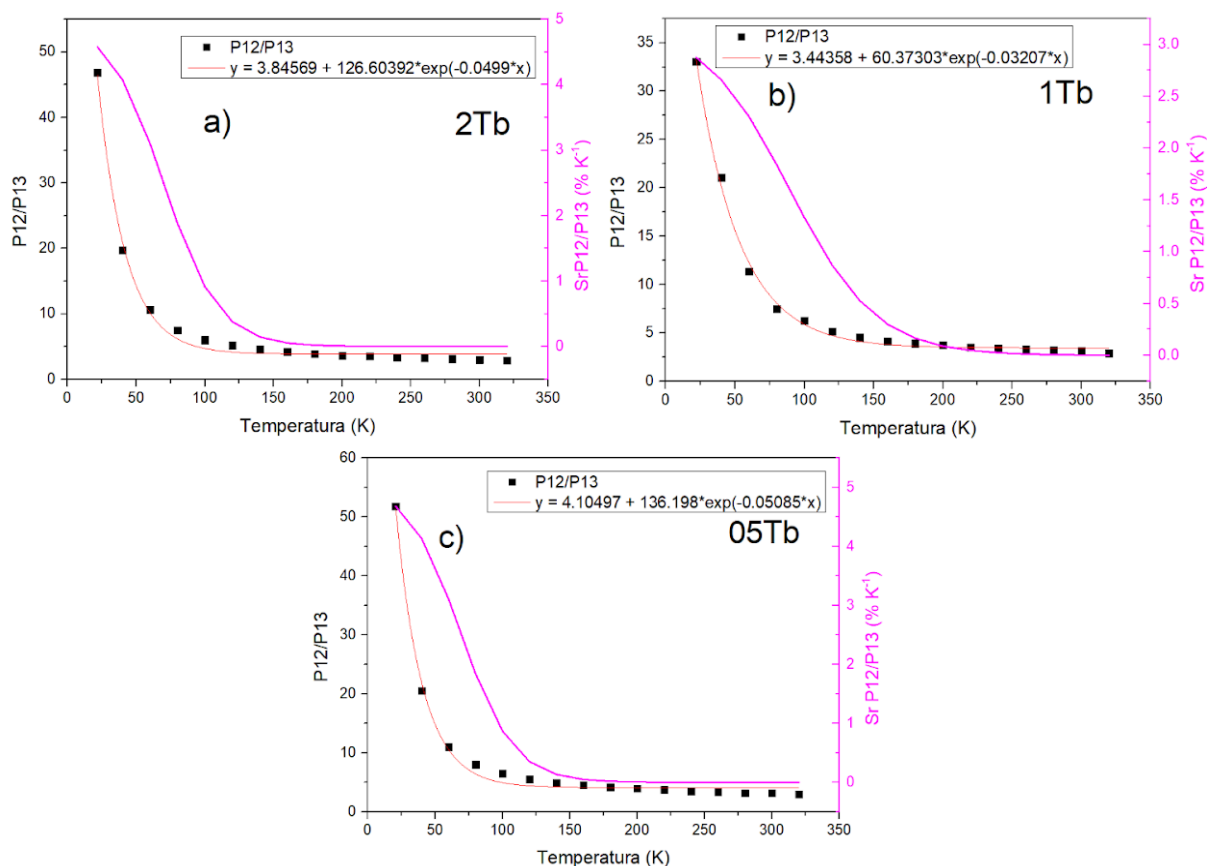


Figura 4.2.2: Razão entre os picos 12 e 13 e sua respectiva sensibilidade relativa

A Figura 4.2.3 apresenta a razão entre o pico 12 e a área 4 para cada concentração em função da temperatura. Foi possível obter uma sensibilidade máxima ligeiramente superior a $0,5\% K^{-1}$ para todas as amostras. Embora esse parâmetro tenha apresentado uma sensibilidade relativa significativamente menor em comparação com os demais parâmetros, foi possível estimar a temperatura a partir de um parâmetro termométrico diferente do tradicional, que utiliza razão entre picos ou entre áreas.

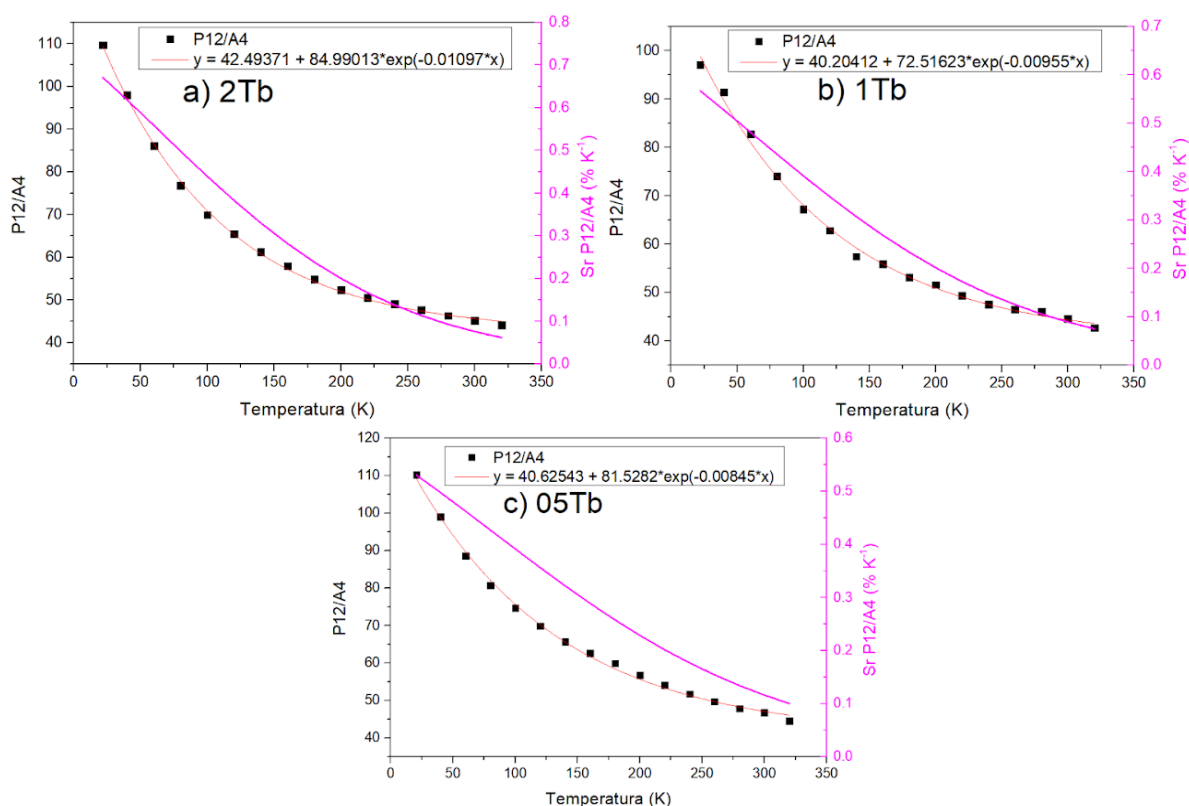


Figura 4.2.3 : Razão entre o pico 12 e área 4 e sua respectiva sensibilidade relativa

As demais razões com o pico 12 estão apresentadas no Apêndice 8.3. Algumas delas também demonstraram bom desempenho, como é o caso da razão $P12/P18$ (Figura 8.3.4), que atingiu aproximadamente $4\%K^{-1}$ para a concentração de 2% de Tb e $3,5\% K^{-1}$ para 0,5% de Tb. Além disso, a razão $P12/P5$ apresentou sensibilidade relativa máxima superior a 4% na amostra com 2% de Tb.

A Tabela 4.2.1 apresenta os valores das sensibilidades relativas máximas para cada parâmetro e concentração considerados. Note que seis parâmetros atingiram valores superiores a 1% para as três concentrações analisadas, enquanto três parâmetros apresentaram valores superiores a 2% nessas mesmas condições. Por outro lado, os parâmetros com pior desempenho em termos de sensibilidade relativa máxima foram $P12/P16$, com valores inferiores a 1%, e $P12/P15$, cuja sensibilidade relativa máxima foi ligeiramente superior a 1%, $P12/A4$ também ficaram abaixo de 1%. Os demais parâmetros apresentaram valores intermediários, variando entre 1,3% e 3,5%.

Entre todas as amostras avaliadas, a que obteve melhor desempenho foi a de 2% de Tb, por ter vários parâmetros que atingiram sensibilidade relativa superior a $4\% K^{-1}$, seguida pela de 0,5% de Tb, que teve um parâmetro que atingiu sensibilidade relativa máxima

superior a $4,5\% \text{ K}^{-1}$ e os demais parâmetros termométricos tiveram sensibilidade relativa máxima menor do que os parâmetros termométricos da amostra de 2%Tb. Alguns picos estão energeticamente afastados o suficiente para que não haja acoplamento térmico entre eles. No entanto, ainda assim foi possível estimar a temperatura por meio da razão entre as intensidades desses picos, mesmo quando não seguem a distribuição de Boltzmann. Dessa forma, tais razões podem ser utilizadas como termômetros secundários, pois, apesar de não obedecerem à distribuição de Boltzmann nem estarem termicamente acopladas, ainda fornecem informações úteis para a termometria óptica.

Tabela 4.2.1: Resumo dos resultados obtidos para cada parâmetro das nossas amostras.

Parâmetro termométrico	Concentração (%)	Sensibilidade relativa máxima (% K⁻¹)	Intervalo de temperatura com sensibilidade relativa acima de 0.5% K⁻¹
P12/P5	0.5	2,2	20 - 140K
	1	2,1	20 - 140K
	2	4,2	20 - 140K
P12/P13	0.5	4,7	20 - 140K
	1	2,9	20 - 140K
	2	4,6	20 - 140K
P12/P15	0.5	1	20 - 160K
	1	1,1	20 - 160K
	2	1,1	20 - 160K
P12/P16	0.5	0,5	***
	1	0,4	***
	2	1	***
P12/P18	0.5	3,3	20 - 140K
	1	2,5	20 - 140K
	2	4	20 - 140K
P12/P21	0.5	2	20 - 160K
	1	2	20 - 160K
	2	2,3	20 - 160K
P12/P24	0.5	3,3	20 - 160K
	1	2,7	20 - 160K
	2	2	20 - 160K
P12/P29	0.5	1,3	20 - 160K
	1	1,3	20 - 160K
	2	1,8	20 - 160K
P12/A4	0.5	0,5	****
	1	0,6	****
	2	0,7	****

A Tabela 4.2.2 compara trabalhos que utilizam o Tb^{3+} para termometria óptica, enquanto que a Tabela 4.2.3 apresenta estudos que empregam outros dopantes. Verifica-se que os valores de sensibilidade relativa máxima obtidos no presente trabalho estão dentro da faixa de valores da literatura. O único estudo que apresentou um valor significativamente superior foi o de Liu et al. (2015) [80], no qual a sensibilidade máxima foi de $31\% K^{-1}$ a 4 K. Essa temperatura é muito inferior às demais estudadas, e, em alguns materiais, a sensibilidade relativa é inversamente proporcional à diminuição da temperatura, como também ocorre no presente trabalho.

Entre os estudos que obtiveram valores de sensibilidade relativa máxima superiores ao do presente trabalho, destaca-se o de Shen et al. (2012) [81], que registrou $15\%K^{-1}$ a 426 K, ou seja, acima da temperatura ambiente. O estudo de Gálico et al. (2017) [82] apresentou um valor de $5.35\% K^{-1}$ próximo à temperatura ambiente, em 303 K. O comportamento da sensibilidade nesses trabalhos difere do observado aqui, pois, enquanto nestes a sensibilidade aumenta em baixas temperaturas, nos trabalhos mencionados a sensibilidade relativa cresce com o aumento da temperatura, atingindo seu máximo no limite superior de temperatura analisada.

Gálico et al. (2018) [83] analisaram a faixa de 158 a 248 K, registrando uma sensibilidade relativa máxima de $11,05\% K^{-1}$ a 203 K. Esse estudo se destaca como um dos termômetros mais sensíveis relatados até o momento. O mecanismo utilizado envolve a transferência de energia do térbio para o európio. O intervalo de operação desse sistema difere do observado neste trabalho, pois a sensibilidade relativa do trabalho de Gálico et al. (2018) [83] atinge valores superiores a $1\% K^{-1}$ a partir de 160 K, aumentando até o máximo em 203 K, mas reduzindo-se abaixo de 160 K.

Tabela 4.2.2 Comparação entre trabalhos de termometria óptica operando em baixas temperaturas e que utilizam Tb^{3+}

Dopantes	Material	Parâmetro Óptico	ΔT [K]	Sm [% K⁻¹]	Tm [K]	Ref.
Tb³⁺	YAG	LIR	20.8 - 320	4,7	20.8	Este trabalho
Tb³⁺	YAG	LIR	22 - 320	4,6	22	Este trabalho
Tb³⁺	YAG	LIR	21.8 - 320	4,2	21.8	Este trabalho
Eu³⁺, Tb³⁺	Ln-HL	FIR	4 – 290	31	4	[80]
Eu³⁺, Tb³⁺	PDMS-eddpo-Ln(bzac) ₃	FIR	158–248	11	203	[83]
Tb³⁺/Sm³⁺	CaScAlSiO ₆	FIR	77–287	1,65	77	[84]
Tb ³⁺ , Eu ³⁺	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	FIR	80–450	0,50	270	[85]
Tb ³⁺ , Eu ³⁺	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	FIR	80–450	0,45	260	[85]
Tb ³⁺ , Eu ³⁺	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	FIR	80–450	0,41	180	[85]
Tb ³⁺ , Eu ³⁺	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	FIR	80–450	0,37	150	[85]
Tb ³⁺ , Eu ³⁺	CaF ₂	FIR	21–320	0,40	21	[86]
Tb ³⁺ , Eu ³⁺	[Ln ₂ (D-cam)(Himdc) ₂ (H ₂ O) ₂]	FIR	100–450	0,11	450	[87]
Tb ³⁺ , Eu ³⁺	[Ln(hfa) ₃ (dpbb)] _n	FIR	200–300	0,52	200	[88]
Tb ³⁺ , Eu ³⁺	POM	FIR	60–360	0,71	60	[89]

Tabela 4.2.3: Comparação entre trabalhos de termometria óptica operando em baixas temperaturas e que utilizam outros íons dopantes.

Dopantes	Material	Método	T [K]	Sm [% K ⁻¹]	Tm [K]	Ref.
Er ³⁺	Yttria-stabilized zirconia	FIR	123–423	15	423	[81]
Pr ³⁺	Sr ₂ GeO ₄ :Pr ³⁺	LIR	17 – 600	7,5	22	[90]
Eu ³⁺	Eu(keto) ₃ (H ₂ O)	LIR	12 – 300	7,0×10 ⁻²	50	[91]
Pr ³⁺ , Er ³⁺	NaGdF ₄ :Pr ³⁺ /Er ³⁺ @ NaYF ₄ :Yb ³⁺	FIR	83 – 323	9,5	83	[92]
Yb ³⁺ , Ho ³⁺	Y ₂ O ₃ :Yb ³⁺ /Ho ³⁺	FIR	10 – 300	1,6	85	[93]
Tm ³⁺	NaYF ₄ :Tm ³⁺ @SiO ₂	FIR, FWHM	100 – 700	5,6×10 ⁻²	100	[94]
Pr ³⁺	NaYF ₄ :Pr ³⁺	FIR	120 – 300	4,7	120	[95]
Eu ²⁺ /Eu ³⁺	Sr(HCOO) ₂ :Eu	LIR	9–293	3,8	293	[96]
Eu	Eu(bzac) ₃ (H ₂ O) ₂	Intensidade única	188–303	5,3	303	[82]
Eu ³⁺	LaVO ₄	LIR	98–773	2,3	298	[97]
Eu ³⁺	NaYF ₄	LIR	123–473	4,11	213	[98]
Eu ³⁺	NaGdF ₄	LIR	123–473	16,9	163	[98]
Pr ³⁺	La ₂ Zr ₂ O ₇	FIR	85–705	0,41	165	[99]
Er ³⁺ , Yb ³⁺	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	LIR	80–600	1,0	80	[100]
Er ³⁺ , Yb ³⁺	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	LIR	80–600	0,8	80	[100]
Yb ³⁺	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	FWHM	80–600	0,46	200	[100]
Yb ³⁺	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Tempo de vida	80–600	0,86	156	[100]
Tm ³⁺ , Er ³⁺ /Yb ³⁺	NaYbF ₄	LIR	10–295	3,6	156	[101]
		LIR	10–295	0,82	75	
Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	LIR	123–573	0,5	150	[102]
Tm ³⁺ (Eu ³⁺)	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	LIR	123–573	0,90	123	[103]
Cr ³⁺	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	LIR	123–573	2,64	123	[104]
Cr ³⁺	LaScO ₃	Tempo de vida	123–573	1,70	493	[105]
V ³⁺ , V ⁵⁺	Y ₃ Al _{5-x} Ga _x O ₁₂	LIR	123–573	2,49	123	[106]
Ni ²⁺ (Er ³⁺)	SrTiO ₃	FIR	123–483	0,80	303	[107]
Yb ³⁺ , Tm ³⁺	Y ₂ O ₃ :Yb,Tm	FIR	50 – 300	7,8	270	[108]
Yb ³⁺ , Ho ³⁺	Y ₂ O ₃ :Yb, Ho	FIR	10 – 300	9,7	84	[108]

4.2.3. Conclusões parciais

Foram testadas diversas combinações como potenciais parâmetros termométricos, ao todo 666 combinações por amostras. Ao final da filtragem foram selecionados nove parâmetros relacionados ao pico de maior emissão. Dentre os parâmetros testados, foi utilizado pela primeira vez a razão entre picos e áreas como um possível parâmetro termométrico. Porém, os mais eficazes para o Tb^{3+} foram aqueles baseados na razão entre os picos de emissão. As máximas sensibilidades relativas para as concentrações de 0,5, 1 e 2% de Tb foram de 4,7, 2,9 e 4,6% K^{-1} , respectivamente. Em todos os casos, relacionadas a razão P12/P13. Finalmente, comparando os resultados com a literatura, observou-se que os valores obtidos estão dentro da faixa reportada, apresentando boa sensibilidade relativa.

4.3. Medidas Raman e contaminação por neodímio

A fim de investigar a estrutura vibracional e avaliar possíveis alterações decorrentes da dopagem, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman na amostra com 2% de Tb em diferentes temperaturas e utilizando uma excitação de 785 nm. O espectro obtido a 22 K é apresentado na Figura 4.3.1. Observam-se linhas de menor intensidade na faixa de 200 a 900 cm^{-1} e linhas de maior intensidade entre 1200 e 1700 cm^{-1} . DEWO et al. (2021), ao utilizar a mesma excitação (785 nm), também relataram a presença de linhas intensas acima de 1000 cm^{-1} nos espectros Raman de materiais dopados com íons lantanídeos. Os autores atribuíram essas bandas a transições eletrônicas 4f-4f de impurezas de terras raras presentes como contaminantes no material, uma vez que se sabe que materiais do tipo granada não apresentam modos Raman acima de 900 cm^{-1} [109 - 113]. Comparando o espectro da Figura 3.3.1 com os resultados de Dewo et al., verifica-se que o sinal observado entre 1200 e 1700 cm^{-1} coincide com emissões características do Nd^{3+} . Portanto, pode-se concluir que as amostras analisadas apresentam traços de contaminação por Nd^{3+} , que pode ter origem nos reagentes utilizados na síntese ou em resíduos de processamento de sinterização. No entanto, essa contaminação não impacta significativamente as propriedades fotoluminescentes do Tb^{3+} , uma vez que não foram detectadas emissões do Nd^{3+} sob outros comprimentos de onda de excitação, nem distorções no espectro de emissão do Tb^{3+} .

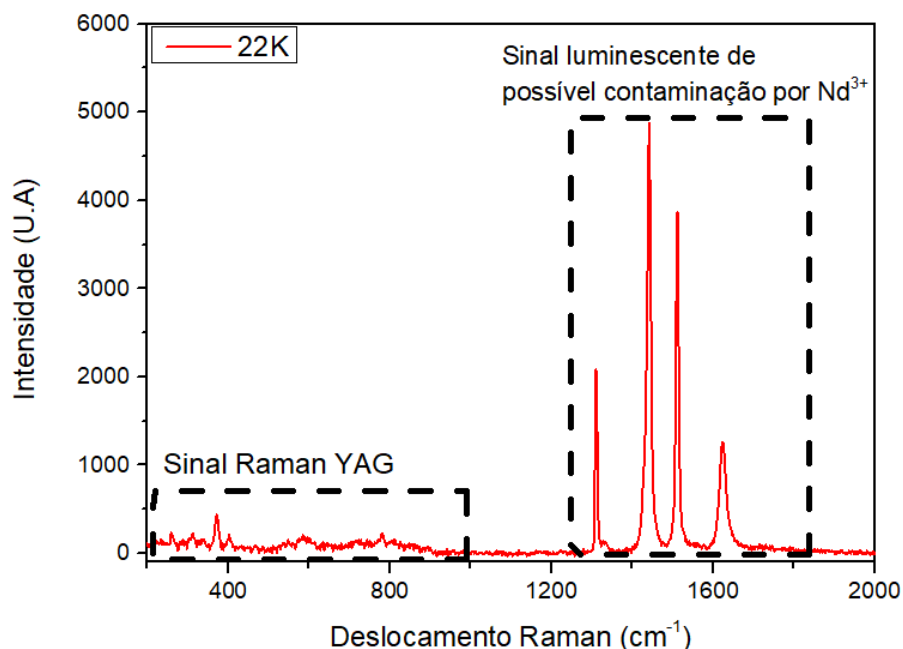


Figura 4.3.1: Espectro raman do YAG:2%Tb excitado em 785nm

A Figura 4.3.2 apresenta em detalhes os espectros Raman do YAG na região entre 200 e 880 cm^{-1} obtidos em diferentes temperaturas. Embora a relação sinal/ruído seja relativamente baixa, ainda é possível identificar os principais modos Raman característicos do YAG, como mostra a Tabela 4.3.1. Nessa tabela são comparados os modos Raman identificados neste trabalho com a literatura. Com o aumento da temperatura, observa-se uma redução na intensidade e alargamento dos picos, além de um deslocamento para menores frequências. Esses efeitos estão associados ao aumento das interações anarmônicas da rede cristalina com a elevação da temperatura.

De acordo com Dewo et al (2019) “De maneira geral, o espectro Raman de primeira ordem dos cristais de granada pode ser dividido em duas regiões: (i) faixa de alto número de onda (500–900 cm^{-1}) e (ii) faixa de baixo número de onda (abaixo de 500 cm^{-1}). As vibrações na faixa de alto número de onda (i) são principalmente atribuídas aos modos internos moleculares ν_1 (modo de respiração), ν_2 (modo quádruplo) e ν_4 (modo de deformação) relacionados aos grupos AlO_4 , enquanto na faixa de baixo número de onda (ii) aparecem os modos da rede cristalina (movimento translacional dos íons RE^{3+} e movimento translacional e de libration dos grupos AlO_4), bem como a vibração interna ν_3 de estiramento assimétrico dos grupos AlO_4 .” [114].

As linhas laranjas revelam os picos raman que estão de acordo com a literatura, a linha azul o pico raman observado que não está presente na literatura e as linhas verdes são os

modos raman observados na literatura mas que não foram possíveis serem identificados neste trabalho.

Há um pico raman em 312 cm^{-1} que não aparece na literatura. A difração de raio X nas amostras mostra que há uma fase única de YAG, o que descarta a formação de fases secundárias, como Perovskita ou monoclinica, mas revelou que há um aumento na constante de rede devido a presença do dopante [42]. Isso poderia explicar a presença de um pico Raman diferente de outros trabalhos.

