



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RENATA DOS SANTOS MELO

ESTUDO DA MATRIZ VÍTREA FLUOROBOROTELURETO DOPADA COM ÍONS Nd^{3+}
PARA USO COMO TERMÔMETRO ÓPTICO PRÓXIMO AO INFRAVERMELHO

UBERLÂNDIA - MG

2022

RENATA DOS SANTOS MELO

ESTUDO DA MATRIZ VÍTREA FLUOROBOROTELURETO
DOPADA COM ÍONS Nd^{3+} PARA USO COMO TERMÔMETRO
ÓPTICO PRÓXIMO AO INFRAVERMELHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro
Andrade

UBERLÂNDIA - MG
2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M528 2022	<p>Melo, Renata dos Santos, 1994- Estudo da matriz vítrea fluoroborotelureto dopada com íons Nd³⁺ para uso como termômetro óptico próximo ao infravermelho [recurso eletrônico] / Renata dos Santos Melo. - 2022.</p> <p>Orientador: Acácio Aparecido de Castro Andrade. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Física. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.621 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Física. I. Andrade, Acácio Aparecido de Castro, 1970-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Física. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 53</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpgfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Defesa de Dissertação de Mestrado				
Data:	Trinta e um de Outubro de 2022	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:00
Matrícula do Discente:	12022FIS001				
Nome do Discente:	Renata dos Santos Melo				
Título do Trabalho:	Estudo da matriz vítrea fluoroborotelurite dopada com íons Nd^{3+} para uso como termômetro óptico próximo ao infravermelho				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Óptica e Fotônica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se por meio de Videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Gustavo Foresto Brito de Almeida - INFIS/UFU, Sidney Alves Lourenço - UTFPR e Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu a Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Foresto Brito de Almeida, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/11/2022, às 10:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/11/2022, às 14:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sidney Alves Lourenço, Usuário Externo**, em 07/11/2022, às 09:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4038636** e o código CRC **59AB1645**.

Dedico este trabalho a todos os que me ajudaram ao longo desta jornada, e a quem esta pesquisa possa ajudar de alguma forma.

Agradecimentos

- Ao Professor Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade por ter aceitado me orientar neste projeto. Seu empenho e atenção foram essenciais para o desenvolvimento do projeto.
- À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão de recursos financeiros para a realização deste trabalho.
- Ao Instituto Nacional de Fotônica (INFO), pelo apoio financeiro para divulgação do trabalho.
- Ao Professor Dr. Danilo Manzani do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela colaboração na síntese das amostras e no desenvolvimento do trabalho.
- A todos os meus colegas de pós-graduação, em especial ao MSc. Nilmar S. Camilo e Dr. José Carlos S. Filho, pela colaboração e apoio no projeto, meus sinceros agradecimentos.
- Ao técnico MSc. Guilherme de Lima Fernandes, pela obtenção dos dados Raman, no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da UFU.
- Aos técnicos do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ) da UFU, pela obtenção dos dados de DSC.
- A todos os colaboradores do Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, pelas contribuições diretas e indiretamente.
- Aos demais professores, alunos técnicos, secretários, e funcionários do Instituto de Física, que de alguma forma contribuíram para a conclusão de mais esta etapa da minha vida.
- Por fim, a todas as pessoas que acreditaram em mim e no desenvolvimento da pesquisa.

"A imaginação muitas vezes nos leva a mundos que nunca sequer existiram. Mas sem ela, não vamos a lugar nenhum." (Carl Sagan)

Estudo da matriz vítrea fluoroborotelureto dopada com íons Nd^{3+} para uso como termômetro óptico próximo ao infravermelho