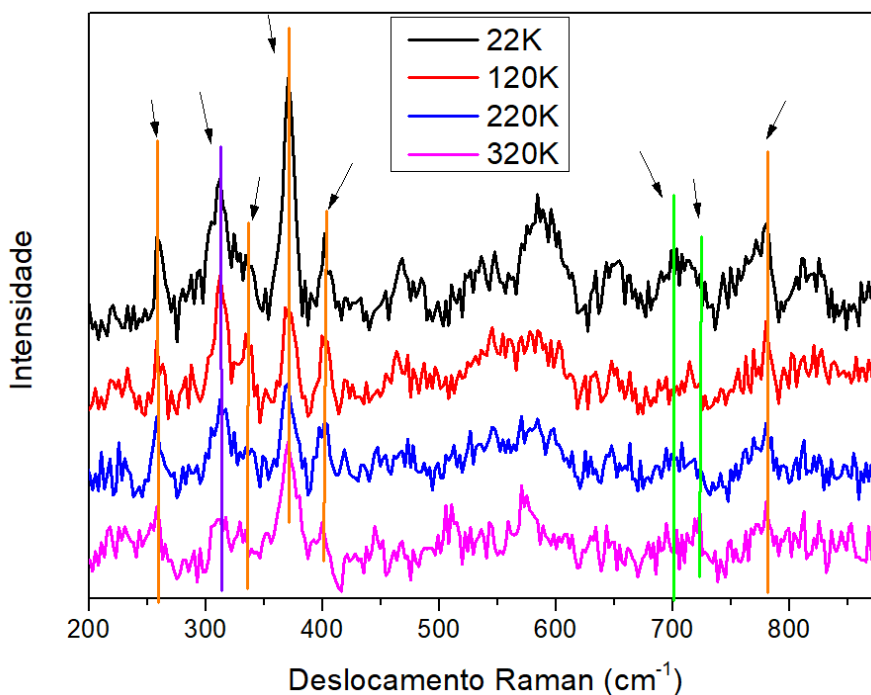


Figura 4.3.2: Espectro raman do YAG em várias temperaturas.

Tabela 4.3.1: Os números de onda experimentais (cm^{-1}) e as atribuições de modos Raman para a cerâmica de YAG:2%Tb . Os dados da literatura para cristais únicos de YAG também estão incluídos. Adaptado de [114].

Número de onda experimental [cm ⁻¹]	Literatura				Atribuição
				Tipo de Simetria	
Cerâmica de YAG:2%Tb (Este trabalho)	[109]	[115]	[116]		
	162	161	164	E _g	Translação Terras raras trivalentes
258	259	261	261	T _{2g}	Translação + Rotação + $\nu_3(\text{AlO}_4)$
312					
334	340	339	340	E _g	
371	373	372	372	A _{1g}	
402	403	403	403	E _g	
	690	690	692	T _{2g}	$\nu_1 + \nu_4(\text{AlO}_4)$
	719	714	719	T _{2g}	
780	783	785	783	A _{1g}	

As medidas de espectroscopia Raman revelaram a presença de linhas de emissão do Nd³⁺, levantando a possibilidade de explorar a dependência térmica do sinal luminescente do Nd³⁺ para aplicações em termometria óptica. A Figura 4.3.3 apresenta os espectros de emissão do Nd³⁺ obtidos a partir das medidas Raman em diferentes temperaturas. É possível observar uma diminuição na intensidade de diversos picos à medida que a temperatura aumenta, bem como o desdobramento de linhas espectrais. Este sinal luminescente é relativo a transição eletrônica $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$, com a excitação ocorrendo em 785 nm.

Para uma melhor visualização desses efeitos, a Figura 4.3.4 compara os espectros obtidos a 22 K e 320 K. Nessa comparação, a influência da temperatura se torna mais evidente, manifestando-se na redução da intensidade dos picos, no seu alargamento e no deslocamento para maiores frequências com o aumento da temperatura. Além disso, nota-se o surgimento de novas bandas espectrais em temperaturas mais elevadas.

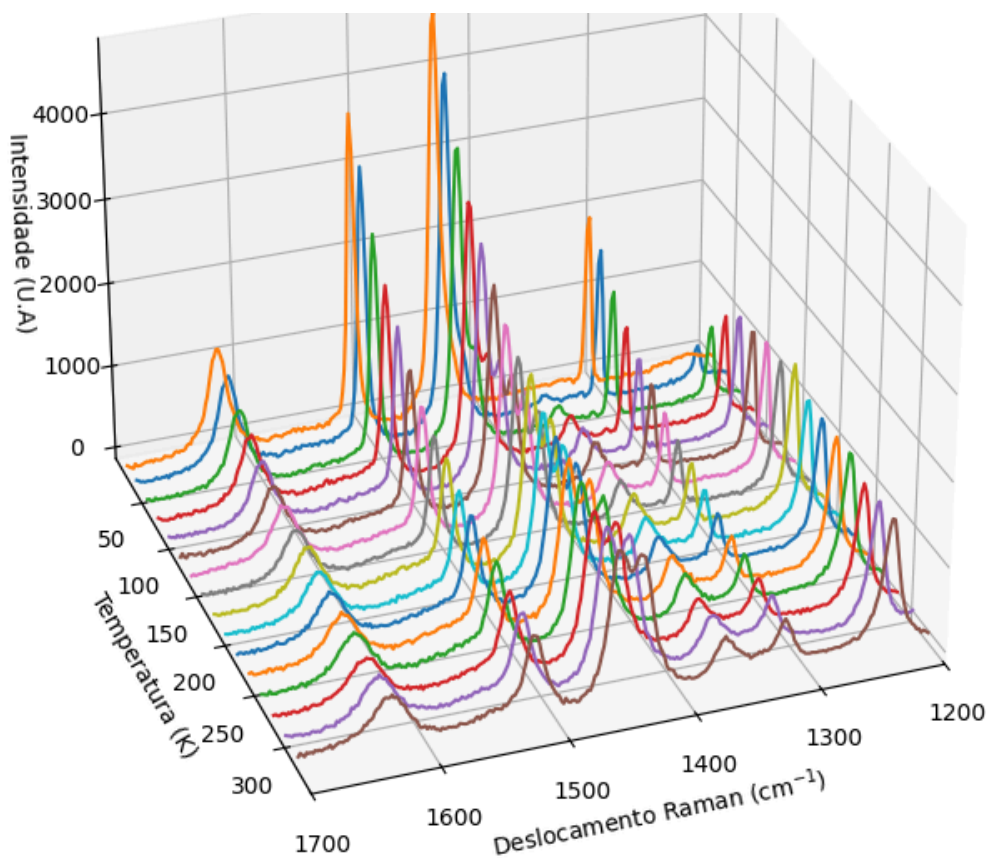


Figura 4.3.3: Espectro raman do YAG:2%Tb em função da temperatura.

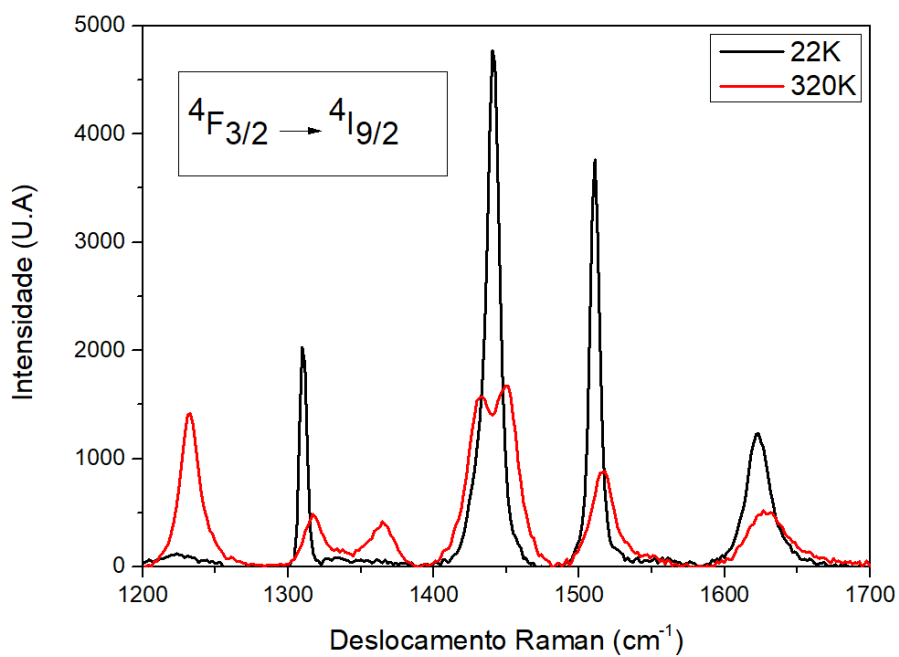


Figura 4.3.4: Comparação do espectro Raman em 22 e 320K

A Figura 4.3.5 apresenta a comparação entre os espectros normalizados pelo pico de maior intensidade para 22 K e 320 K, bem como a posição correspondente dos picos em comprimentos de onda. A normalização permite destacar as variações relativas entre os picos, evidenciando não apenas os deslocamentos e alargamentos espectrais, mas também as mudanças na proporção das intensidades relativas e das áreas sob os picos de emissão.

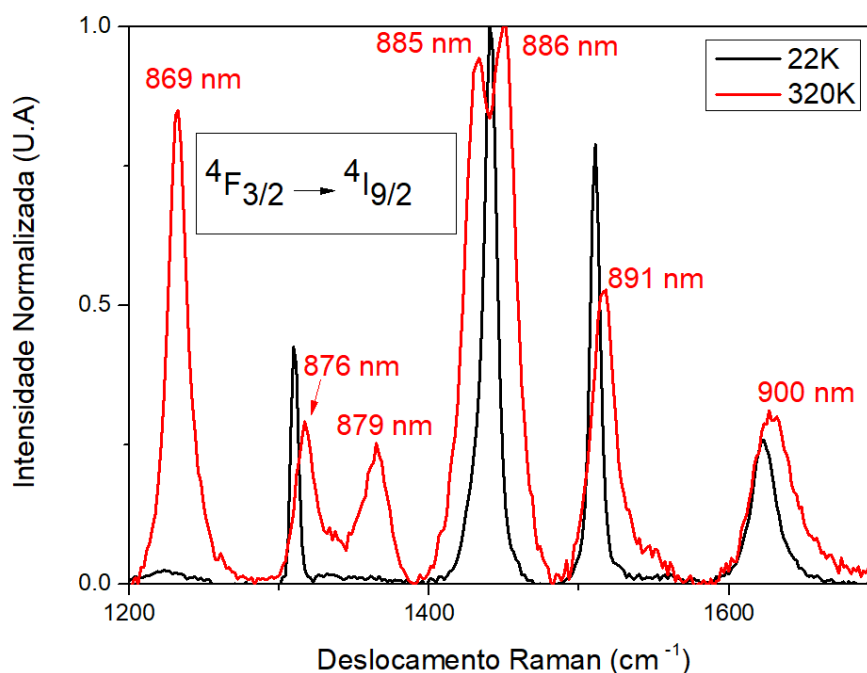


Figura 4.3.5: Comparação do espectro Raman em 22 e 320K, com as intensidades normalizadas pelo pico máximo e o correspondente comprimento de onda (nm) de cada pico

Essas variações espectrais podem ser exploradas para aplicações em termometria óptica. A Figura 4.3.6 apresenta a extração dos parâmetros termométricos, considerando a posição dos picos, as razões entre intensidades de picos, as razões entre áreas sob os picos e a relação entre essas grandezas. Esses parâmetros possibilitam a construção de uma escala de temperatura baseada na resposta espectral do material, demonstrando seu potencial para aplicações em sensores térmicos.

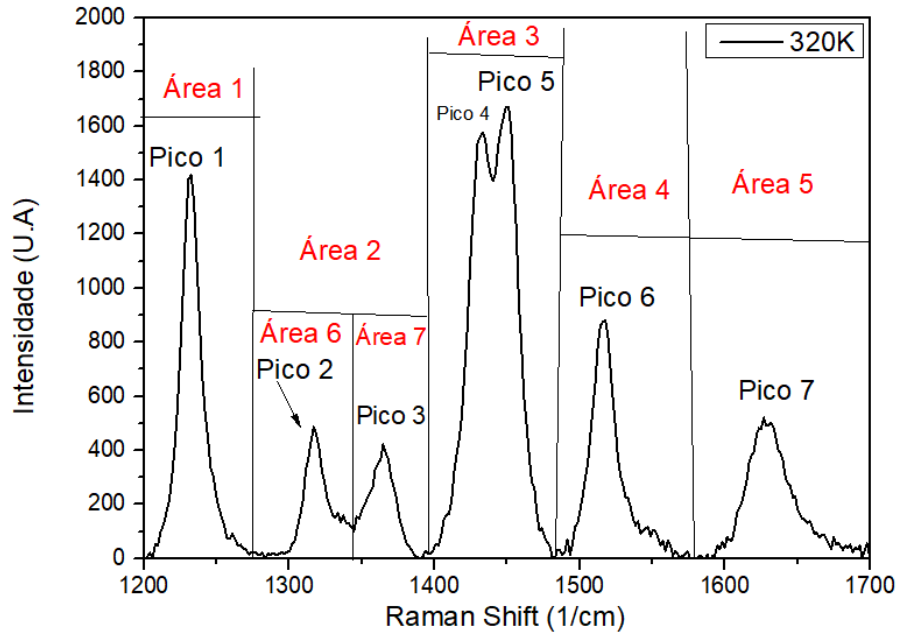


Figura 4.3.6: Identificação dos parâmetros termométricos

É recomendável fazer a análise de termometria com o espectro em energia, mas temos uma relação linear entre número de onda e energia, dada pelas equações 3.3.1 e 3.3.2:

$$E = h * f = (hc)\lambda^{-1} \quad \text{Eq.3.3.1}$$

$$\lambda^{-1} = \frac{E}{hc} \quad \text{Eq.3.3.2}$$

Podemos então chegar nas relações dadas pelas equações 3.3.3 e 3.3.4

$$d\lambda^{-1} = \frac{dE}{hc} \quad \text{Eq.3.3.3}$$

$$\frac{dE}{d\lambda^{-1}} = hc \leftrightarrow \frac{d\lambda^{-1}}{dE} = \frac{1}{hc} \quad \text{Eq.3.3.4}$$

Como a área precisa ser preservada, da mesma forma que as equações 1.2.8 e 1.2.14 mostram, chegamos então nas equações 1.3.5 e 1.3.6, e assim chegamos na transformação jacobiana da equação 3.3.7. Que relaciona os espectros em comprimento de onda em energia

$$f(\lambda^{-1})d\lambda^{-1} = f(E)dE \quad \text{Eq.3.3.5}$$

$$f(E) = f(\lambda^{-1}) \frac{d\lambda^{-1}}{dE} \quad \text{Eq.3.3.6}$$

$$f(E) = f(\lambda^{-1}) \frac{1}{hc} \quad \text{Eq.3.3.7}$$

Utilizando a equação 1.2.1, relacionada a razão de intensidades luminescentes, chegamos a equação 3.3.8, que mostra que a razão de intensidade é a mesma em energia ou em λ^{-1} .

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{f(E_1)}{f(E_2)} = \frac{f(\lambda_1^{-1}) \frac{1}{hc}}{f(\lambda_2^{-1}) \frac{1}{hc}} = \frac{f(\lambda_1^{-1})}{f(\lambda_2^{-1})} \quad \text{Eq.3.3.8}$$

KALINICHEV et al (2023) [117] realizou suas análises de termometria em número de onda, inclusive a separação dos níveis de energia. Porém, em uma medida Raman é avaliado o espalhamento stokes e anti-stokes do material. Neste trabalho, o sinal luminescente do neodímio ocorreu na região do espectro considerada espalhamento stokes. Então temos que a conversão de deslocamento raman Stokes para energia é dado pela Equação 3.3.9, onde no nosso trabalho $\lambda_{\text{fonte}} = 785\text{nm}$

$$E = h * f = hc(\lambda_{\text{fonte}}^{-1} - \lambda_{\text{Stokes}}^{-1}) \quad \text{Eq.3.3.9}$$

Como hc e $\lambda_{\text{fonte}}^{-1}$ são constantes, teremos uma transformação da seguinte forma:

$$(X, F(X)) \rightarrow (X', F(X')) \quad \text{Eq.3.3.10}$$

$$F(X) = F(X') \quad \text{Eq.3.3.10}$$

$$X' = B - X \quad \text{Eq.3.3.11}$$

É fácil ver que a integral da função é a mesma, por se tratar apenas de uma mudança de variável.

Em relação a diferenciação, teremos o seguinte:

$$\frac{dF}{dX'} = \frac{dF}{dX} \frac{dX}{dX'} \quad \text{Eq. 3.3.12}$$

Da equação 3.3.11 podemos tirar que:

$$\frac{dX}{dX'} = -1 \quad \text{Eq. 3.3.13}$$

De 3.3.12 e 3.3.13, obtemos que

$$\frac{dF}{dX'} = -\frac{dF}{dX} \quad \text{Eq.3.3.14}$$

Logo, a derivada muda de sinal, mas a estrutura de máximos e mínimos é preservada, apenas refletida.

Também é fácil ver que a variação em X é a mesma em X' , então:

$$\Delta X = \Delta X' \quad \text{Eq.3.3.15}$$

Isso significa que a posição absoluta dos picos pode mudar, mas a distância entre eles permanece inalterada. Portanto, a análise termométrica pode ser realizada a partir dos espectros em deslocamento Raman, mesmo sendo uma abordagem menos comum. Pois, os parâmetros fundamentais da análise, como as razões de intensidade entre os picos e o espaçamento entre níveis energéticos, permanecem invariantes sob essa transformação linear. Dessa forma, a extração de informações termométricas a partir desses espectros continua válida e confiável.

4.3.1. Termometria óptica Nd^{3+}

A figura 4.3.7 apresenta a variação da posição do pico 2 em função da temperatura, evidenciando um comportamento parabólico. Essa variação poderia ser utilizada como um parâmetro termométrico. No entanto, a análise da sensibilidade relativa mostra que este parâmetro possui valores muito baixos, apresentando uma sensibilidade relativa máxima de apenas $0,006\%K^{-1}$. Outros deslocamentos de picos também foram avaliados e comportamento semelhante foi observado (Apêndice 8.4).

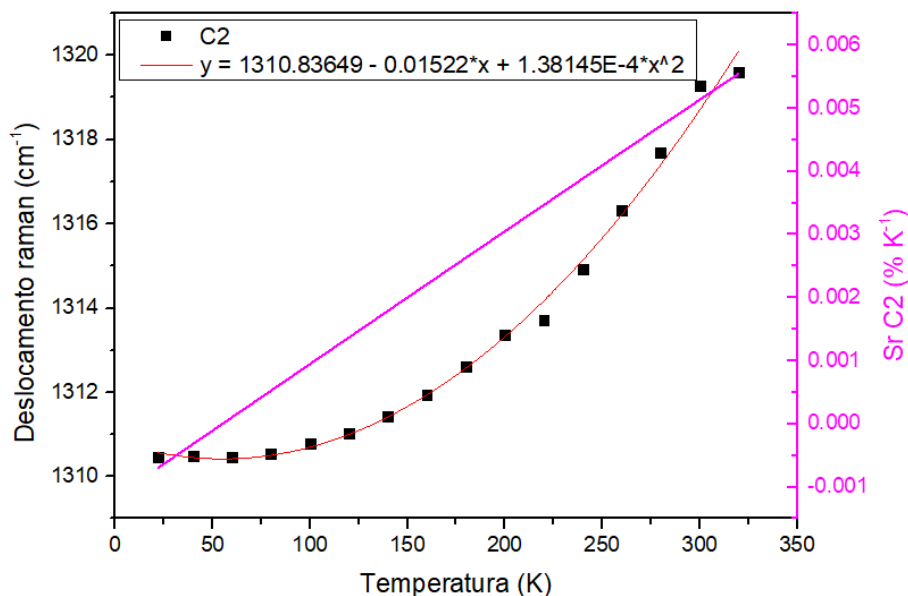


Figura 4.3.7: Deslocamento do pico 2 (C2) em função da temperatura

A figura 4.3.8 exibe a razão entre as áreas 6 e 7, ajustada por um modelo exponencial em função da temperatura. A sensibilidade relativa desse parâmetro atinge aproximadamente 2,5% K⁻¹ em 22 K. De modo semelhante, a figura 4.3.9 mostra a razão entre o pico 2 e a área 1, também ajustada exponencialmente, com sensibilidade relativa próxima de 2,5% K⁻¹ em 22 K. Esses parâmetros apresentaram uma sensibilidade relativa mais significativa se comparados aos mesmos parâmetros de razão entre áreas ou pico e área do Tb³⁺.

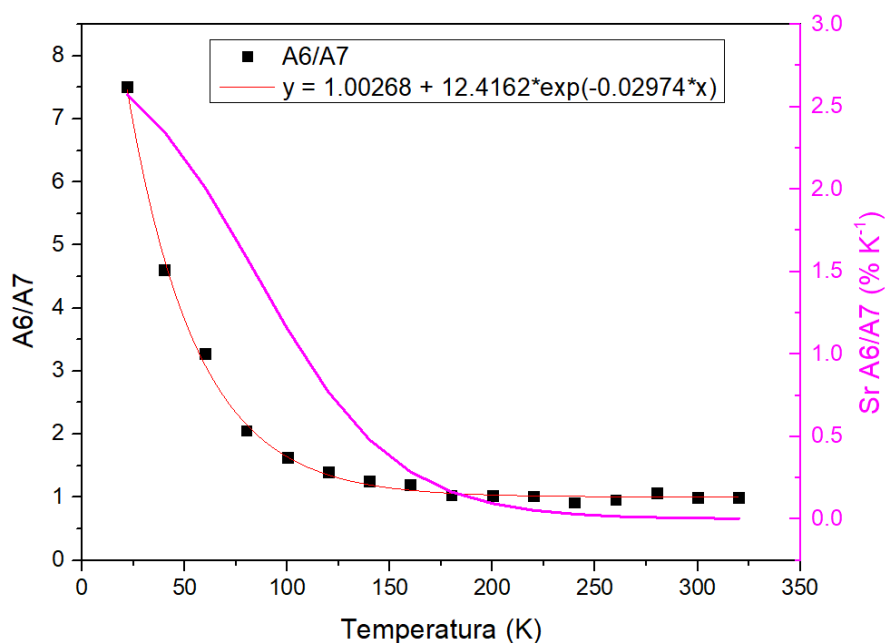


Figura 4.3.8: Razão entre a área 6 e a área 7

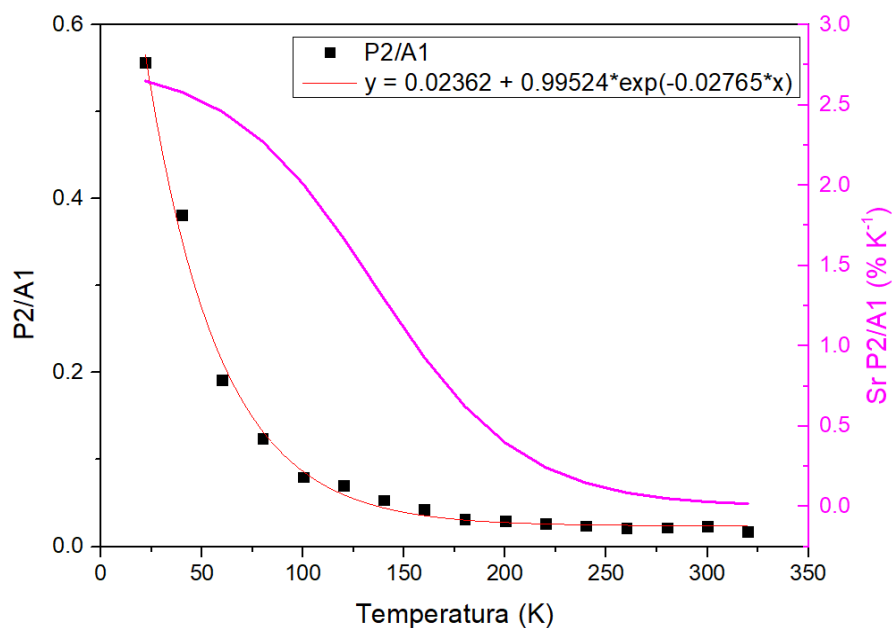


Figura 4.3.9: Razão entre o pico 2 e a área 1

As figuras 4.3.10 e 4.3.11 mostram a razão entre diferentes picos, ajustadas exponencialmente em função da temperatura. O parâmetro P2/P3 apresentou sensibilidade relativa máxima de aproximadamente $4\% \text{ K}^{-1}$ em 22 K, enquanto que o parâmetro P6/P1 atingiu um valor superior, próximo de $7,4\% \text{ K}^{-1}$ em 22 K, superando os resultados obtidos com a termometria baseada no térbio.