Resumo

A determinação da temperatura é uma grandeza física muito importante em diversas áreas do conhecimento. Para realizar o monitoramento da temperatura se utiliza as mudanças das propriedades físicas dos sensores para obter informações térmicas. Sendo que, os termômetros ópticos são uma excelente alternativa aos termômetros convencionais, pois oferece uma resposta rápida e pode ser um termômetro sem contato. Neste trabalho, foi realizado um estudo para obtenção de um termômetro óptico de infravermelho próximo utilizando uma matriz de fluoroborotelureto dopada com Nd^{3+} , nas concentrações de 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, e 3.0%. O estudo foi baseado nas intensidades de emissão medidas das transições (${}^4F_{5/2}, {}^4F_{3/2}$) \rightarrow ${}^4I_{9/2}$ na faixa de temperatura de 280 até 480 K. As mudanças nos perfis das bandas de emissão foram calibradas por meio do método da razão de intensidade de luminescência, e os resultados mostraram que esta matriz é uma boa candidata a um termômetro óptico primário próximo ao infravermelho com sensibilidade relativa de 1.58% K^{-1} à temperatura ambiente. As amostras com diferentes concentrações de íons Nd^{3+} foram preparadas usando a técnica de têmpera por fusão. As amostras foram então caracterizadas por espectroscopias de DSC, absorção eletrônica, Raman, emissão de luminescência e medidas de decaimento do estado excitado.

Palavras-chave: *Termometria, luminescência, íon terra rara, sensibilidade relativa, matriz vítrea.*

Study of fluoroborontellurite glass doped with Nd³⁺ ions as a near-infrared optical thermometer

Abstract

The determination of temperature is a very important physical quantity in several areas of knowledge. In order to monitor the temperature, changes in the physical properties of the sensors are used to obtain thermal information. Optical thermometers are an excellent alternative to conventional thermometers as it offers a quick response and can be a non-contact thermometer. In this work, a study to obtain a near-infrared optical thermometer was realized using a Nd³⁺-doped fluoroborontellurite matrix, in concentrations of 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, and 3.0%. The study was based on the measured emission intensities of the (⁴F_{5/2}, ⁴F_{3/2}) → ⁴I_{9/2} transitions in the wide range of temperature from 280 up to 480 K. The changes in the emission band profiles were calibrated by means of the luminescence intensity ratio method, and the results showed that this matrix is a good candidate for an optical thermometer in the near-infrared with a relative sensitivity of 1.58% K⁻¹ at room temperature. The samples with different concentrations of Nd³⁺ ions were prepared using the melt-quenching technique. The samples were then characterized by DSC, electronic absorption, Raman, emission, and luminescence spectroscopies, and excited state decay measurements.

Keywords: Thermometry, luminescence, rare-earth ions, relative sensitivity, glass matrix.

Lista de figuras

Figura 1 – Estrutura hipotética do A_2O_3 . (a) composto cristalino e (b) composto vítreo	4
Figura 2 – Diagrama de relação entre volume e temperatura do vidro, cristal e líquido.	5
Figura 3 – Estruturas do óxido de telúrio em sistemas vítreos. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} , (c) TeO_3 , pirâmide trigonal.	7
Figura 4 – Diagrama de níveis de energia para os íons terras raras trivalentes dopados na matriz LaF_3	10
Figura 5 – Espectro de absorção da pele humana mostrando a primeira (NIR-I), segunda (NIR-II), e terceira (NIR-III) janelas biológicas.	11
Figura 6 – Representação das curvas de energia e seus níveis Stark	11
Figura 7 – Diagrama de energia teórico do íon Nd^{3+} , quando excitados por um comprimento de onda de 514 nm.	13
Figura 8 – Espectro de absorbância da matriz vítrea fluoroborotelureto adicionadas ao diagrama de energia do íon Nd^{3+} . Fonte: Autor.	13
Figura 9 – Curva característica DSC, onde apresenta picos de T_g , T_c , e T_m	14
Figura 10 – Modelo idealizado dos espalhamentos Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh Raman.	15
Figura 11 – Espectro Raman do CCL_4 (excitação de 488,0nm).	15
Figura 12 – Tipos de vibrações moleculares, as setas pretas indicam a direção de movimento.	16
Figura 13 – Esquema de arranjo experimental típico de medida de espectro de luminescência.	17
Figura 14 – Diagrama de energia especular de uma molécula orgânica, para absorção, fluorescência, e fosforescência.	18
Figura 15 – Parâmetros de luminescência: deslocamento espectral; forma de banda; largura de banda; intensidade; polarização; tempo de vida.	19
Figura 16 – Amostras da matriz vítrea $(100-x)(60TeO_2-20BaF_2-20B_2O_3)-xNd_2O_3$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, e 3.0 mol\%$).	22
Figura 17 – Espectro de absorção da matriz vítrea fluoroborotelureto dopada e não dopada com Nd^{3+}	24
Figura 18 – Absorbância em função da concentração de Nd^{3+} para a banda em 584 nm, a linha vermelha é um guia para os olhos.	25
Figura 19 – (a) Curvas DSC obtidas para matriz vítrea fluoroborotelureto dopada com Nd^{3+} , e (b) transição vítrea, T_g , e parâmetro de estabilidade térmica, ΔT , em função da concentração molar de Nd_2O_3	26