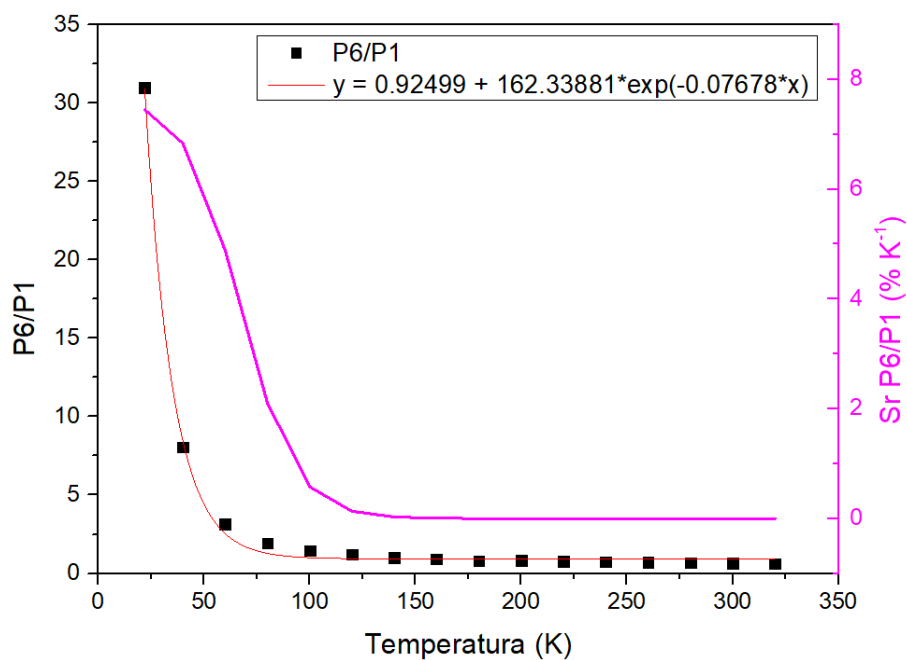


Figura 4.3.10: Razão entre o pico 6 e o pico 1.

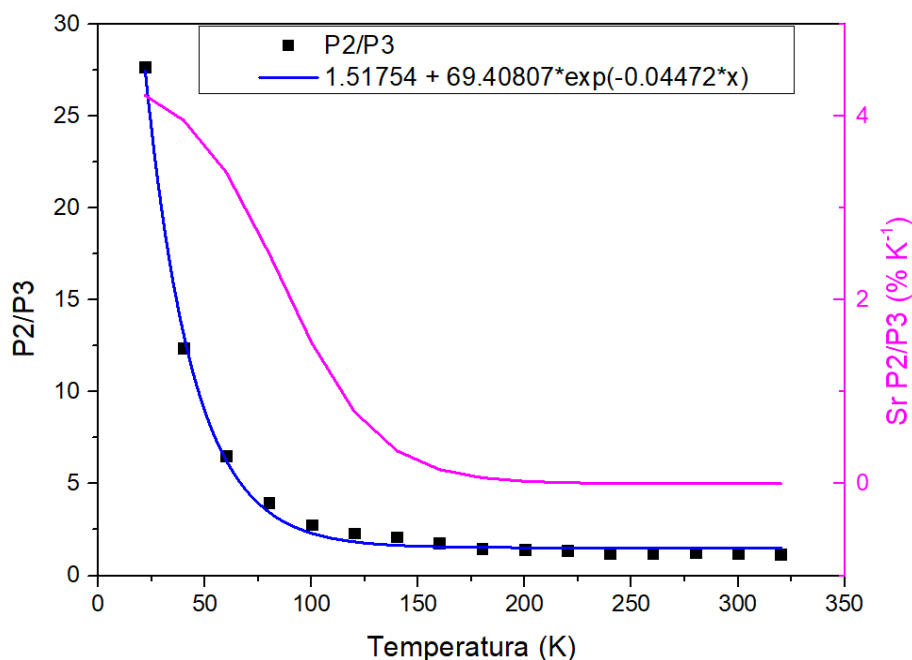


Figura 4.3.11: Razão entre o pico 2 e o pico 3

Os gráficos apresentados nesta seção referem-se a alguns dos principais parâmetros termométricos analisados, enquanto os demais resultados obtidos na espectroscopia Raman estão disponíveis no apêndice 8.4. Os dados indicam que o neodímio pode ser utilizado para termometria óptica em baixas temperaturas na matriz YAG, em conjunto com o térbio. A presença de traços de neodímio no YAG:Tb amplia as possibilidades de aplicação da termometria óptica, permitindo o uso de diferentes comprimentos de onda de excitação. Neste estudo, foram utilizados 375 nm para a emissão do térbio e 785 nm para a espectroscopia Raman, que revelou a emissão do neodímio.

A tabela 4.3.2 apresenta um resumo dos resultados obtidos, contendo as sensibilidades relativas máximas dos diferentes parâmetros termométricos, todas determinadas a 22 K, exceto para os parâmetros relacionados ao deslocamento dos picos, cujo valor máximo foi atingido em 320 K. Observa-se que 20 parâmetros possuem sensibilidade relativa superior a 1%, sendo que 19 deles ultrapassam 2%, o que demonstra que o termômetro pode operar em diferentes regimes de temperatura.

Tabela 4.3.2: Resumo dos resultados obtidos para cada parâmetro do rastro de Nd^{3+}

Parâmetro termométrico	Sensibilidade relativa Máxima (% K^{-1})	Intervalo ótimo de temperatura (acima de 0.5 % K^{-1})
P5/P1	7,5	20 - 80K
P6/P1	7,4	20 - 80K
P2/P3	4,2	20 - 120K
A5/A7	2,8	20 - 140K
P4/A7	2,8	20 - 140K
P4/A1	2,7	20 - 160K
P7/A1	2,7	20 - 160K
P6/A1	2,7	20 - 180K
P5/A1	2,7	20 - 180K
P7/A7	2,7	20 - 160K
P2/A1	2,6	20 - 180K
P6/A7	2,6	20 - 180K
A6/A7	2,6	20 - 160K
P5/A7	2,6	20 - 160K
P2/A7	2,5	20 - 180K
A4/A7	2,5	20 - 140K
A3/A7	2,5	20 - 140K
A2/A7	2,3	20 - 140K
P7/P1	1,4	20 - 80K
A3/P6	0,7	***
A3/P5	0,6	***
C2	5,5E-3	***
C6	4,1E-3	***
C1	2,8E-3	***

A Tabela 4.3.3 apresenta uma comparação entre os resultados deste estudo e os encontrados na literatura para termometria óptica utilizando Nd^{3+} , considerando intervalos de temperatura compatíveis com os analisados neste trabalho. Observa-se que os valores de sensibilidade relativa máxima obtidos estão dentro do regime relatado na literatura, ficando abaixo apenas do termômetro reportado por KALINICHEV et al. (2023) [117], que investigaram um termômetro baseado no modelo de Boltzmann.

Tabela 4.3.3: Comparação entre trabalhos de termometria óptica operando em baixas temperaturas e que utilizam Nd^{3+}

Dopantes	Material	Parâmetro Óptico	ΔT [K]	S_m [% K^{-1}]	T_m [K]	Ref.
Rastros de Nd^{3+}	YAG:Tb	LIR (Picos)	20 - 320	7,5	22	Este Trabalho
Rastros de Nd^{3+}	YAG:Tb	LIR (Áreas)	20 - 320	2,8	22	Este trabalho
Rastros de Nd^{3+}	YAG:Tb	Pico/Área	20 - 320	2,8	22	Este trabalho
Nd^{3+}	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (P)	FIR	30–600	1,58	300	[118]
Nd^{3+}	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (P)	FIR	30–600	0,18	300	[118]
Nd^{3+}	$\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (NPs)	Duas intensidades	123–398	0,54	123	[119]
Nd^{3+}	Ba_2MgWO_6	Tempo de vida	77–248	4,46	198	[120]
Nd^{3+}	$\text{LuVO}_4:\text{Nd}$	LIR	20 - 250	14,14	20	[117]
$\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$	$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$	Duas intensidades	125–450	2,5	365	[121]
Cr^{3+} (Nd^{3+})	$\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$	LIR, Bandas $\text{Cr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$	123–573	1,30	123	[122]
Cr^{3+} (Nd^{3+})	$\text{La}_2\text{LuGa}_3\text{O}_{12}$	LIR, Bandas $\text{Nd}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$	123–573	1,47	123	[123]
Nd^{3+} , Yb^{3+}	YF3	Tempo de vida	80–260	0,56	148	[124]

Além disso, ao analisar as tabelas 4.2.2 e 4.2.3, verifica-se que os valores obtidos neste estudo são compatíveis com aqueles encontrados por outros autores que utilizaram diferentes íons de terras raras em termometria óptica. Isso reforça a confiabilidade dos parâmetros determinados e a viabilidade do Nd^{3+} como sonda termométrica na matriz YAG.

4.3.2. Conclusões parciais

A espectroscopia Raman em diferentes temperaturas revelou a presença de neodímio como impureza, por meio da detecção de um sinal luminescente, em concordância com o estudo de DEWO et al. (2021) [114]. A partir desse sinal, foi possível caracterizar o espectro de fotoluminescência do Nd^{3+} e analisar suas variações com a temperatura.

A análise termométrica baseada no sinal luminescente detectado no espectro Raman envolveu a avaliação do deslocamento dos picos, razões entre picos, razões entre áreas e razões picos-áreas. A partir dessas razões, foi identificado um termômetro secundário, com a maioria dos parâmetros apresentando sensibilidade relativa superior a $2\% \text{ K}^{-1}$. Além disso, a razão entre as áreas permitiu a obtenção de um termômetro do tipo não Boltzmann.

Não foi possível fazer um ajuste que seguisse a distribuição de Boltzmann. A linearização dos gráficos (Apêndice 8.5) também mostrou que nossos dados não seguem a distribuição de Boltzmann, por ser obtido um coeficiente angular diferente do esperado pela equação 2.2.3. Portanto nosso termômetro é do tipo não Boltzmann.

Por fim, a comparação com a literatura mostrou que os valores de sensibilidade obtidos para o Nd^{3+} em baixas temperaturas são competitivos e próximos aos reportados para outros dopantes. Dessa forma, a presença de um pequeno rastro de neodímio amplia as possibilidades de aplicação do YAG:Tb na termometria luminescente.

5. Conclusão

Neste trabalho, foram realizados experimentos de fotoluminescência e espectroscopia Raman em diferentes temperaturas, com foco principal na faixa de baixa temperatura entre 20 e 320 K, visando a investigação das propriedades ópticas do YAG:Tb e sua aplicação na termometria luminescente. Os espectros de fotoluminescência revelaram alterações características com a variação térmica, incluindo alargamento das bandas, variação na intensidade de emissão e mudanças na proporção entre os picos. Observou-se o fenômeno de quenching térmico para as amostras de 0,5 e 1% de Tb³⁺, enquanto a amostra com 2% de Tb apresentou um comportamento de quenching térmico inverso a partir de 80 K, atribuído ao processo de relaxação cruzada que ocorre em altas concentrações.

Além disso, foi explorada a viabilidade da termometria óptica baseada em diferentes parâmetros espectrais, incluindo razões entre picos, razões entre áreas e razões combinadas. Entre os nove parâmetros selecionados, destacou-se a razão entre os picos 12 e 13, que apresentou uma sensibilidade relativa máxima de 4,7, 2,9 e 4,6% K⁻¹, para as concentrações de 0,5, 1 e 2% de Tb, respectivamente. Comparações com a literatura demonstraram que os valores obtidos estão dentro da faixa reportada, indicando a competitividade do YAG:Tb como material para termometria óptica em baixas temperaturas.

A espectroscopia Raman revelou a presença de contaminação por neodímio na amostra, possibilitando a análise de sua resposta espectral e sua aplicação na termometria luminescente. Foram investigados diversos parâmetros espectrais, incluindo deslocamento de picos e razões espectrais, permitindo a identificação de um termômetro óptico funcional na faixa de baixas temperaturas baseado no Nd³⁺. Entre os 24 parâmetros analisados, aqueles com maior sensibilidade relativa atingiram 7,5 %K⁻¹ para um par de níveis de energia mais distantes e 4,2 %K⁻¹ para níveis mais próximos, ambos a 22 K. Esses resultados indicam que, apesar de sua presença ser inesperada, o neodímio amplia as possibilidades de aplicação do YAG:Tb na termometria óptica de baixa temperatura.

A análise das razões globais indicou que a sensibilidade do termômetro óptico é mais expressiva na faixa de 20 K a 140 K, reforçando seu potencial para aplicações em ambientes criogênicos ou abaixo da temperatura ambiente. Adicionalmente, a introdução da razão pico/área como parâmetro termométrico demonstrou-se promissora, ampliando as estratégias de detecção e análise térmica nesse regime.

Dessa forma, os resultados obtidos confirmam que o YAG:Tb é um material promissor para termometria óptica em baixas temperaturas, com parâmetros espectrais que

garantem boa sensibilidade relativa. Além disso, a presença de traços de neodímio mostrou-se uma alternativa viável para ampliar as aplicações da termometria luminescente, oferecendo novos caminhos para o desenvolvimento de sensores ópticos de alta precisão voltados para a faixa de temperatura abaixo da ambiente.

6. Perspectivas futuras

- Aplicação de machine learning, para estimar a temperatura em tempo real
- Avaliação de termometria com outros dopantes, usando a matriz YAG
- Avaliar concentrações maiores de térbio, para avaliar a influência da concentração na fotoluminescência e o efeito de anti-quenching térmico em baixas temperaturas.
- Avaliação de termometria em temperaturas acima da ambiente
- Avaliar o efeito da radiação ionizante na luminescência e na termometria

7. Referências

- [1] BRITES, Carlos DS et al. Spotlight on luminescence thermometry: basics, challenges, and cutting-edge applications. *Advanced Materials*, v. 35, n. 36, p. 2302749, 2023.
- [2] BRITES, Carlos DS; BALABHADRA, Sangeetha; CARLOS, Luís D. Lanthanide-based thermometers: at the cutting-edge of luminescence thermometry. **Advanced Optical Materials**, v. 7, n. 5, p. 1801239, 2019.
- [3] BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Lanthanides in luminescent thermometry. In: **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Elsevier, 2016. p. 339-427.
- [4] X. P. Hao, H. McEvoy, G. Machin, Z. D. Yuan, T. J. Wang, *Meas. Sci. Technol.* 2013, 24, 075004.
- [5] M. Bettinelli, L. D. Carlos, X. Liu, *Phys. Today* 2015, 68, 38.
- [6] DRAMICÁNIN, Miroslav D. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review. **Methods and applications in fluorescence**, v. 4, n. 4, p. 042001, 2016.
- [7] C. A. Potts, V. A. S. V. Bittencourt, S. V. Kusminskiy, J. P. Davis, *Phys. Rev. Appl.* 2020, 13, 064001.
- [8] TOKAMAK Energy. *Tokamak Energy superconducting fusion magnet system passes milestone cryogenic tests*. Disponível em: <https://tokamakenergy.com/2023/09/12/tokamak-energy-superconducting-fusion-magnet-syst-em-passes-milestone-cryogenic-tests/>. Acesso em: 9 mar. 2025.
- [9] A. Kale, N. Khanna, *Procedia Manuf.* 2016, 7, 191.

- [10] BRANÍCIO, Paulo S. Introduction to the superconductivity, its applications and the mini-revolution provoked by the rediscovered of the MgB₂: a didactic approach. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 23, p. 381-390, 2001.
- [11] I-CPAN. *Datos del LHC*. Disponível em: <https://www.i-cpan.es/es/content/datos-del-lhc-0>. Acesso em: 9 mar. 2025.
- [12] G. D. Elliott, S. P. Wang, B. J. Fuller, *Cryobiology* 2017, 76,74.
- [13] MCKEEVER, Stephen WS. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge university press, 1985.
- [14] BLASSE, George et al. **A general introduction to luminescent materials**. Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [15] FURETTA, Claudio; KITIS, George. Models in thermoluminescence. **Journal of materials science**, v. 39, p. 2277-2294, 2004.
- [16] SOLÉ, Jose; BAUSA, Luisa; JAQUE, Daniel. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. John Wiley & Sons, 2005.
- [17] DELUCA, John A. An introduction to luminescence in inorganic solids. 1980.
- [18] SOBRINHO, Josiane Aparecida. Fotocromismo e luminescência de compostos a base de tungstênio e íons terras raras trivalentes via síntese hidrotérmica. 2015.
- [19] Silva, D. M. M. D. (2022). Efeito da concentração de Eu³⁺ e do tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de matrizes de titanato de sódio almejando termometria óptica.
- [20] J. Afonso, D. Martins, I. Catarino, R. Patricio, A. Rocaboy, T. Tirolien, G. Bonfait, *Appl. Therm. Eng.* 2016, 95, 178.
- [21] V. Giordano, C. Fluhr, B. Dubois, *J. Appl. Phys.* 2020, 127, 184101.

- [22] REIF, Frederick; RICE, Stuart A. Fundamentals of statistical and thermal physics. 1967.
- [23] C.P.Lusher, J. Y. Li, V. A. Maidanov, M.E.Digby,H.Dyball,A.Casey, J. Nyeki, V. V. Dmitriev, B. P. Cowan, J. Saunders, Meas. Sci. Technol. 2001, 12,1.
- [24] M. R. Moldover, W. L. Tew, H. W. Yoon, Nat. Phys. 2016, 12,7.
- [25] L. G. Rubin, Cryogenics 1997, 37, 341.
- [26] S. M. Osadchii, B. G. Potapov, K. D. Pilipenko, J. Phys.: Conf. Ser. 2018, 1065, 122013.
- [27] C. J. Borde, Metrologia 2002, 39, 435.
- [28] MOONEY, Jonathan; KAMBHAMPATI, Patanjali. Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 19, p. 3316-3318, 2013.
- [29] WANG, Y.; TOWNSEND, P. D. Common mistakes in luminescence analysis. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2012. p. 012003.
- [30] WELLS, Willard H.; WELLS, Vickie L. The lanthanides, rare earth elements. **Patty's Toxicology**, p. 817-840, 2001.
- [31] TABELA PERIÓDICA COMPLETA. Lantanídeos. Disponível em: <https://www.tabelaperiodicacompleta.com/lantanideos/>. Acesso em: 9 mar. 2025, 12h23.
- [32] Cotton, S.A., Lanthanide and actinide chemistry. 2006, Chichester, England; Hoboken, NJ: Wiley.
- [33] Wybourne, B.G., Spectroscopic properties of rare earths. 1965, New York: Interscience Publishers.

- [34] Dieke, G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publishers. New York. 1968.
- [35] KALUSNIAK, Sascha et al. Spectroscopic properties of Tb³⁺ as an ion for visible lasers. **Applied Physics B**, v. 128, n. 2, p. 33, 2022.
- [36] CARNALL, W. T[†] et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. **The Journal of chemical physics**, v. 90, n. 7, p. 3443-3457, 1989.
- [37] JAYASANKAR, C. K. et al. A fluorescence study of Tb³⁺ doped tellurite glass under pressure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 39, p. 7007, 2004.
- [38] VELÁZQUEZ, J. J. et al. Increase in the Tb³⁺ green emission in SiO₂–LaF₃ nano-glass-ceramics by codoping with Dy³⁺ ions. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 11, 2010.
- [39] LINGANNA, K.; SREEDHAR, V. B.; JAYASANKAR, C. K. Luminescence properties of Tb³⁺ ions in zinc fluorophosphate glasses for green laser applications. **Materials Research Bulletin**, v. 67, p. 196-200, 2015.
- [40] SANTOS, Jéssica Fabiana Mariano dos. **Espectroscopia óptica e refração não-linear em vidros aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Tb³⁺**. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [41] BOUTINAUD, Philippe et al. Quenching of lanthanide emission by intervalence charge transfer in crystals containing closed shell transition metal ions. **Spectroscopy Letters**, v. 40, n. 2, p. 209-220, 2007.
- [42] SANTOS, J. C. A. et al. Laser sintering and photoluminescence study of Tb-doped yttrium aluminum garnet ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p. 3797-3802, 2019.
- [43] DUAN, Chang-Kui et al. 5D₃–5D₄ cross-relaxation of Tb³⁺ in a cubic host lattice. **Chemical Physics Letters**, v. 506, n. 4-6, p. 179-182, 2011.

- [44] ROBBINS, D. J. et al. The mechanism of $5D_3-5D_4$ cross-relaxation in $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$. **Solid State Communications**, v. 20, n. 7, p. 673-676, 1976.
- [45] MEERT, Katrien W. et al. Investigation of the quenching mechanisms of Tb^{3+} doped scheelites. **Journal of Luminescence**, v. 173, p. 263-273, 2016.
- [46] BORUC, Zuzanna et al. Temperature and concentration quenching of Tb^{3+} emissions in $Y_4Al_2O_9$ crystals. **Journal of alloys and compounds**, v. 532, p. 92-97, 2012.
- [47] DRABIK, Joanna; KOWALSKI, Robert; MARCINIAK, Lukasz. Enhancement of the sensitivity of single band ratiometric luminescent nanothermometers based on Tb^{3+} ions through activation of the cross relaxation process. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 11190, 2020.
- [48] ZHOU, Xiao et al. Tunable emission color of $Li_2SrSiO_4:Tb^{3+}$ due to cross-relaxation process and optical thermometry investigation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 7, p. 3076-3085, 2018.
- [49] KACZMAREK, A. M. et al. Cryogenic luminescent thermometers based on multinuclear Eu^{3+}/Tb^{3+} mixed lanthanide polyoxometalates. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 18, p. 5781-5785, 2017.
- [50] FUKUDA, Tsuguo; CHANI, Valery I. (Ed.). **Shaped crystals: growth by micro-pulling-down technique**. Springer Science & Business Media, 2007.
- [51] Zarzecka, M., et al., YAG powder synthesis by the modified citrate process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. 27(2–3): p. 593-597.
- [52] SANTOS, Jerre Cristiano Alves dos et al. Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu. 2016.
- [53] Xu, Y.-N. and W.Y. Ching, Electronic structure of yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$). *Physical Review B*, 1999. 59(16): p. 10530-10535.

- [54] Tachiwaki, T., et al., Novel synthesis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) leading to transparent ceramics. *Solid State Communications*, 2001. 119(10–11): p. 603-606.
- [55] ZHA, Jiahao et al. Up-Conversion Luminescence and Optical Temperature-Sensing Properties of Yb^{3+} and Er^{3+} Co-doped Yttrium Aluminum Garnet Phosphor. **Journal of Electronic Materials**, v. 53, n. 11, p. 7013-7025, 2024.
- [56] P. Gao, X. Li, Y. Gong, G.M. Shen, S.H. Zhang, L. Guan, Highly sensitive up-conversion phosphor for optical thermometry: $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [J]. *J. Rare Earths* 37(9) (2019) 937-942.
- [57] Geusic, J.E., H.M. Marcos, and L.G. Van Uitert, Laser Oscillations in Nd-doped Yttrium Aluminum, Yttrium Gallium and Gadolinium Garnets. *Applied Physics Letters*, 1964. 4(10): p. 182-184.
- [58] George, N.C., et al., Local Environments of Dilute Activator Ions in the Solid-State Lighting Phosphor $\text{Y}_3\text{-xCe}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials*, 2013. 25(20): p. 3979-3995.
- [59] Ravichandran, D., et al., Fabrication of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ thin films and powders for field emission display applications. *Journal of Luminescence*, 1997. 71(4): p. 291-297.
- [60] Li, G., et al., Photoluminescence properties of YAG:Tb nano-powders under vacuum ultraviolet excitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 485(1–2): p. 561-564.
- [61] De la Rosa-Cruz, E., et al. Photoluminescence and thermoluminescence of YAG: $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ nanocrystalline under UV-, X- and β -irradiation. 2003.
- [62] R.J. Bao, L. Yu, L.H. Ye, X.W. Zhang, and L.G. Wang, Compact and sensitive $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YAG single crystal optical fiber thermometry based on up-conversion luminescence. *Sensor Actuat. A-Phys.* 269, 182–187 (2018).
- [63] N. An, H.L. Zhou, K.S. Zhu, L.H. Ye, J.R. Qiu, and L.G. Wang, Improved temperature sensing performance of YAG: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ by doping Ce^{3+} ions based on up-conversion luminescence. *J. Alloys Compd.* 843, 156057 (2020).

- [64] Linhua Ye, Jinfeng Zhang, Ying Shi, Growth and characteristics of crystal fiber for Cr³⁺: YAG fluorescence decay temperature sensor, *Rev. Sci. Instrum.* 77 (2006), 054901.
- [65] E. Hertle, L. Chepyga, M. Batentschuk, L. Zigan, Influence of codoping on the luminescence properties of YAG:Dy for high temperature phosphor thermometry, *J. Lumin.* 182 (2017) 200e207.
- [66] Y.L. Yang, L.H. Ye, R.J. Bao, S.M. Li, P.X. Zhang, M. Xua, Y. Hang, Growth and characterization of Yb:Ho:YAG single crystal fiber, *Infrared Phys. Technol.* 91 (2018) 85e89.
- [67] R.J. Bao, L. Yu, L.H. Ye, X.W. Zhang, L.G. Wang, Compact and sensitive Er³⁺/ Yb³⁺ co-doped YAG single crystal optical fiber thermometry based on up conversion luminescence, *Sensor. Actuator. A* 269 (2018) 182e187.
- [68] L. Yu, L.H. Ye, R.J. Bao, X.W. Zhang, L.G. Wang, Sensitivity-enhanced Tm³⁺/ Yb³⁺ co-doped YAG single crystal optical fiber thermometry based on upconversion emissions, *Optic, Commun. Now.* 410 (2018) 632e636.
- [69] BENAYAS, Antonio et al. Nd: YAG near-infrared luminescent nanothermometers. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 5, p. 687-694, 2015.
- [70] SANTOS, Emanuel P. et al. Towards accurate real-time luminescence thermometry: an automated machine learning approach. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 362, p. 114666, 2023.
- [71] LI, Yanyan et al. Energy transfer and the anti-thermal quenching behavior of Sr₈MgCe (PO₄)₇: Tb³⁺ for temperature sensing. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 252, p. 119548, 2021.
- [72] LI, Huimin et al. Exploring the luminescent thermometer and optical storage applications in negative thermal quenching phosphor of BaSc₂Ge₃O₁₀: Pr³⁺. **Ceramics International**, v. 49, n. 20, p. 32635-32641, 2023.

- [73] LIU, Simin et al. Abnormal thermal quenching and blue-shift of $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)$: inducing host defect by doping Mn^{2+} and Tb^{3+} . **Dyes and Pigments**, v. 165, p. 44-52, 2019.
- [74] ADACHI, Sadao. Investigation on anomalous thermal quenching of Mn^{4+} luminescence in A_2XF_6 : Mn^{4+} . **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 10, n. 7, p. 076007, 2021.
- [75] LI, Leipeng et al. Experimental insight into the thermal quenching of the Tb^{3+} ion's green photoluminescence in CaWO_4 host. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 58, n. 11, p. 110909, 2019.
- [76] CHEN, Yali et al. Zero-thermal-quenching and photoluminescence tuning with the assistance of carriers from defect cluster traps. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 40, p. 10687-10692, 2018.
- [77] JIAO, Mengmeng et al. The structures and luminescence properties of $\text{Sr}_4\text{Gd}_3\text{Na}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$: Ce^{3+} , Tb^{3+} green phosphors with zero-thermal quenching of Tb^{3+} for WLEDs. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 3, p. 667-674, 2020.
- [78] DRABIK, Joanna; LISIECKI, Radosław; MARCINIAK, Lukasz. Optimization of the thermometric performance of single band ratiometric luminescent thermometer based on Tb^{3+} luminescence by the enhancement of thermal quenching of GSA-excited luminescence in TZPN glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 858, p. 157690, 2021.
- [79] YOU, Fangtian et al. Thermoluminescence investigation of donor (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+}) acceptor (Eu^{3+} , Yb^{3+}) pairs in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, v. 85, n. 11, p. 115101, 2012.
- [80] X. Liu, S. Akerboom, M. de Jong, I. Mutikainen, S. Tanase, A. Meijerink, E. Bouwman, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 11323.
- [81] SHEN, Yang et al. Temperature sensing with fluorescence intensity ratio technique in epoxy-based nanocomposite filled with Er^{3+} -doped 7YSZ. **Composites science and technology**, v. 72, n. 9, p. 1008-1011, 2012.

[82] GÁLICO, D. A.; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. Nanothermometer based on intensity variation and emission lifetime of europium (III) benzoylacetate complex. **Journal of Luminescence**, v. 192, p. 224-230, 2017.

[83] GÁLICO, Diogo Alves; MAZALI, Ítalo Odone; SIGOLI, Fernando Aparecido. A highly sensitive luminescent ratiometric thermometer based on europium (iii) and terbium (iii) benzoylacetate complexes chemically bonded to ethyldiphenylphosphine oxide functionalized polydimethylsiloxane. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 23, p. 18541-18549, 2018.

[84] SU, Ke et al. High thermal stability pyroxene type CaScAlSiO_6 : $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ceramics with excellent cryogenic optical thermometry performance. **Ceramics International**, v. 48, n. 4, p. 4675-4685, 2022.

[85] HAN, Le et al. Dual-emissive Eu^{3+} , Tb^{3+} co-doped $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ phosphor for optical thermometry application. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 153, p. 110032, 2021.

[86] F.F. Hu, Z.M. Zhao, F.F. Chi, X.T. Wei, M. Yin, Structural characterization and temperature-dependent luminescence of $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ glass ceramics, *J. Rare Earths* 35 (2017) 536–541.

[87] Y.H. Han, C.B. Tian, Q.H. Li, S.W. Du, Highly chemical and thermally stable luminescent $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ MOF materials for broad-range pH and temperature sensors, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 8065–8070.

[88] K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Chameleon luminophore for sensing temperatures: control of metal- to-metal and energy back transfer in lanthanide coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 6413–6416.

- [89] A.M. Kaczmarek, Eu³⁺/Tb³⁺ and Dy³⁺+POM@MOFs and 2D coordination polymers based on pyridine-2,6-dicarboxylic acid for ratiometric optical temperature sensing, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 5916–5925.
- [90] C. D. S. Brites, K. Fiaczyk, J. F. C. B. Ramalho, M. Sojka, L. D. Carlos, E. Zych, *Adv. Opt. Mater.* 2018, 6, 1701318.
- [91] M. G. Lahoud, R. C. G. Frem, D. A. Galico, G. Bannach, M. M. Nolasco, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, *J. Lumin.* 2016, 170, 357.
- [92] RODRIGUES, E. M. et al. One pot synthesis and systematic study of the photophysical and magnetic properties and thermal sensing of α and β -phase NaLnF₄ and β -phase core@shell nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 16, p. 13393-13405, 2018.
- [93] N. N. Dong, M. Pedroni, F. Piccinelli, G. Conti, A. Sbarbati, J. E. Ramírez-Hernández, L. M. Maestro, M. C. Iglesias de la Cruz, F. Sanz-Rodríguez, A. Juarranz, F. Chen, F. Vetrone, J. A. Capobianco, J. G. Solé, M. Bettinelli, D. Jaque, A. Speghini, *ACS Nano* 2011, 5, 8665.
- [94] X. Wang, J. Zheng, Y. Xuan, X. Yan, *Opt. Express* 2013, 21, 21596.
- [95] S. S. Zhou, G. C. Jiang, X. T. Wei, C. K. Duan, Y. H. Chen, M. Yin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014, 14, 3739.
- [96] W. Liu, L. J. Liu, Y. L. Wang, L. H. Chen, J. A. McLeod, L. J. Yang, J. Zhao, Z. Y. Liu, D. W. Juan, Z. F. Chai, T. E. Albrecht-Schmitt, G. K. Liu, S. Wang, *Chem. - Eur. J.* 2016, 22, 11170.
- [97] Kolesnikov, I.E.; Mamonova, D.V.; Kurochkin, M.A.; Medvedev, V.A.; Kolesnikov, E.Y. Effect of doping concentration on dual-mode LaVO₄:Eu³⁺ luminescence thermometers. *Ceram. Int.* 2023, 49, 20699–20705.

- [98] TREJGIS, K. et al. Impact of host composition and dopant ion concentration on the thermometric properties of a Eu^{3+} activated fluoride-based single-band ratiometric luminescent thermometer. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 898, p. 162839, 2022.
- [99] Jahanbazi, F.; Wang, Y.; Dorman, J.A.; Mao, Y. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{:Pr}^{3+}$ nanoparticles for luminescence thermometry based on a single parameter over a wide temperature range of 620 K. *J. Alloys Compd.* 2022, 911, 165013.
- [100] Periša, J.; Ristić, Z.; Piotrowski, W.; Antić, Ž.; Marciniak, M.; Dramićanin, M.D. All near-infrared multiparametric luminescence thermometry using Er^{3+} , Yb^{3+} -doped YAG nanoparticles. *RSC Adv.* 2021, 11, 15933–15942.
- [101] Shang, Y.; Han, Q.; Hao, S.; Chen, T.; Zhu, Y.; Wang, Z.; Yang, C. Dual-mode upconversion nanoprobe enables broad-range thermometry from cryogenic to room temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 42455–42461.
- [102] Drabik, J.; Cichy, B.; Marciniak, L. New Type of Nanocrystalline Luminescent Thermometers Based on $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ and $\text{Ti}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) Luminescence Intensity Ratio. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 26, 14928–14936.
- [103] Drabik, J.; Marciniak, L. The influence of Eu^{3+} concentration on the spectroscopic properties of YAG:Ti, Eu^{3+} nanocrystalline luminescent thermometer. *J. Lumin.* 2019, 208, 213–217.
- [104] Elzbieciak, K.; Marciniak, L. The Impact of Cr^{3+} Doping on Temperature Sensitivity Modulation in Cr^{3+} Doped and Cr^{3+} , Nd^{3+} Co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, and $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Nanothermometers. *Front. Chem.* 2018, 6, 424.
- [105] Elzbieciak-Piecka, K.; Suta, M.; Marciniak, L. Structurally induced tuning of the relative sensitivity of $\text{LaScO}_3\text{:Cr}^{3+}$ luminescent thermometers by co-doping lanthanide ions. *Chem. Eng. J.* 2021, 421, 129757.

- [106] Kniec, K.; Ledwa, K.; Marciniak, L. Enhancing the Relative Sensitivity of V⁵⁺, V⁴⁺ and V³⁺ Based Luminescent Thermometer by the Optimization of the Stoichiometry of Y₃Al₅xGa_xO₁₂ Nanocrystals. *Nanomaterials* 2019, 9, 1375.
- [107] Matuszewska, C.; Elzbieciak-Piecka, K.; Marciniak, L. Transition Metal Ion-Based Nanocrystalline Luminescent Thermometry in SrTiO₃:Ni²⁺,Er³⁺ Nanocrystals Operating in the Second Optical Window of Biological Tissues. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 30, 18646–18653.
- [108] LOJPUR, Vesna et al. Y₂O₃: Yb, Tm and Y₂O₃: Yb, Ho powders for low-temperature thermometry based on up-conversion fluorescence. **Ceramics international**, v. 39, n. 2, p. 1129-1134, 2013.
- [109] K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves, G.A. Kourouklis, Lattice dynamical properties of the rare earth aluminum garnets (RE₃Al₅O₁₂), *Phys. Status Solidi* 233 (2002) 134–150.
- [110] K. Papagelis, J. Arvanitidis, S. Ves, G.A. Kourouklis, Pressure evolution of the phonon modes and force constants of Tb₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂, *Phys. Status Solidi* 235 (2003) 348–353.
- [111] K. Papagelis, G. Kanellis, J. Arvanitidis, G.A. Kourouklis, S. Ves, Phonon in rare earth aluminum garnets and their relation to lattice vibration of AlO₄, *Phys. Status Solidi* 215 (1999) 193–198.
- [112] S. Kostić, Z.Ž. Lazarević, V. Radojević, A. Milutinović, M. Romčević, N.Ž. Romčević, A. Valčić, Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals, *Mater. Res. Bull* 63 (2015) 80–87.
- [113] V. Monteseguro, P. Rodríguez-Hernández, H.M. Ortiz, V. Venkatramu, F.J. Manjón, C.K. Jayasankar, V. Lavín, A. Muñoz, Structural, elastic and vibrational properties of nanocrystalline lutetium gallium garnet under high pressure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (14) (2015) 9454–9464.

- [114] DEWO, Wioletta et al. Raman spectroscopy of Ce³⁺ doped Lu₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown onto Y₃Al₅O₁₂ substrate. **Optical Materials: X**, v. 3, p. 100029, 2019.
- [115] D. Chiriu, P.C. Ricci, C.M. Carbonaro, A. Anedda, M. Aburish-Hmidat, A. Grosu, P.G. Lorrai, E. Fortin, Vibrational properties of mixed (Y₃Al₅O₁₂)_x-(Y₃Sc₂Ga₃O₁₂)_{1-x} crystals, J. Appl. Phys 100 (2006) 033101.
- [116] Y.F. Chen, P.K. Lim, S.J. Lim, Y.J. Yang, L.J. Hu, H.P. Chiang, W.S. Tse, Raman scattering investigation of Yb :YAG crystals grown by the Czochralski method, J. Raman Spectrosc 34 (2003) 882–885.
- [117] KALINICHEV, Alexey A. et al. Boltzmann-type cryogenic ratiometric thermometry based on Nd ³⁺-doped LuVO₄ phosphors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 11, n. 36, p. 12234-12242, 2023.
- [118] Jiang G, Wei X, Zhou S, Chen Y, Duan C and Yin M 2014 Neodymium doped lanthanum oxysulfide as optical temperature sensors J. Lumin. 152 156–9
- [119] I. E. Kolesnikov, A. A. Kalinichev, M. A. Kurochkin, E. V. Golyeva, E. Y. Kolesnikov, A. V. Kurochkin, E. Lahderanta, M. D. Mikhailov, Sci. Rep. 2017, 7, 18002.
- [120] Low-temperature optical thermometer based on the luminescence of the double perovskite Ba₂MgWO₆: Nd³⁺
- [121] Ł. Marciniak, K. Prorok, L. Frances-Soriano, J. Perez-Prieto, A. Bednarkiewicz, Nanoscale 2016, 8, 5037.
- [122] Elzbieciak, K.; Bednarkiewicz, A.; Marciniak, L. Temperature sensitivity modulation through crystal field engineering in Ga³⁺ co-doped Gd₃Al₅ xGa_xO₁₂:Cr³⁺, Nd³⁺ nanothermometers. Sens. Actuators B Chem. 2018, 269, 96–102.

[123] Elzbieciak-Piecka, K.; Matuszewska, C.; Marciniak, L. Step by step designing of sensitive luminescent nanothermometers based on Cr³⁺, Nd³⁺ co-doped La₃ xLuxAl₅yGaO₁₂ nanocrystals. *New J. Chem.* 2019, 43, 12614–12622.

[124] Highly-sensitive lifetime optical thermometers based on Nd³⁺, Yb³⁺: YF₃ phosphors

Outras referências:

[125] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin 1994.

[126] J. Mooney, P. Kambhampati, *J Phys Chem Lett* 2013, 4, 3316.

[127] A. H. Khalid, K. Kontis, *Sensors* 2008, 8, 5673

[128] S. Collins, G. Baxter, S. Wade, T. Sun, K. Grattan, Z. Zhang, et al., Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: theoretical analysis and experimental validation, *J. Appl. Phys.* 84 (9) (1998) 4649e4654.

[129] LI, Guifang et al. Photoluminescence properties of YAG: Tb nano-powders under vacuum ultraviolet excitation. **Journal of alloys and compounds**, v. 485, n. 1-2, p. 561-564, 2009.

[130] Blasse, G. and A. Bril, A New Phosphor for Flying-Spot Cathode-Ray Tubes for Color Television: Yellow-Emitting Y₃Al₅O₁₂-Ce³⁺. *Applied Physics Letters*, 1967. 11(2): p. 53-55.

[131] Autrata, R., et al., A single crystal of YAG-new fast scintillator in SEM. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1978. 11(7): p. 707.

[132] Sekino, T. and Y. Sogabe, Progress in the YAG Crystal Growth Technique for Solid State Lasers. *The Review of Laser Engineering*, 1993. 21(8): p. 827-831.

[133] Zych, E. and C. Brecher, Temperature dependence of host-associated luminescence from YAG transparent ceramic material. *Journal of Luminescence*, 2000. 90(3–4): p. 89-99.

- [134] H. S. Peng, H. W. Song, B. J. Chen, J. W. Wang, S. Z. Lu, X. G. Kong, J. H. Zhang, J. Chem. Phys. 2003, 118, 3277.
- [135] A. R. Zanatta, D. Scoca, F. Alvarez, Sci. Rep. 2017, 7, 14113.
- [136] Y. J. Cui, W. F. Zou, R. J. Song, J. C. Yu, W. Q. Zhang, Y. Yang, G. D. Qian, Chem. Commun. 2014, 50, 719.
- [137] Jaque D and Jacinto C 2016 Luminescent nanoprobe for thermal bio-sensing: towards controlled photo-thermal therapies J. Lumin. 169 394–9
- [138] Shen Y and Bray K L 1998 Effect of pressure and temperature on 4f–4f luminescence properties of Sm²⁺ ions in M FCl crystals (M = Ba, Sr, and Ca) Phys. Rev. B 58 11944–58
- [139] Cavalli E, Boutinaud P, Mahiou R, Bettinelli M and Dorenbos P 2010 Luminescence dynamics in Tb³⁺-doped CaWO₄ and CaMoO₄ crystals Inorg. Chem. 49 4916–21
- [140] KOFOD, Nicolaj; NIELSEN, Lea Gundorff; SØRENSEN, Thomas Just. Temperature Dependence of Fundamental Photophysical Properties of [Eu (MeOH-d 4) 9] ³⁺ Solvates and [Eu· DOTA (MeOH-d 4)][–] Complexes. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, n. 38, p. 8347-8357, 2021.
- [141] HURRELL, J. P. et al. Optical phonons of yttrium aluminum garnet. **Physical Review**, v. 173, n. 3, p. 851, 1968.
- [142] Blasse G 1966 On the Eu³⁺ Fluorescence of mixed metal oxides. IV. The photoluminescent efficiency of Eu³⁺-activated oxides J. Chem. Phys. 45 2356–60

8. Apêndices

8.1. Fotoluminescência

8.1.1. Espectros em energia

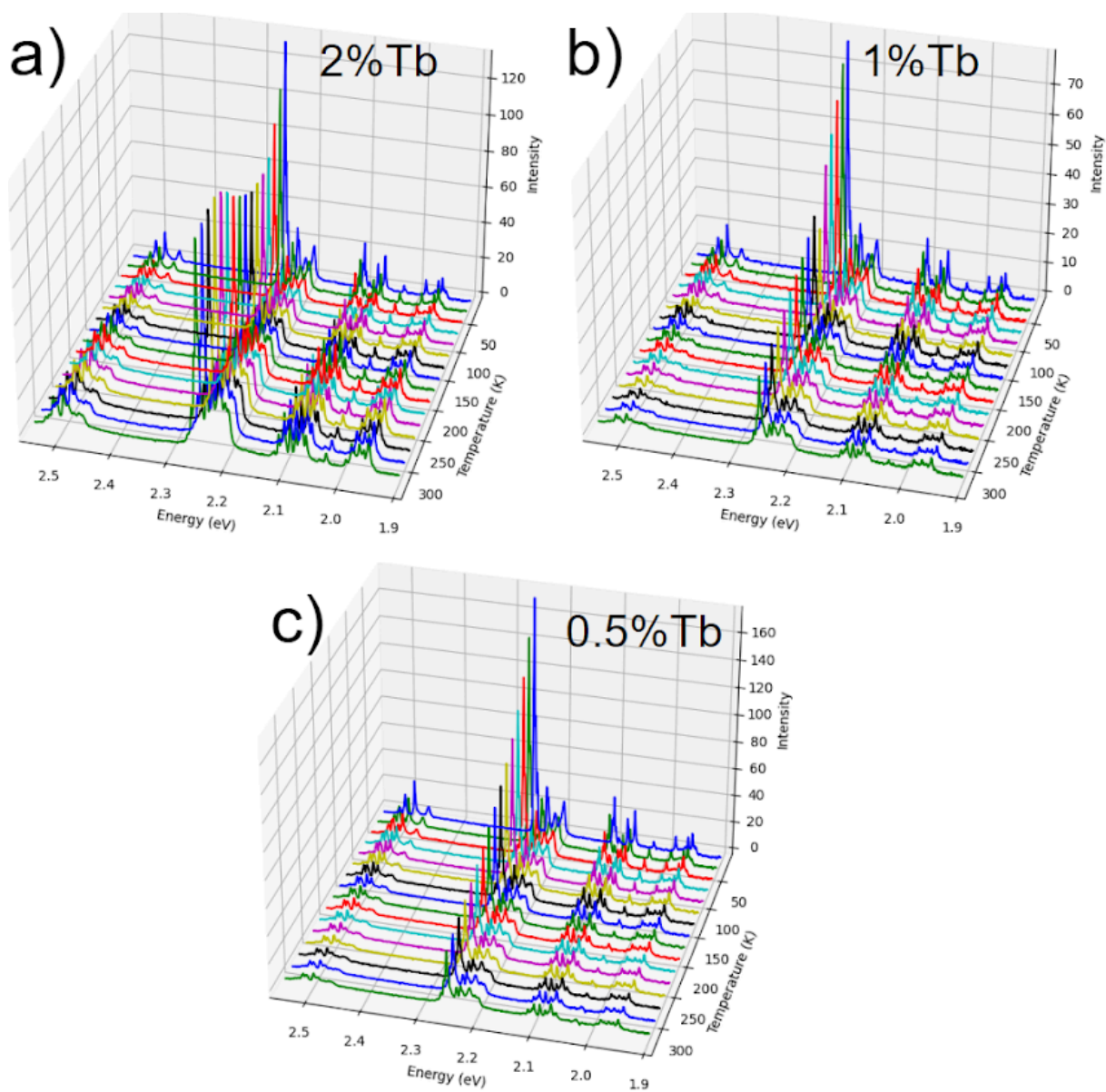


Figura 8.1.1: Espectro de emissão, em energia, do YAG:Tb em várias temperaturas.

a) 2% Tb; b) 1% ; C) 0.5% .

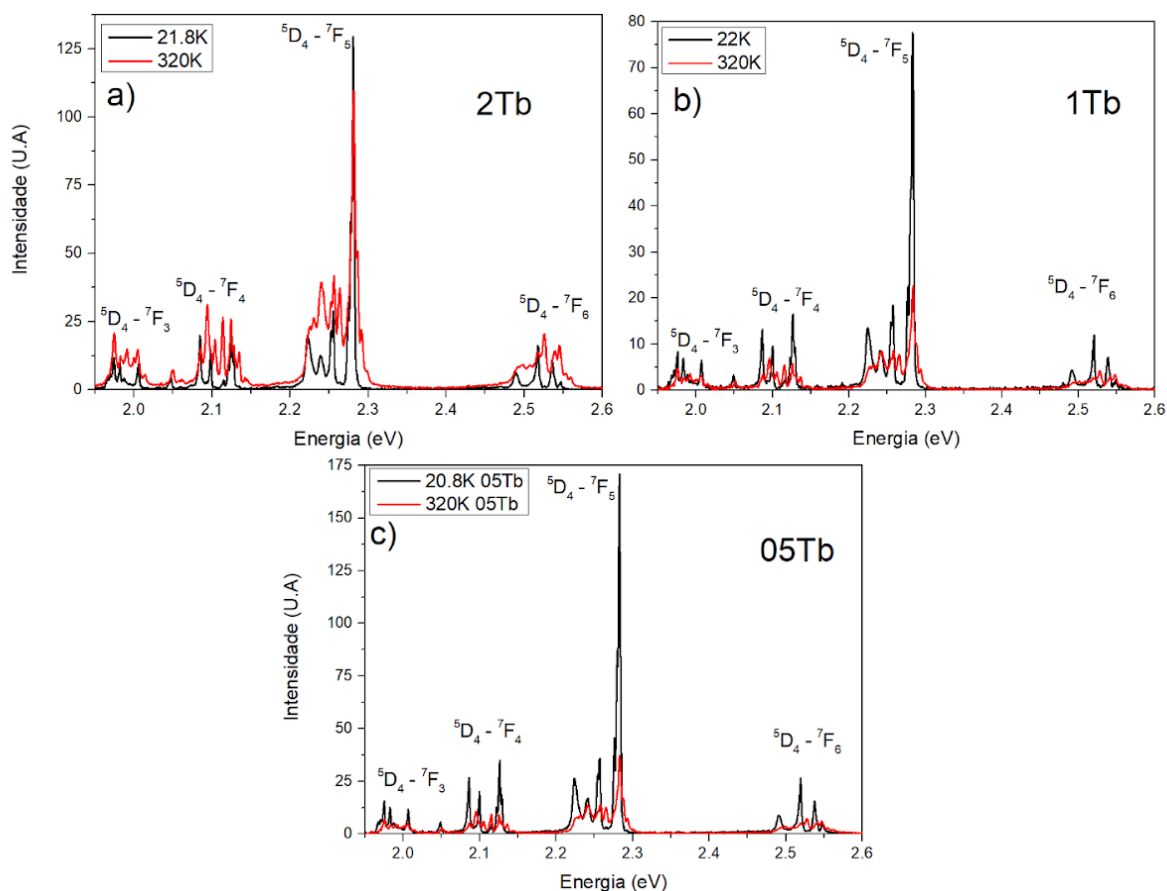


Figura 8.1.2: Espectros de emissão, em energia, do YAG:Tb de diferentes concentrações. a) 2% Tb; b) 1% Tb; c) 0.5% Tb

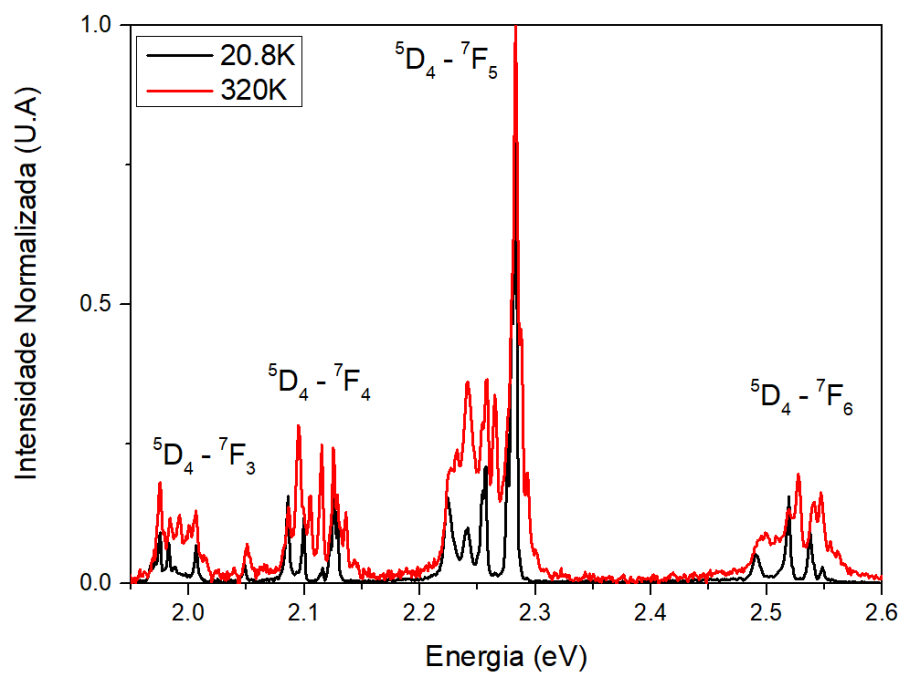


Figura 8.1.3: Espectros de emissão normalizados, em energia, normalizados pelo pico.

8.1.2. Evolução das áreas de emissão de cada transição eletrônica

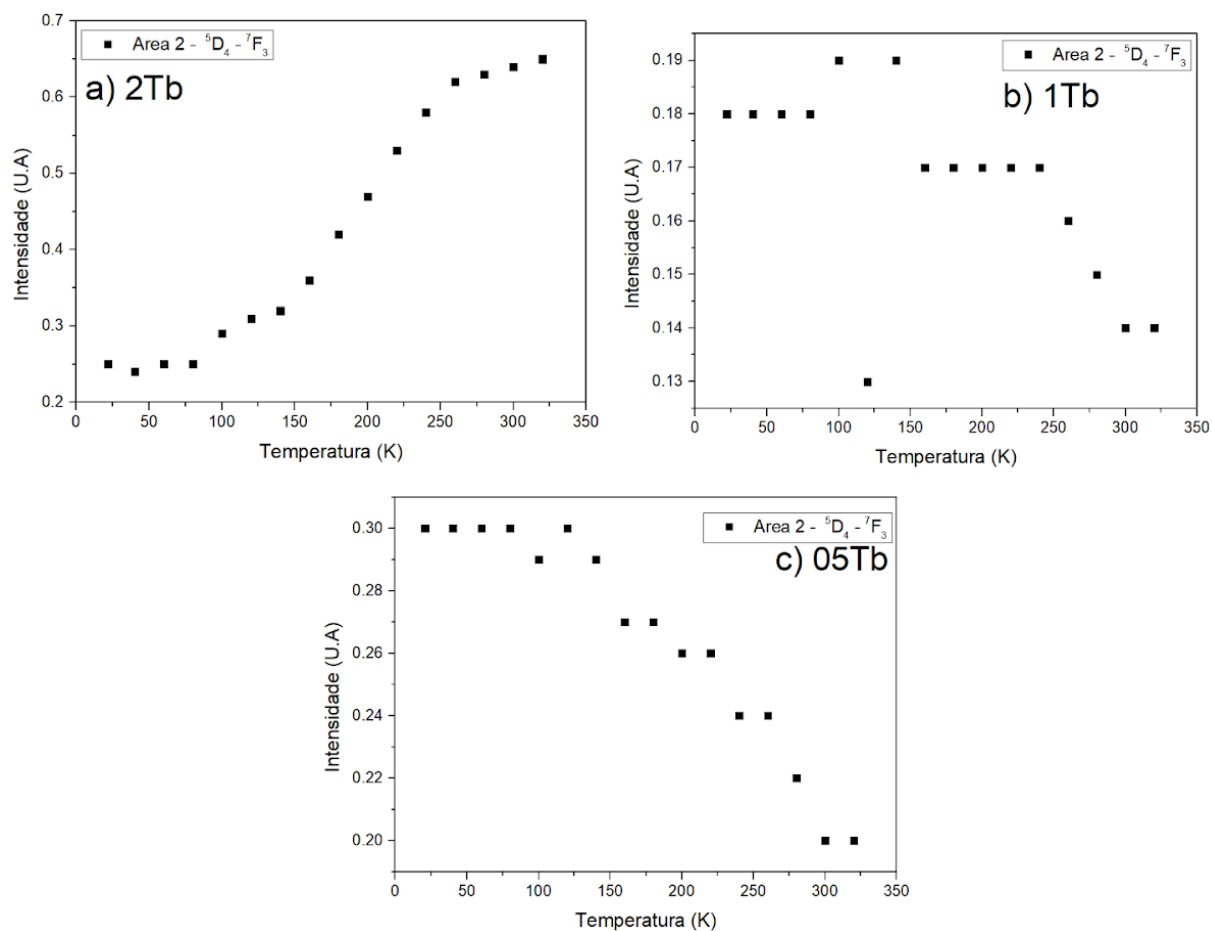


Figura 8.1.4: Evolução da área total de emissão da transição $5D_4 - 7F_3$ em função da temperatura

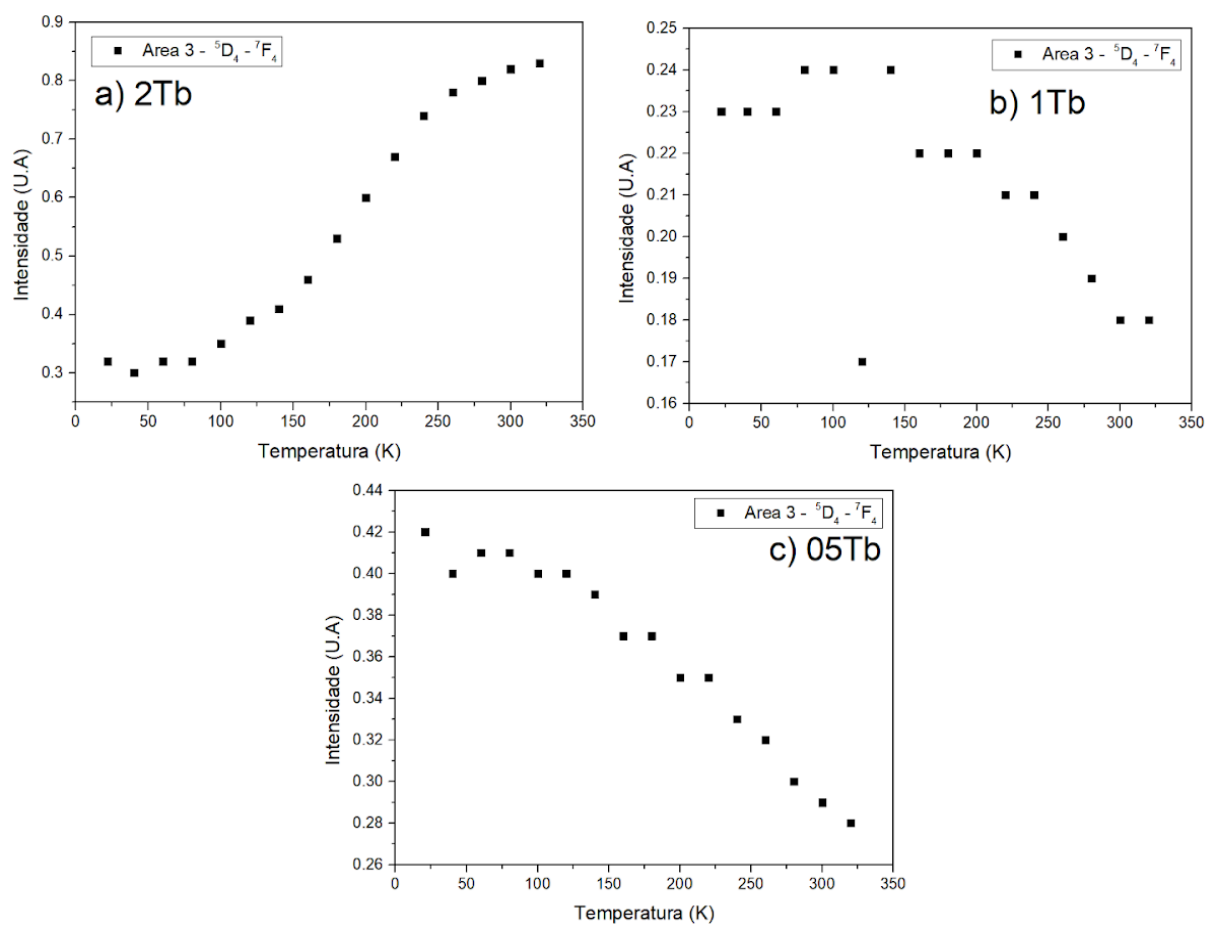


Figura 8.1.5: Evolução da área total de emissão da transição ${}^5D_4 - {}^7F_4$ em função da temperatura

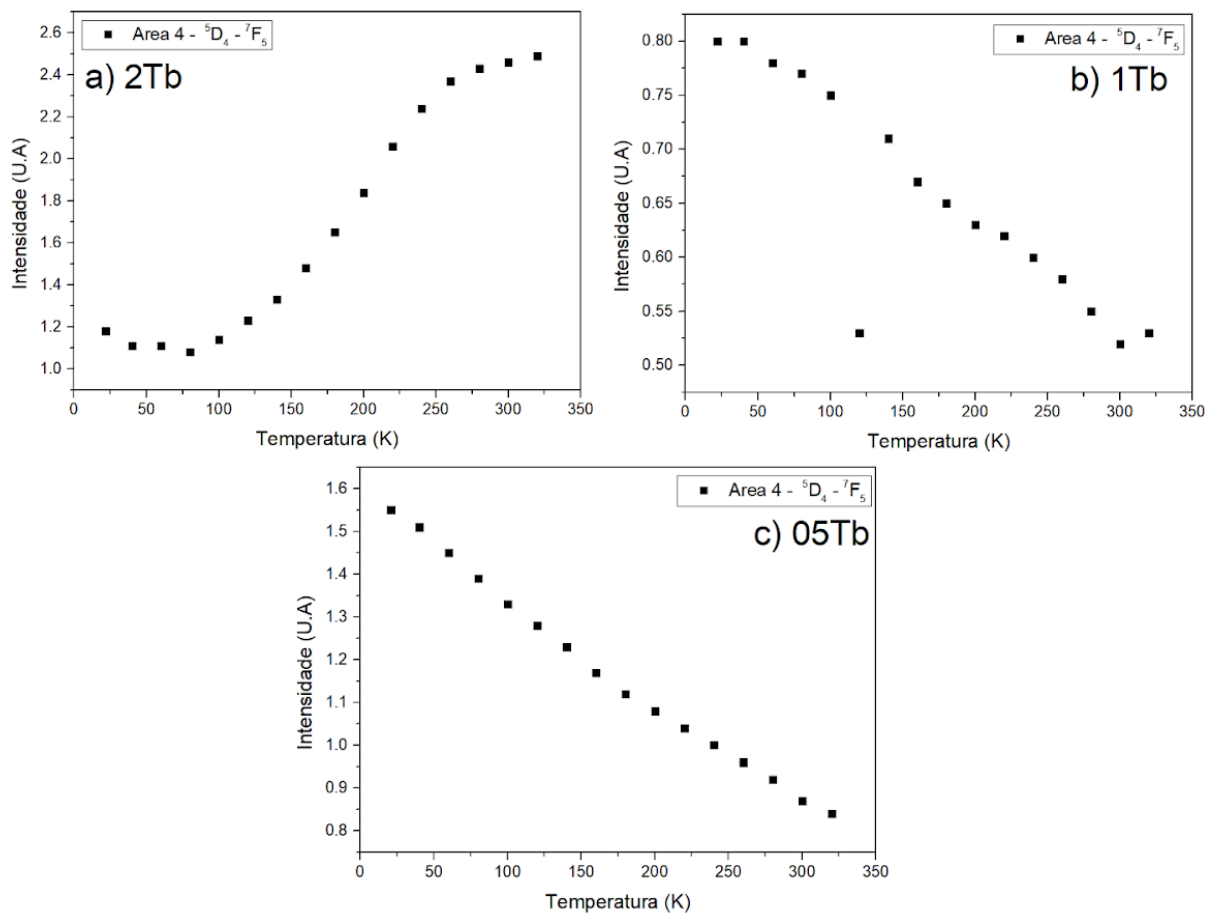


Figura 8.1.6: Evolução da área total de emissão da transição $5D_4 - 7F_5$ em função da temperatura

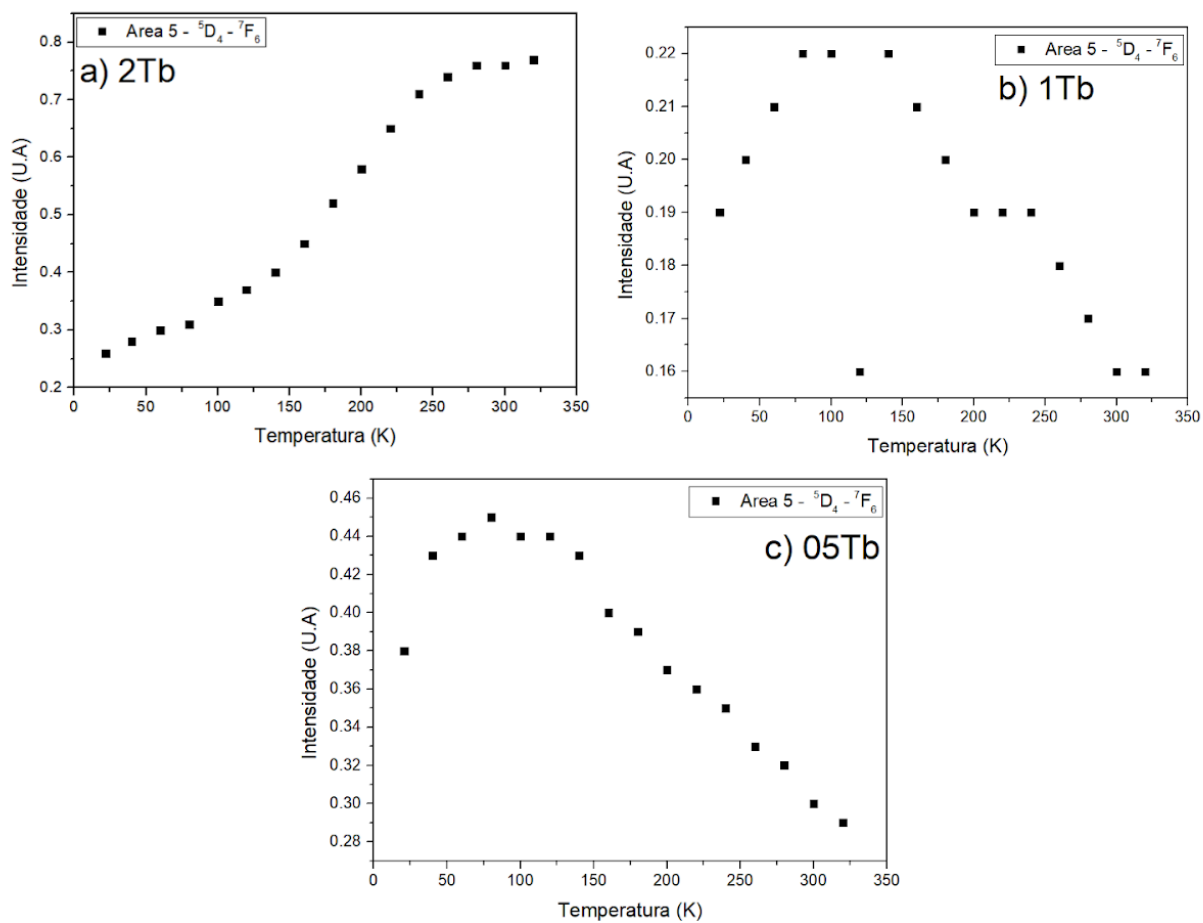


Figura 8.1.7: Evolução da área total de emissão da transição $5D_4 - 7F_6$ em função da temperatura

8.2. Evolução dos espectros de emissão (normalizados pelo pico máximo) com a temperatura

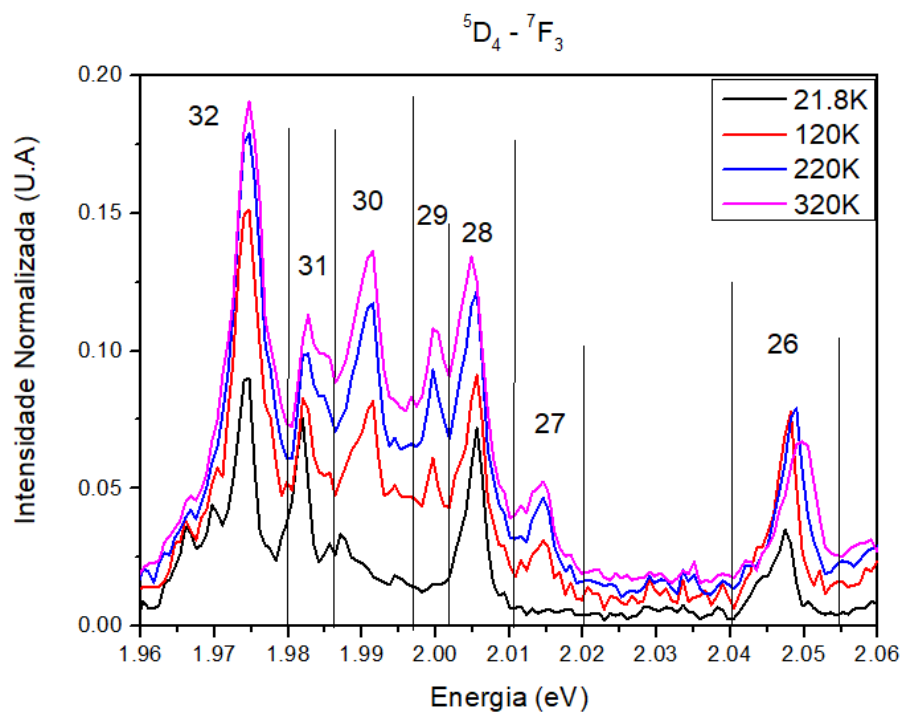


Figura 8.2.1: Evolução do espectro de emissão em função da temperatura na transição ${}^5D_4 - {}^7F_3$ e identificação dos parâmetros analisados nessa transição.

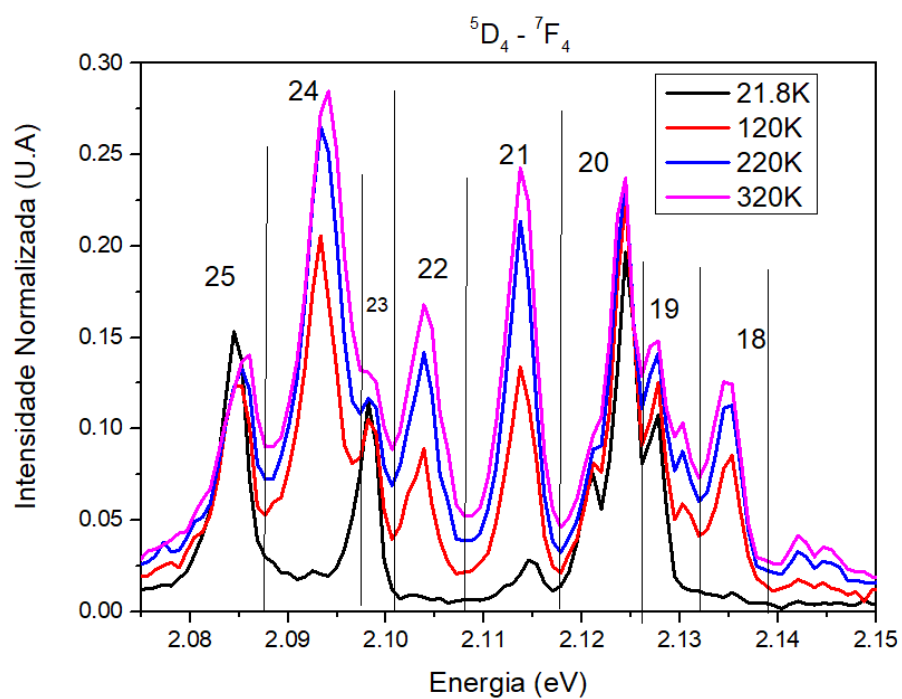


Figura 8.2.2: Evolução do espectro de emissão em função da temperatura na transição ${}^5D_4 - {}^7F_4$ e identificação dos parâmetros analisados nessa transição.

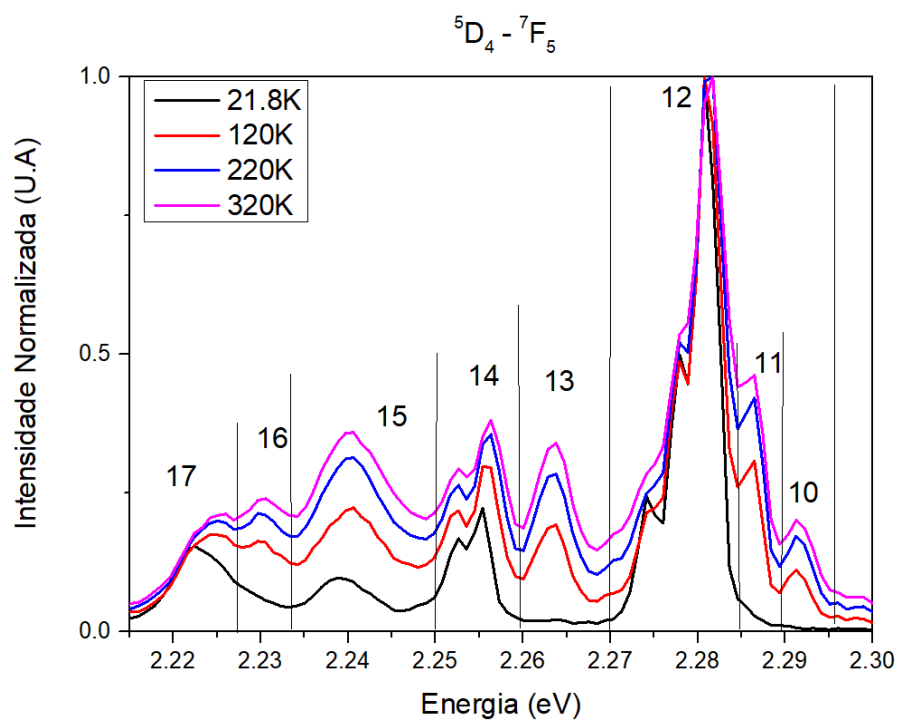


Figura 8.2.3: Evolução do espectro de emissão em função da temperatura na transição ${}^5D_4 - {}^7F_5$ e identificação dos parâmetros analisados nessa transição.

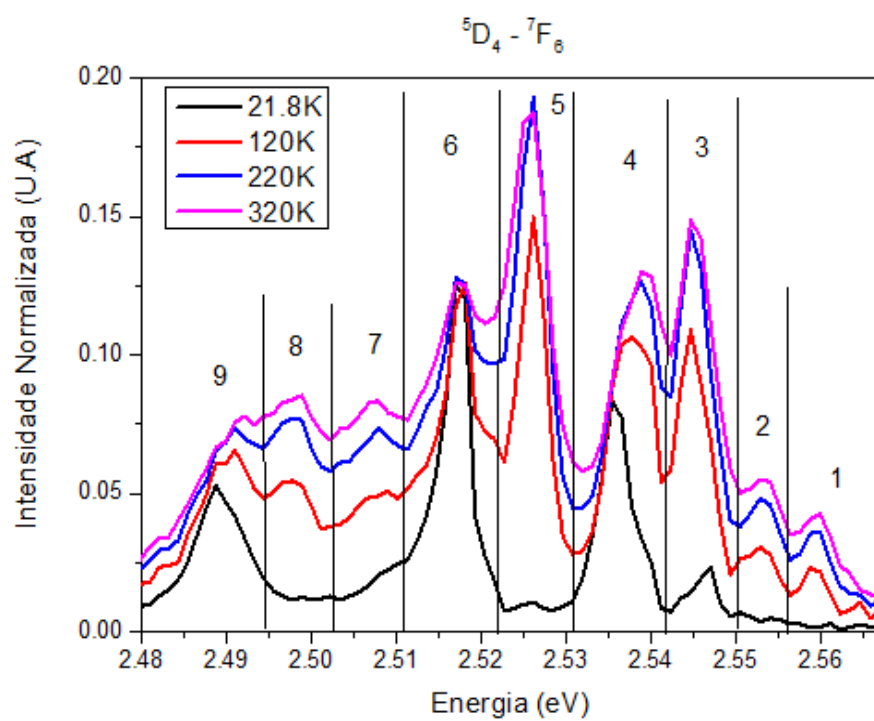


Figura 8.2.4: Evolução do espectro de emissão em função da temperatura na transição ${}^5D_4 - {}^7F_6$ e identificação dos parâmetros analisados nessa transição.

8.3. Gráficos da razão entre os picos e sensibilidade relativa, relacionados ao pico 12

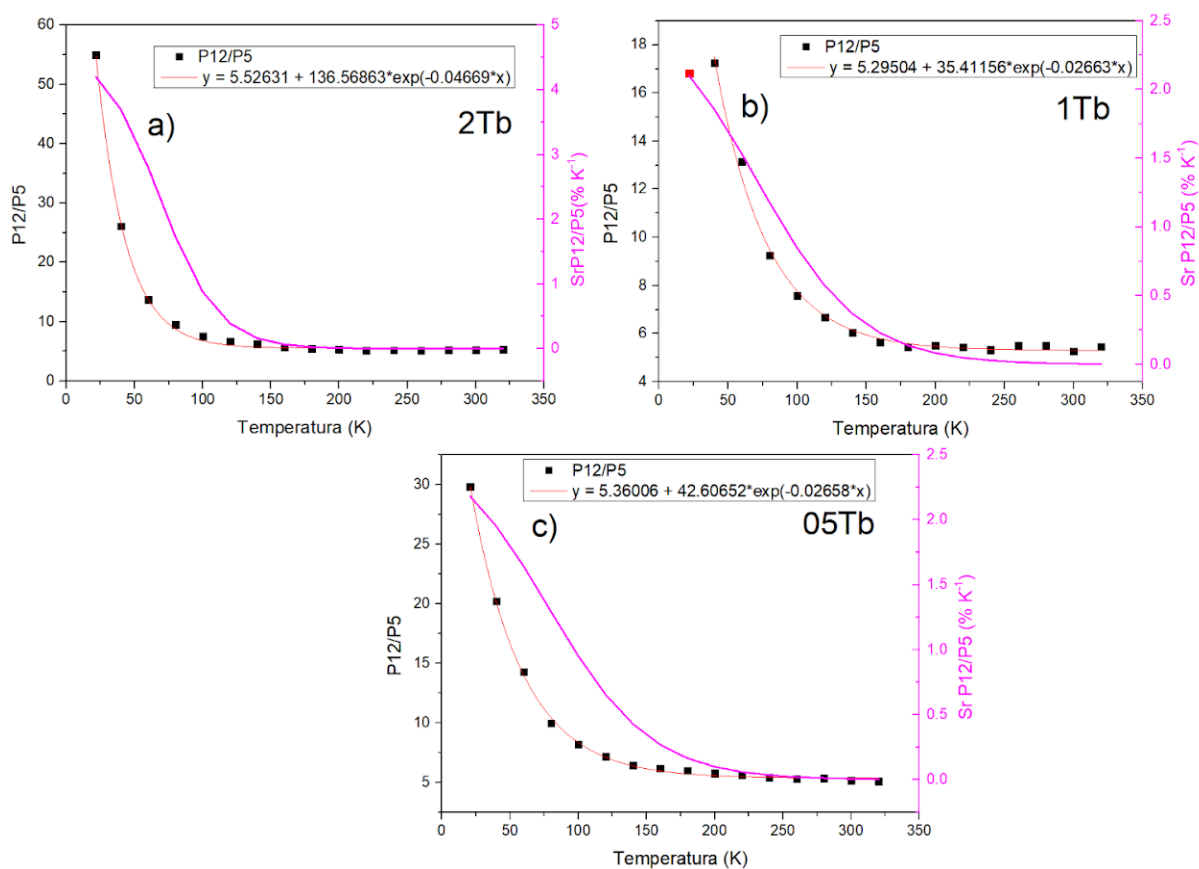


Figura 8.3.1: Razão entre os picos 12 e 5 e sua respectiva sensibilidade relativa

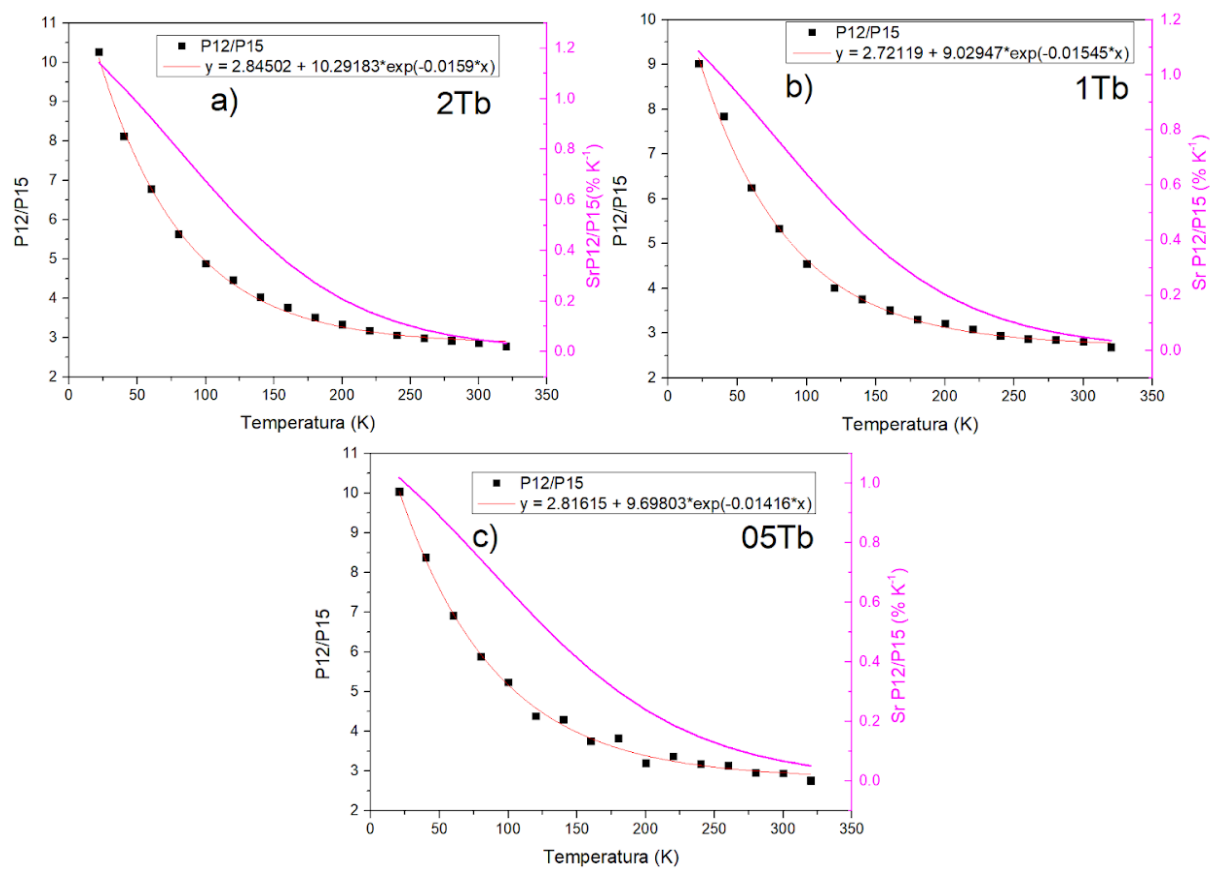


Figura 8.3.2: Razão entre os picos 12 e 15 e sua respectiva sensibilidade relativa

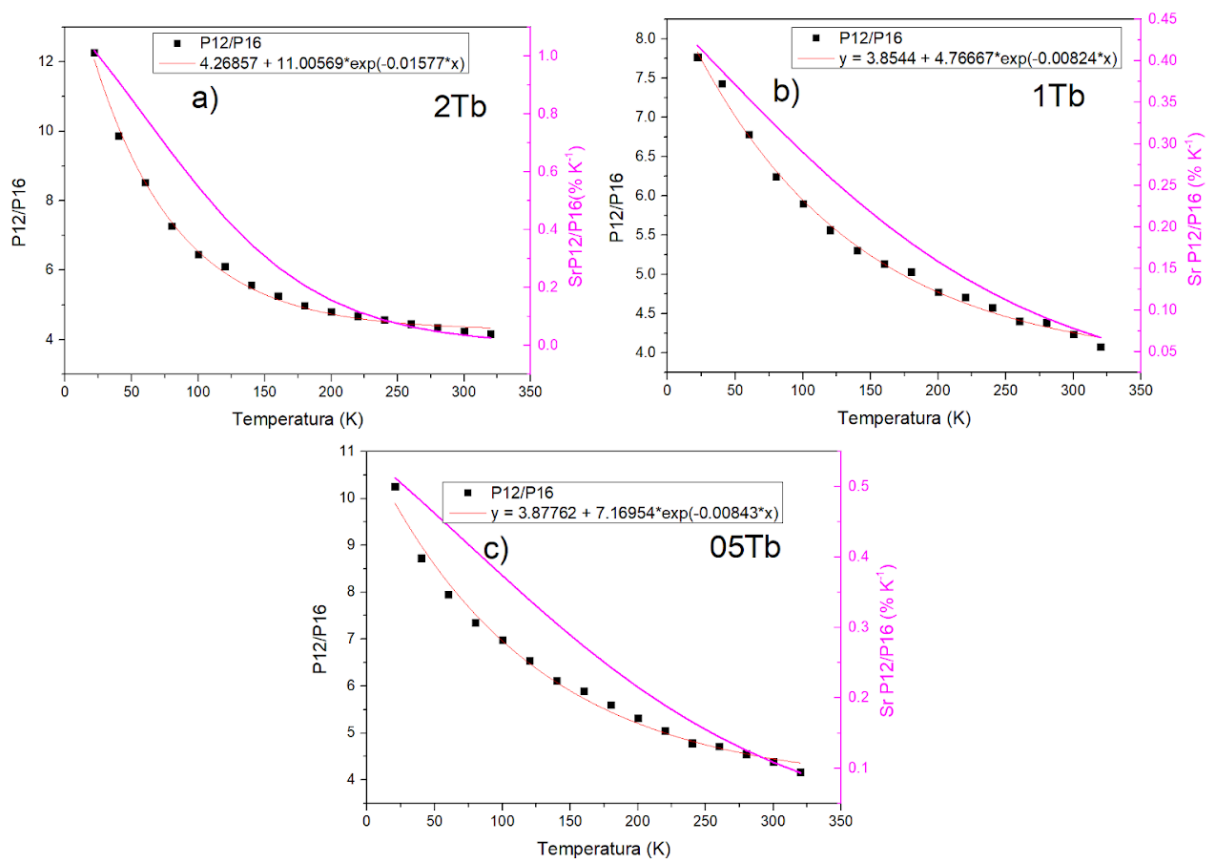


Figura 8.3.3: Razão entre os picos 12 e 16 e sua respectiva sensibilidade relativa

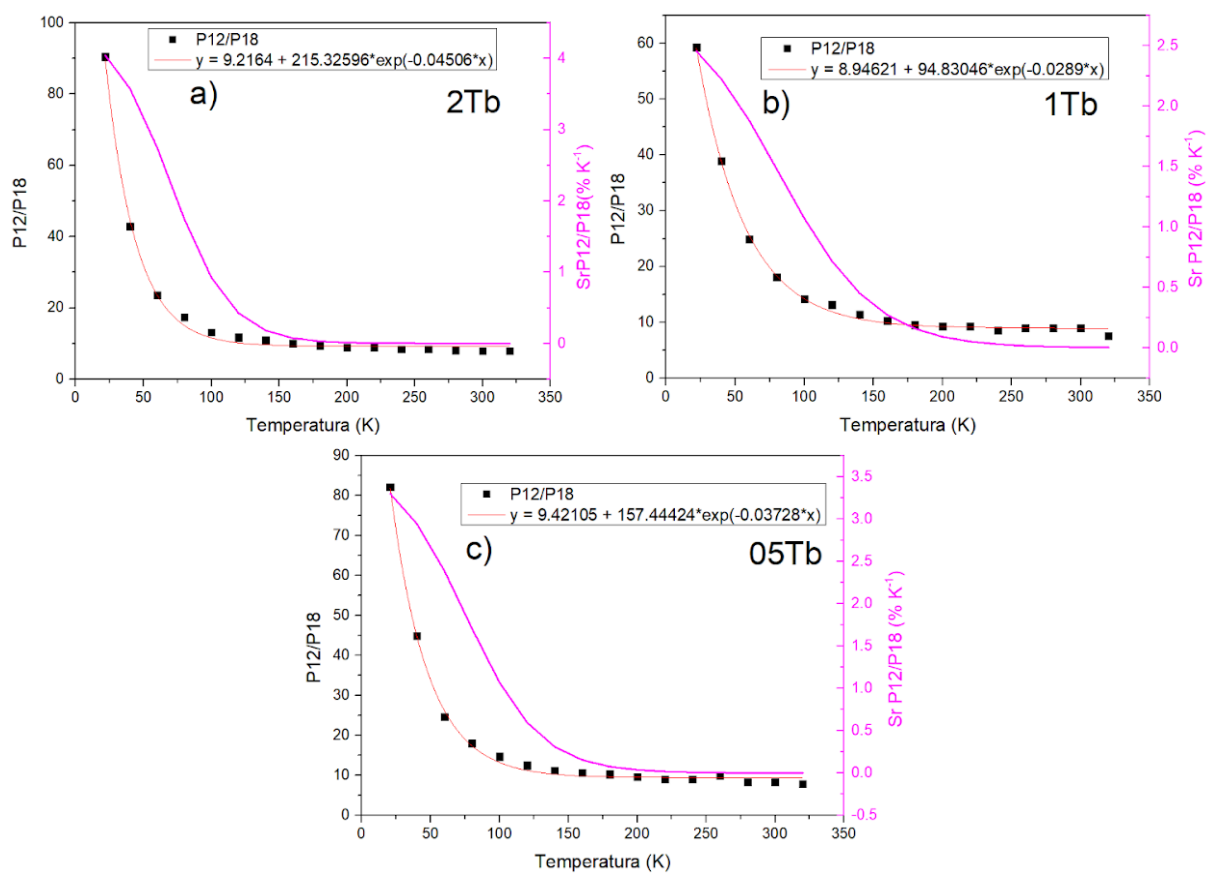


Figura 8.3.4: Razão entre os picos 12 e 18 e sua respectiva sensibilidade relativa

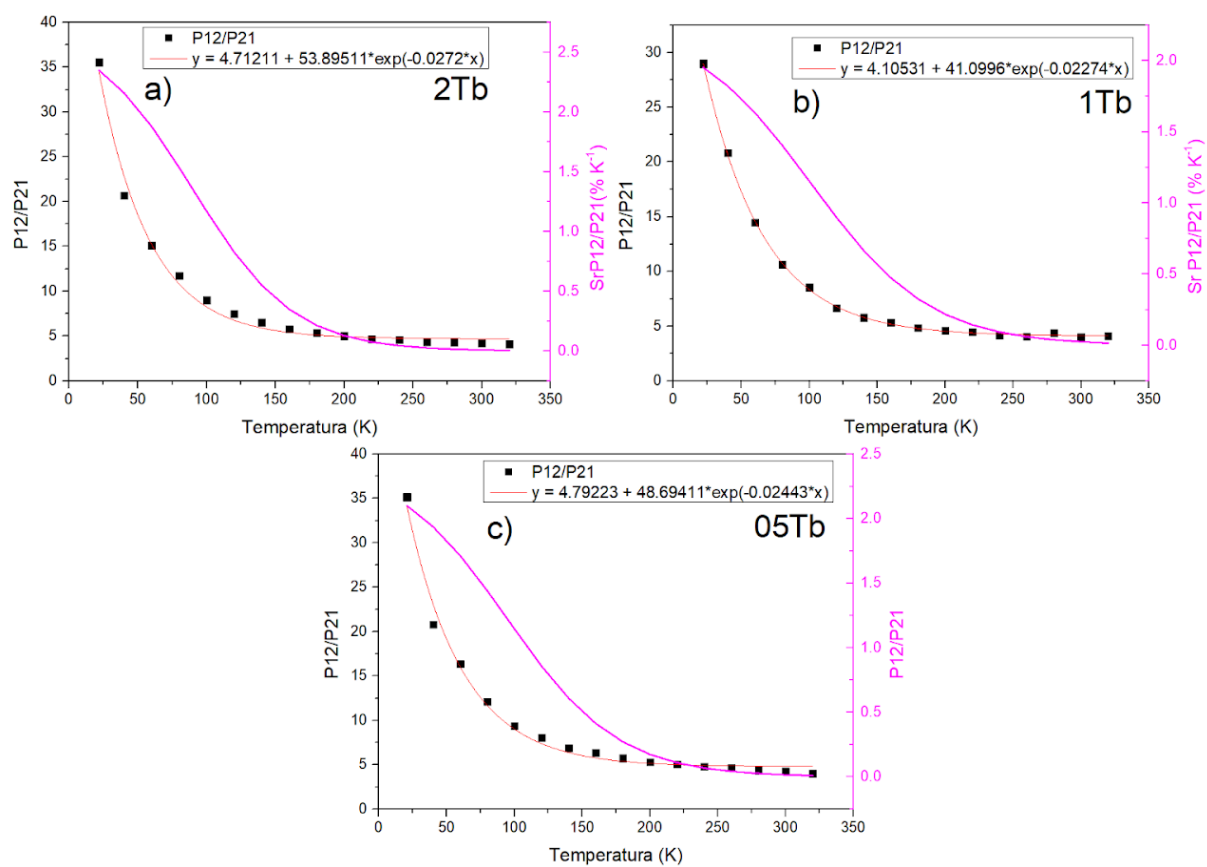


Figura 8.3.5 : Razão entre os picos 12 e 21 e sua respectiva sensibilidade relativa

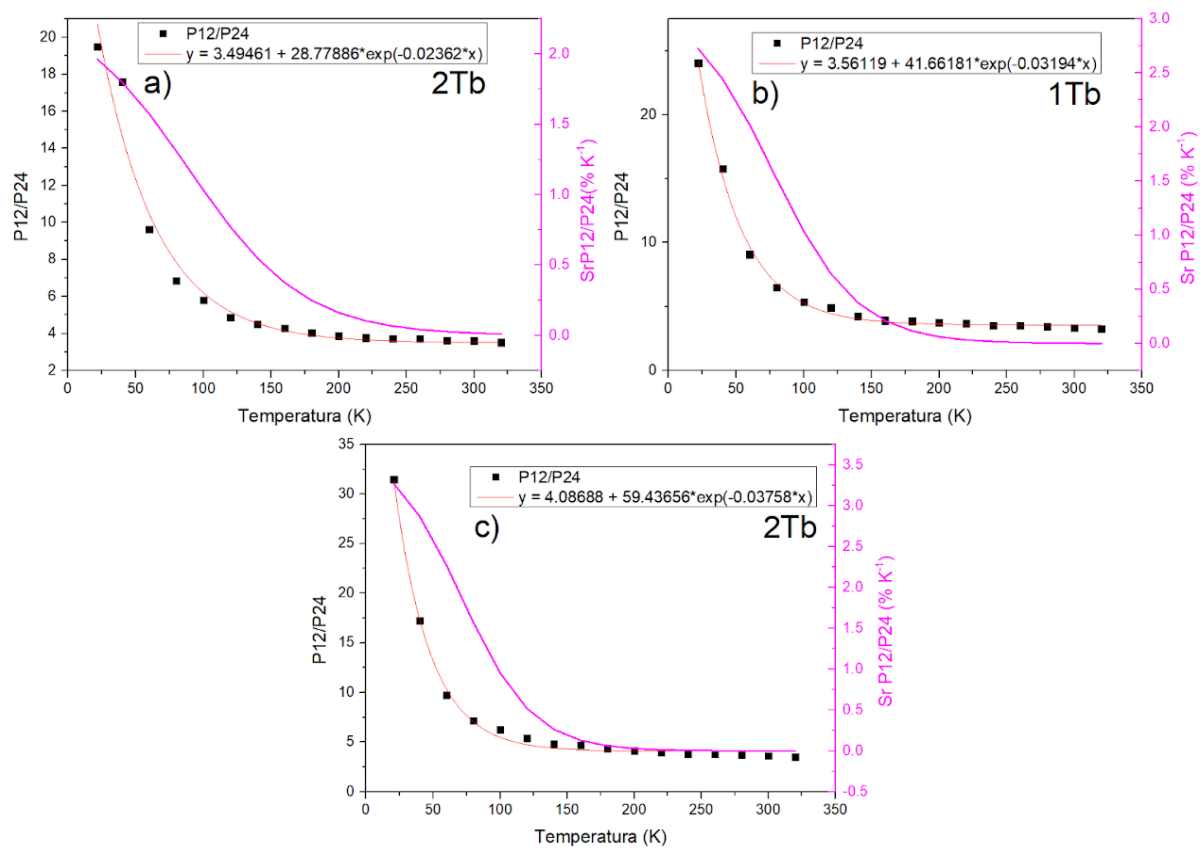


Figura 8.3.6 : Razão entre os picos 12 e 24 e sua respectiva sensibilidade relativa

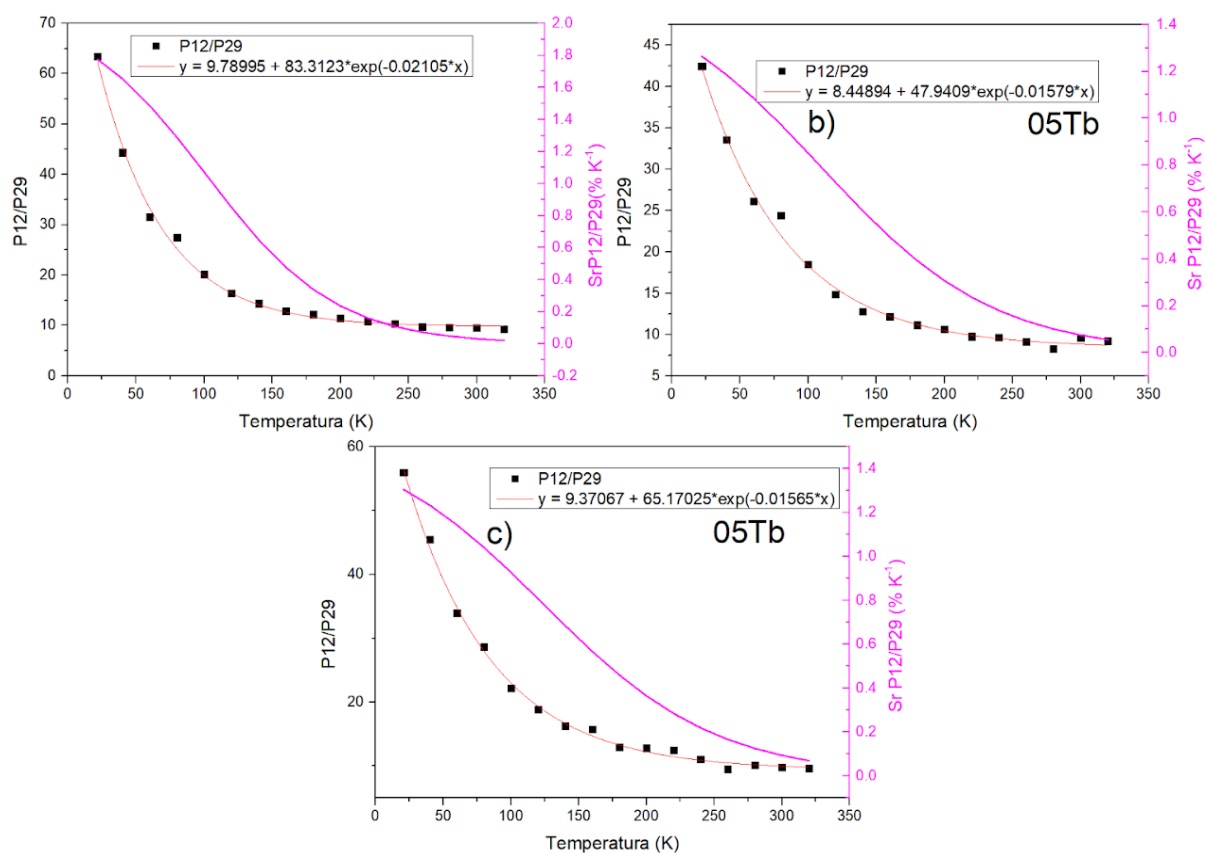


Figura 8.3.7 : Razão entre os picos 12 e 29 e sua respectiva sensibilidade relativa

8.4. Parâmetros termométricos e sensibilidades relativas do neodímio

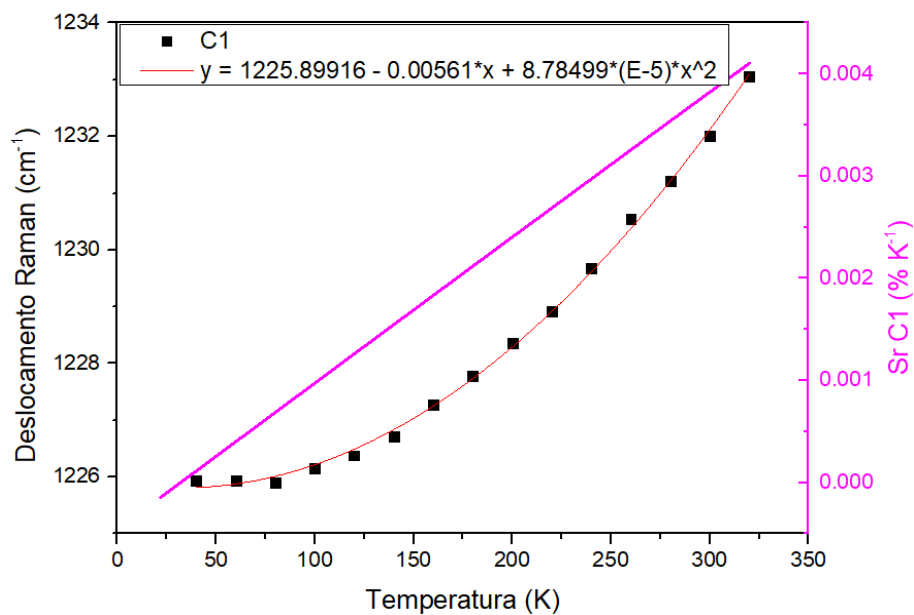


Figura 8.4.1: Deslocamento do pico 1 (C1) em função da temperatura e a respectiva sensibilidade relativa

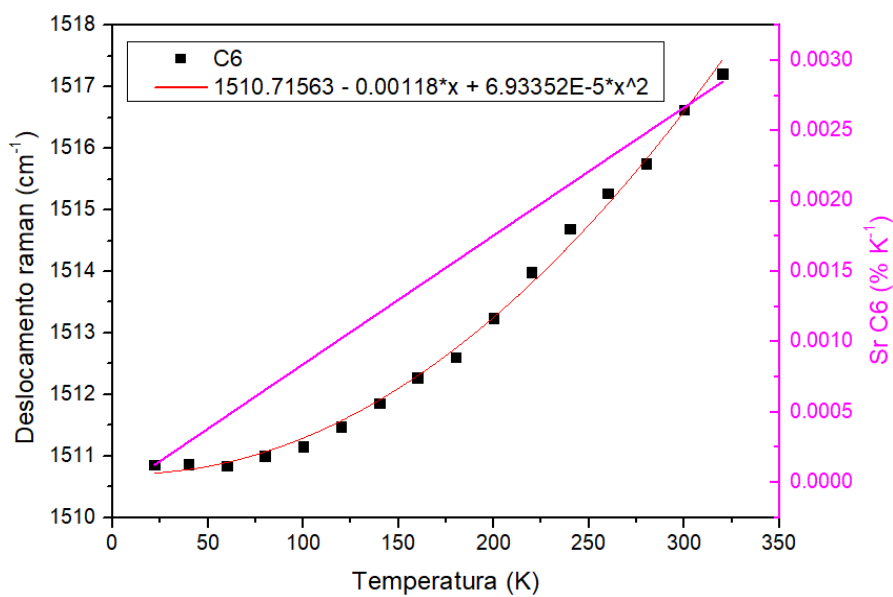


Figura 8.4.2: Deslocamento do pico 6(C6) em função da temperatura

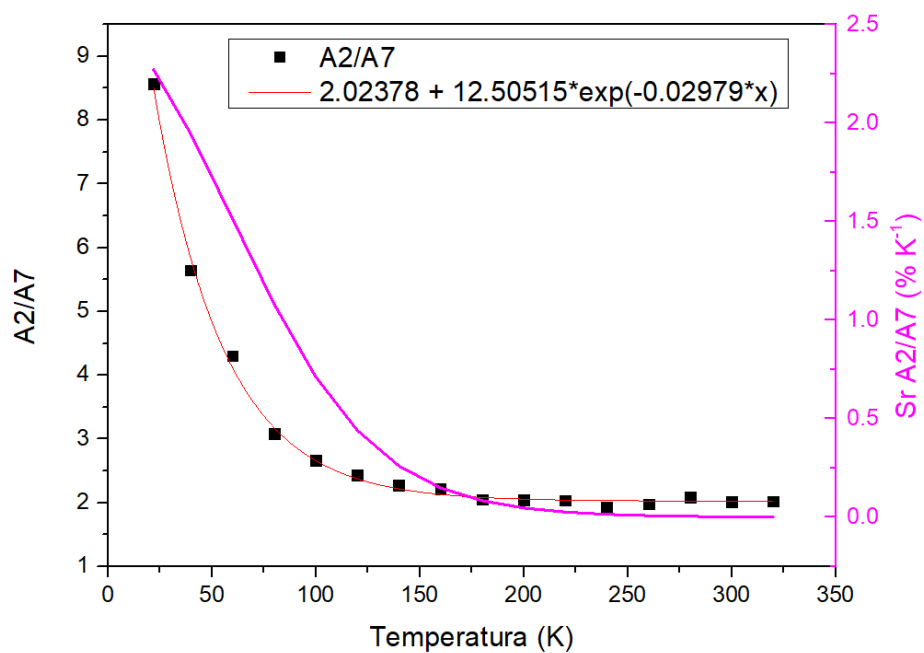


Figura 8.4.3: Razão entre a área 2 e a área 7

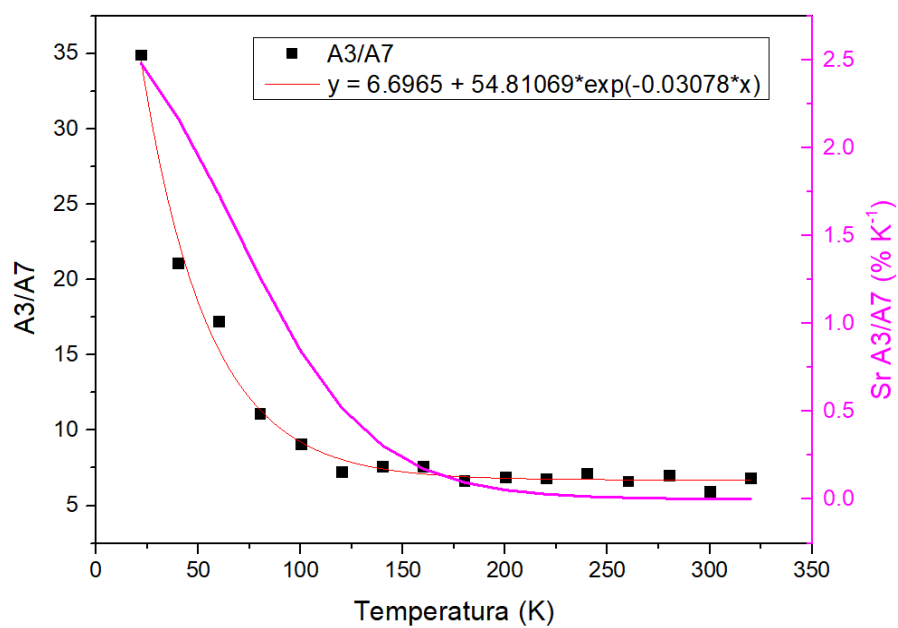


Figura 8.4.4: Razão entre a área 3 e a área 7

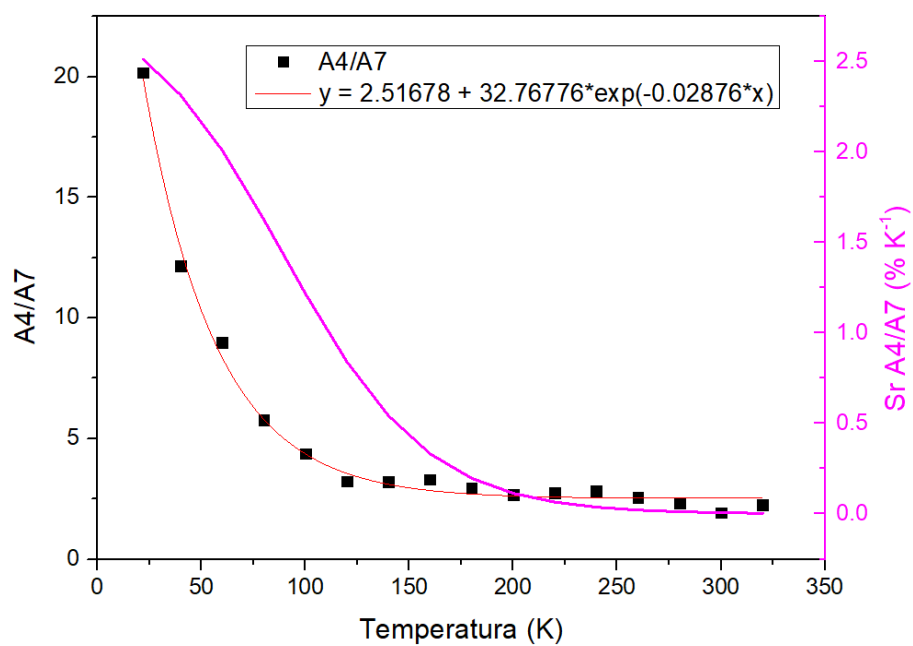


Figura 8.4.5: Razão entre a área 4 e a área 7

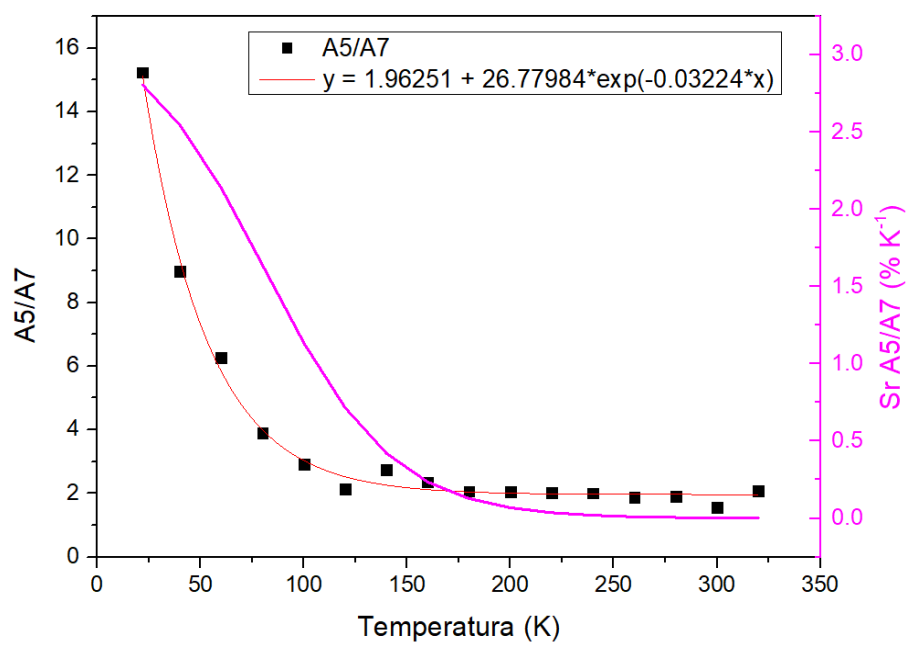


Figura 8.4.6: Razão entre a área 5 e a área 7

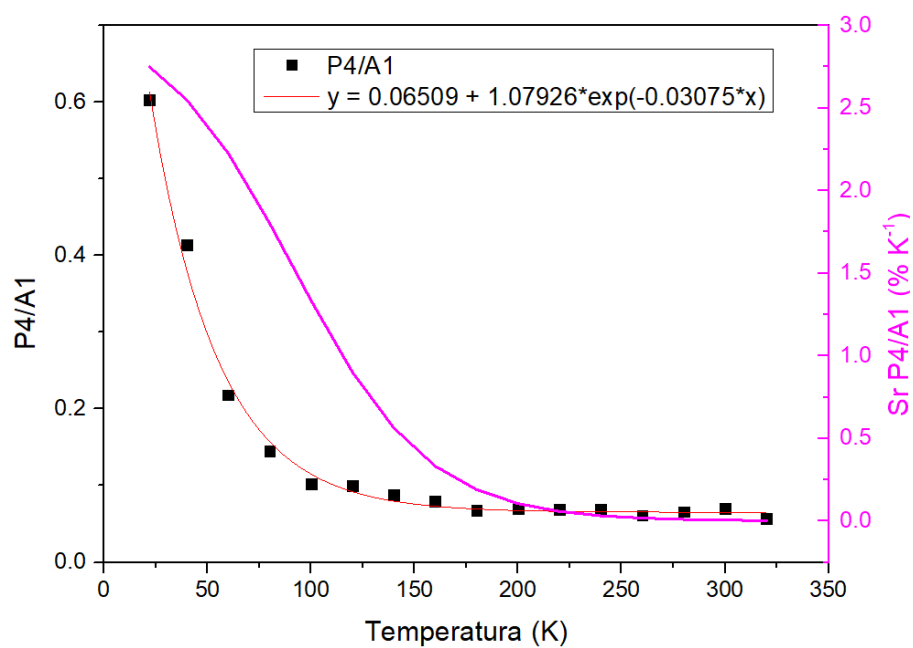


Figura 8.4.7: Razão entre o pico 4 e a área 1

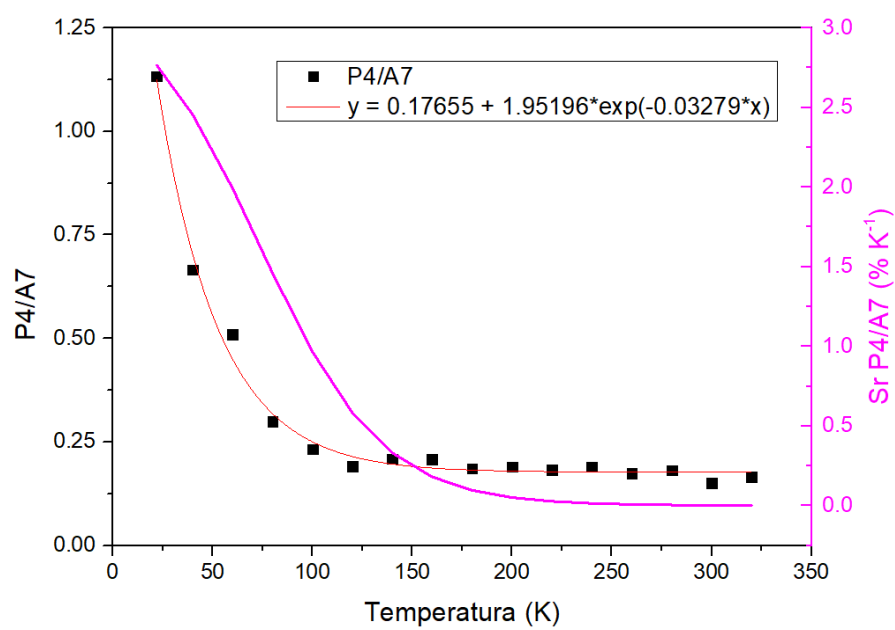


Figura 8.4.8: Razão entre o pico 4 e a área 7

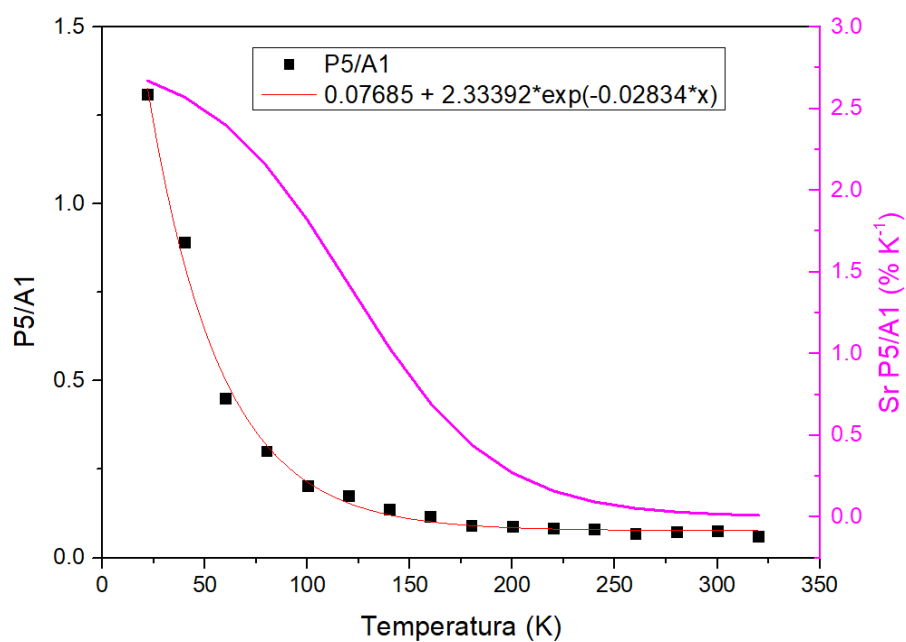


Figura 8.4.9: Razão entre o pico 5 e a área 1

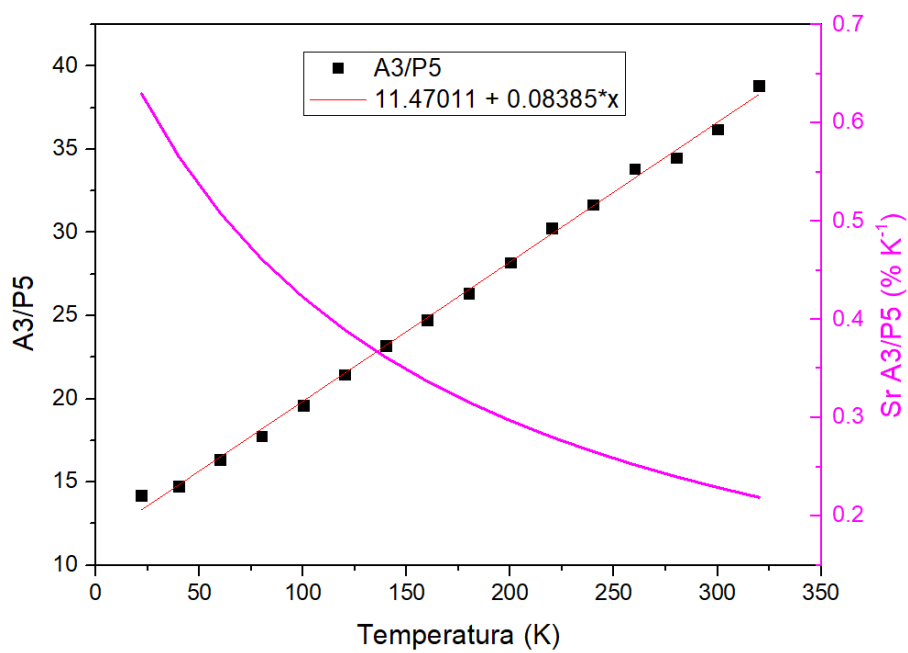


Figura 8.4.10: Razão entre a área 3 e o pico 5.

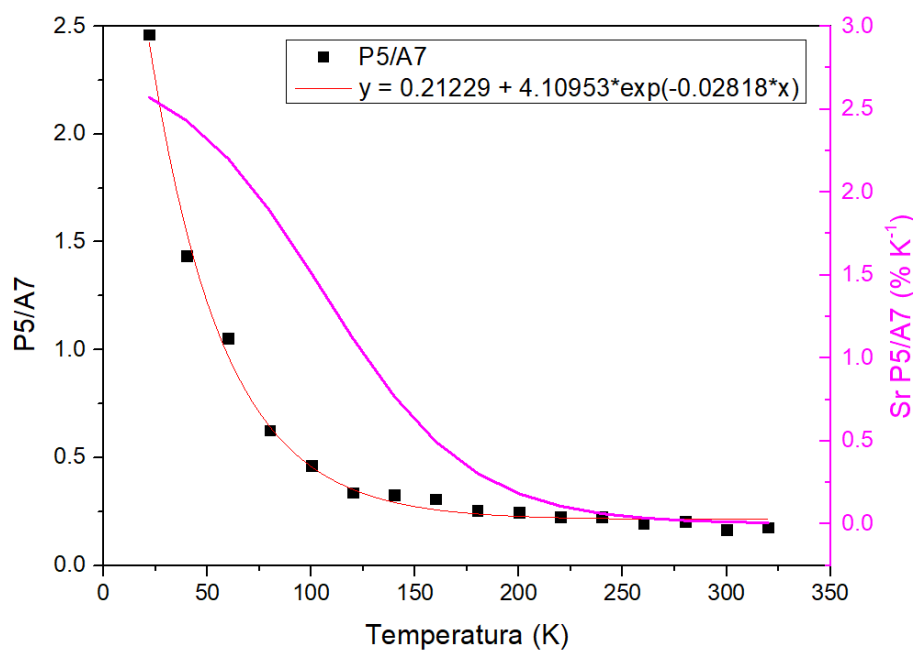


Figura 8.4.11: Razão entre o pico 5 e a área 7.

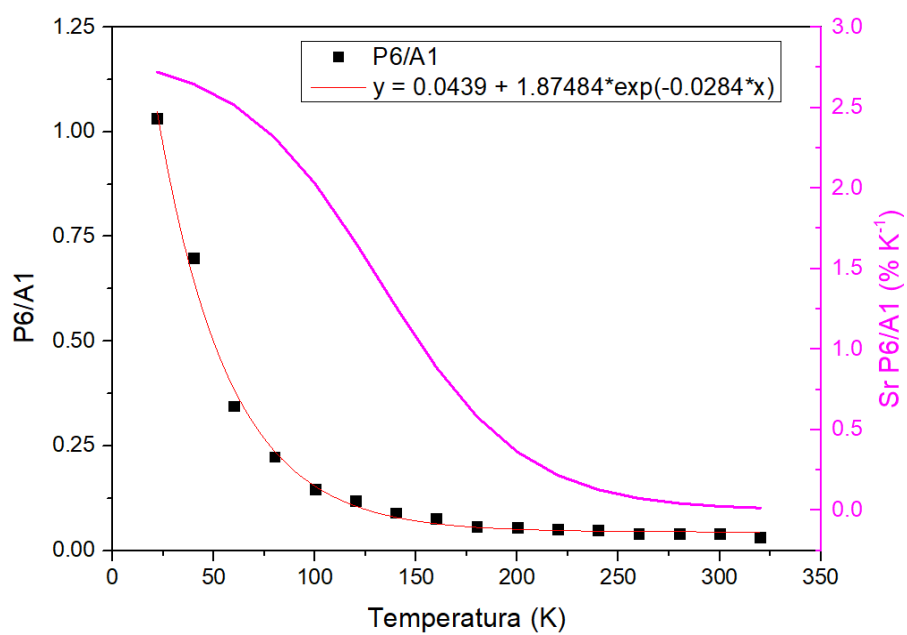


Figura 8.4.12: Razão entre o pico 6 e a área 1

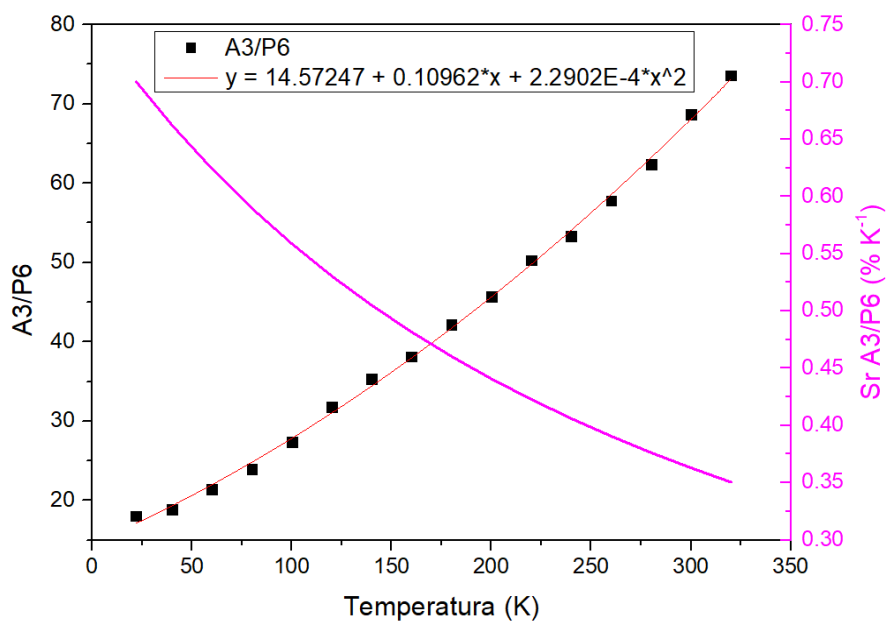


Figura 8.4.13: Razão entre a área 3 e o pico 6

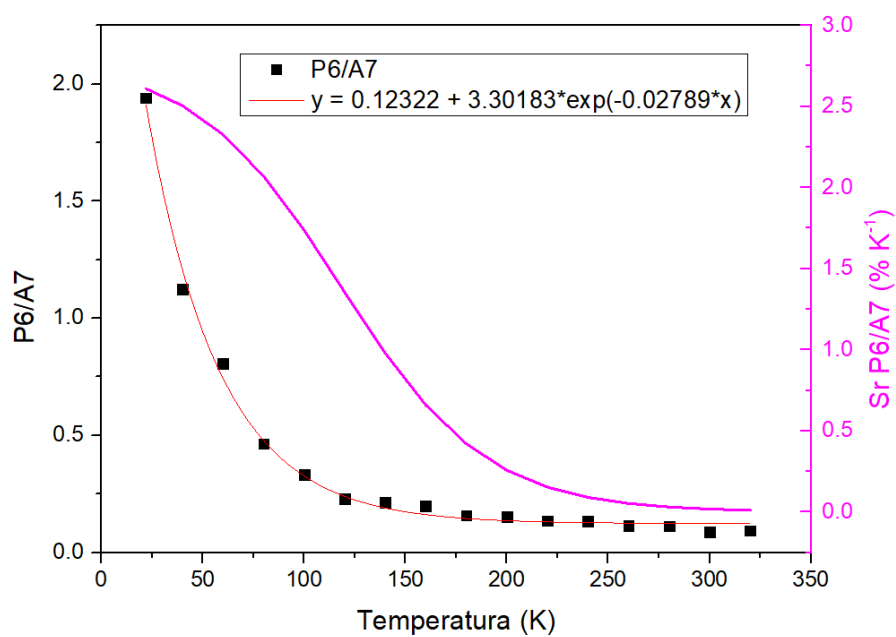


Figura 8.4.14: Razão entre o pico 6 e a área 7

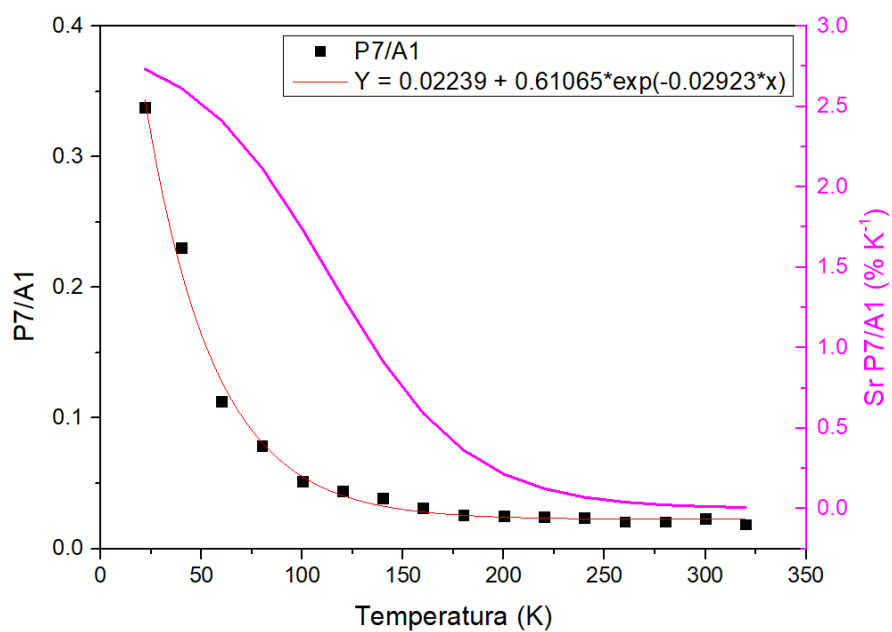


Figura 8.4.15: Razão entre o pico 7 e a área 1

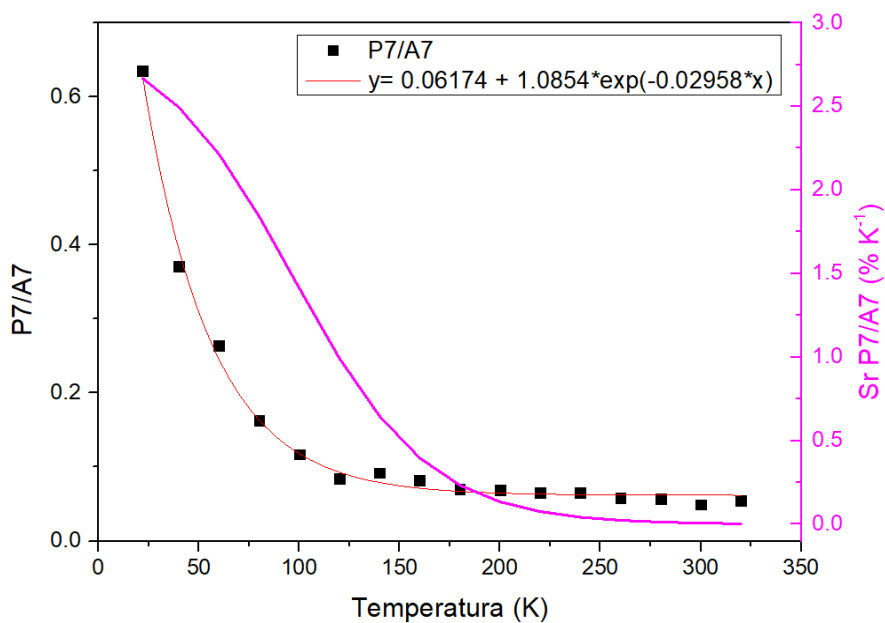


Figura 8.4.16: Razão entre o pico 7 e a área 7

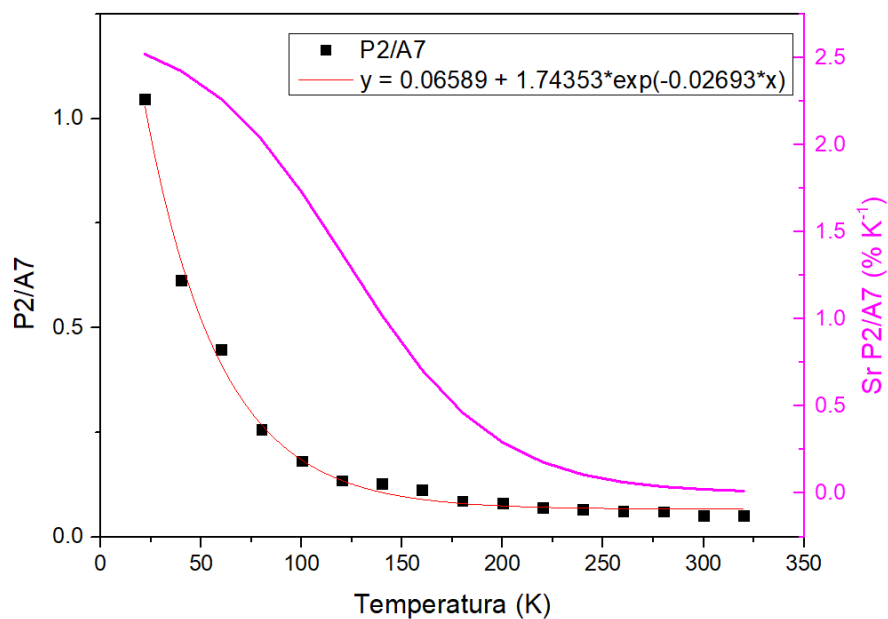


Figura 8.4.17: Razão entre o pico 2 e a área 7

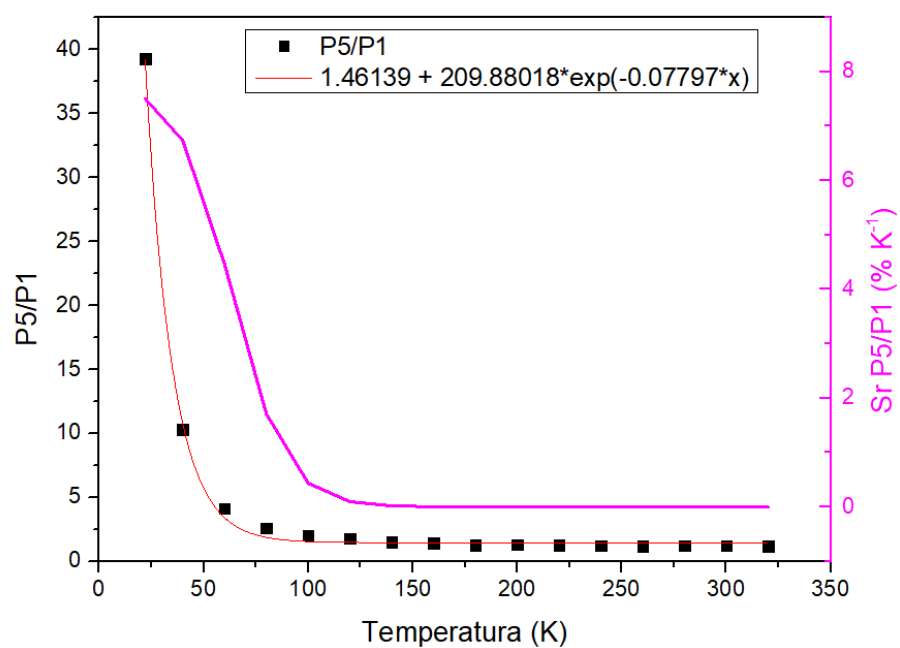


Figura 8.4.18: Razão entre o pico 5 e o pico 1

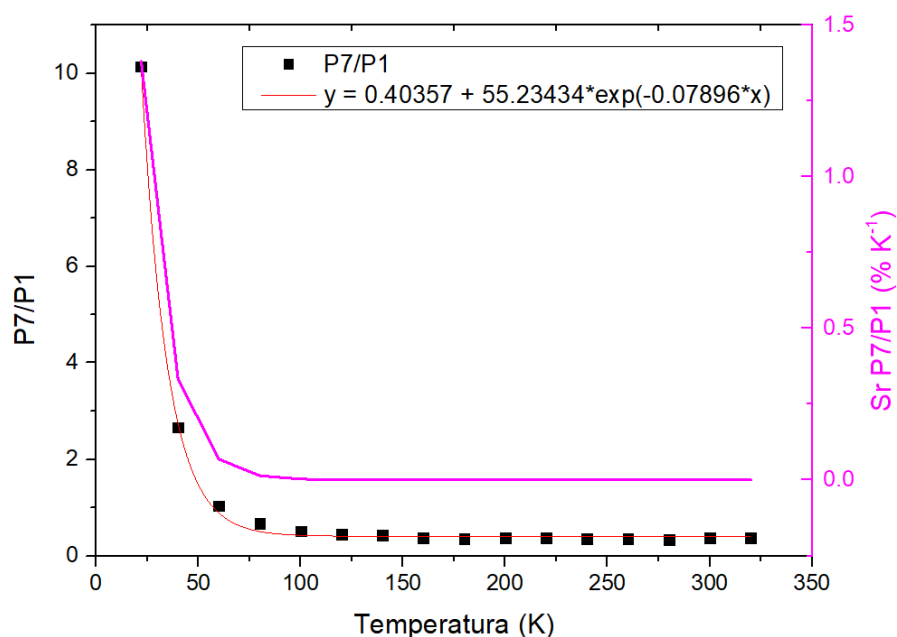


Figura 8.4.19: Razão entre o pico 7 e o pico 1

8.5. Linearização dos gráficos relativos ao neodímio para buscar um termômetro de Boltzmann

Nesta seção, são avaliados os parâmetros termométricos em função da temperatura, com a linearização de alguns deles utilizando a equação 2.2.3. A partir dessa abordagem, observa-se que, em determinadas faixas de temperatura, os gráficos apresentam um comportamento linear, com destaque para o parâmetro termométrico P6/P1 (Figura 7.5.2), que apresenta comportamento linear em quase todo seu intervalo de temperatura (40 - 320K). Mesmo assim, os valores dos coeficientes angulares divergem do esperado para a distribuição de Boltzmann, conforme mostra a tabela 7.5.1. Além de um sinal oposto ao esperado, como é o caso dos parâmetros termométricos P5/P1, P6/P1, P7/P1.

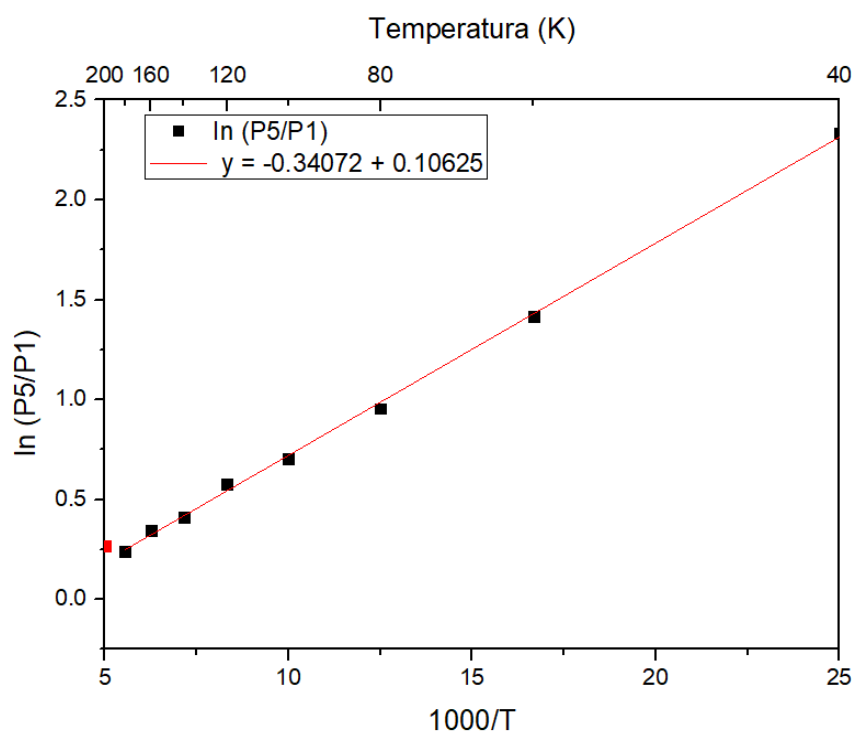


Figura 8.5.1: linearização do Parâmetro $P5/P1$, plotado em um gráfico do tipo: $\ln(R)$ x $1000/T$, onde R é o parâmetro termométrico analisado.

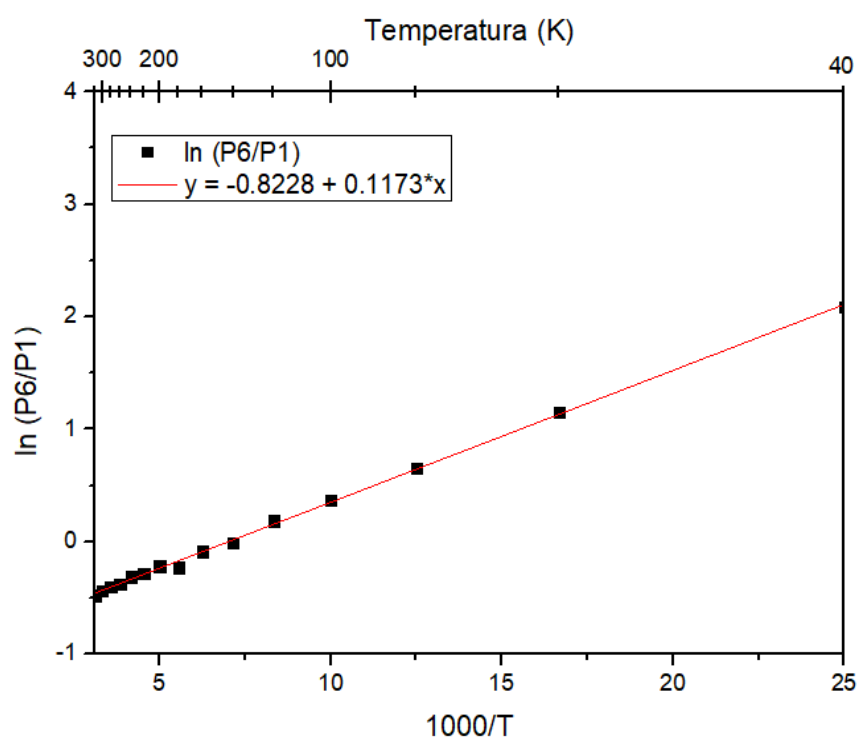


Figura 8.5.2: linearização do Parâmetro $P6/P1$, plotado em um gráfico do tipo: $\ln(R)$ x $1000/T$, onde R é o parâmetro termométrico analisado.

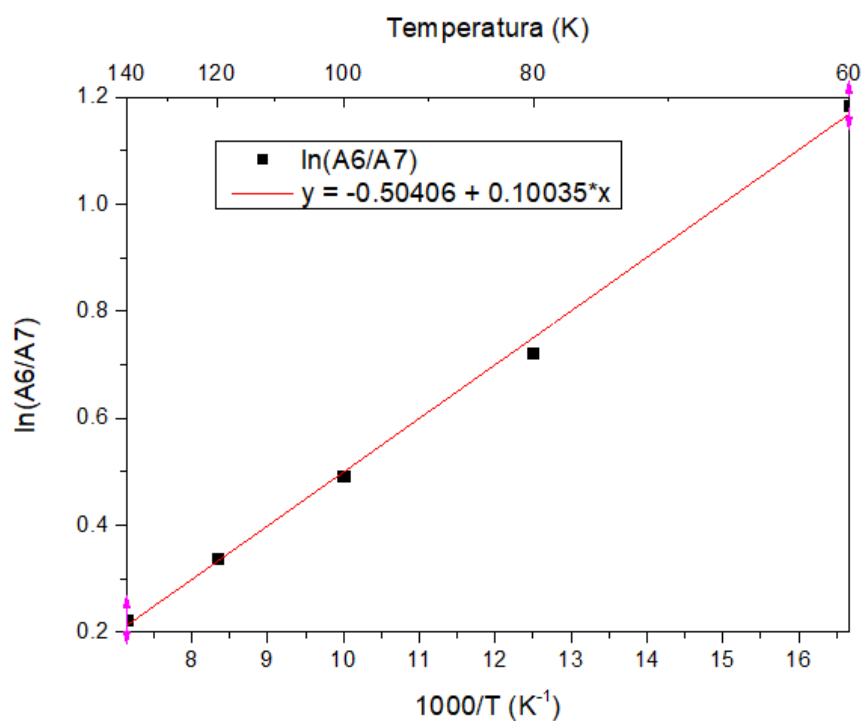


Figura 8.5.3: linearização do Parâmetro A6/A7, plotado em um gráfico do tipo $\ln(R)$ x $1000/T$, onde R é o parâmetro termométrico analisado.

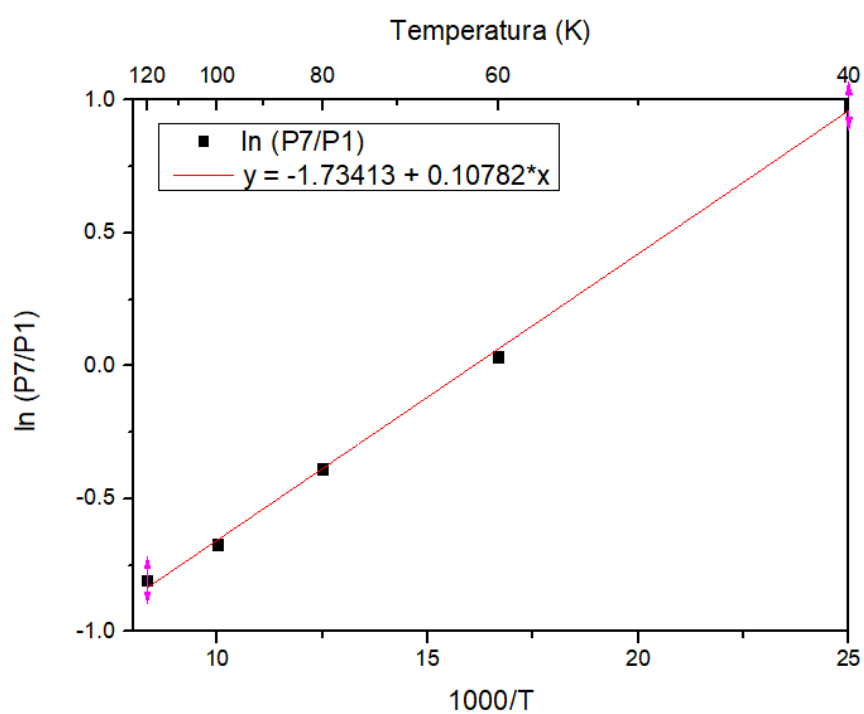


Figura 8.5.4: linearização do Parâmetro P7/P1, plotado em um gráfico do tipo: $\ln(R)$ x $1000/T$, onde R é o parâmetro termométrico analisado.

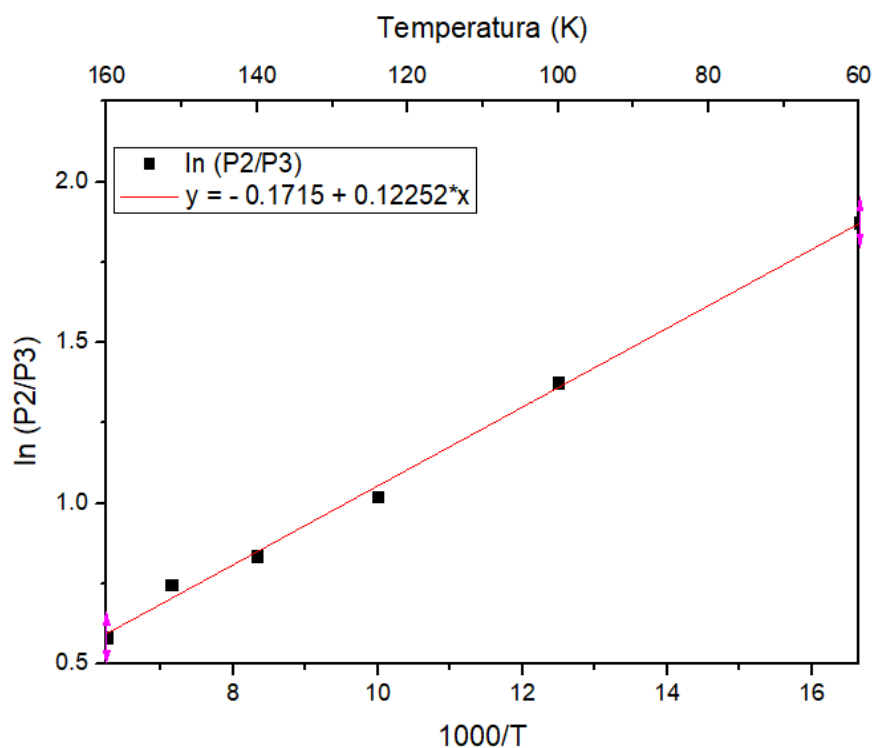


Figura 8.5.5: linearização do Parâmetro P2/P3, plotado em um gráfico do tipo $\ln(R)$ x $1000/T$, onde R é o parâmetro termométrico analisado.

Tabela 8.5.1: Comparação dos resultados obtidos com a distribuição de Boltzmann

Parâmetro termométrico	Valores das inclinações	Diferença de energia (cm-1)	$1000 \cdot K_B \cdot a$	Erro	Erro%
A6/A7	0,10035	71,06	144,39	3,33	0,79
P5/P1	0,10625	218,44	152,88	5,56	2,89
P6/P1	0,1173	285,09	168,78	16,31	8,92
P7/P1	0,10782	395,76	155,14	40,62	55,10
P2/P3	0,12252	47,76	176,29	28,53	2,91