Figura 20 – Espectro Raman das amostras da matriz vítrea fluoroborotelureto sem dopagem e com dopagem de Nd^{3+}	27
Figura 21 – Espectro Raman normalizado e com linha de base das amostras da matriz vítrea fluoroborotelureto sem dopagem e com dopagem de Nd^{3+}	27
Figura 22 – Espectro Raman da amostra de 3.0% Nd^{3+} da matriz vítrea fluoroborotelureto em função da temperatura, variando a temperatura de 10 em 10 K no intervalo de 30 a 500 K.	28
Figura 23 – Log das curvas de decaimento de luminescência do x% Nd^{3+} em 300K.	29
Figura 24 – Tempo de vida nas diferentes amostras a 300K, no <i>inset</i> está o diagrama de energia do Nd^{3+} , <i>inset</i> retirado e adaptado de (BEDNARKIEWICZ et al., 2011)	29
Figura 25 – Espectro de luminescência para as amostras fluoroborotelureto x% Nd^{3+} a temperatura ambiente. As linhas tracejadas na vertical marcam os comprimentos de onda em 876 e 896 nm.	31
Figura 26 – Deconvolução da banda de luminescência da amostra de 0.5% Nd, a temperatura ambiente.	31
Figura 27 – Área relativa da luminescência das bandas 876 nm e 896 nm para as diferentes concentrações de Nd_2O_3	32
Figura 28 – Espectro de luminescência da amostra 0.5% Nd^{3+} em função da temperatura.	32
Figura 29 – Espectros de luminescência das amostras de 1.0%, 1.5%, 2.0, e 3.0% de Nd^{3+} em função da temperatura.	33
Figura 30 – Razão da intensidade de luminescência para a amostra de 0.5% Nd^{3+} , a linha vermelha representa o ajuste da curva.	34
Figura 31 – Razão da intensidade de luminescência para as amostras de 1.0%, 1.5%, 2.0%, e 3.0% de Nd^{3+} , a linha vermelha representa o ajuste da curva.	35
Figura 32 – Sensitividade relativa da amostra de 0.5% Nd^{3+} no intervalo de 280 a 480 K.	36
Figura 33 – Incerteza na temperatura da amostra de 0.5% Nd^{3+} no intervalo de 280 a 480 K.	36
Figura 34 – Gráfico das temperaturas calculadas e mensuradas, para a amostra de 0.5% Nd^{3+} . Os círculos sólidos em azul representam a temperatura calculada, a linha preta representa as temperaturas esperadas, e a linha vermelha apresentam o ajuste dos dados.	37
Figura 35 – Repetibilidade da amostra de 0.5% Nd^{3+} para o ciclo de temperatura do LIR. O espectro foi coletado em ciclos, aquecendo (320 K) e resfriando (290 K).	37

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tabela de comparação das propriedades ópticas e físicas dos vidros teluretos, fluoretos, calcogenetos e silicatos.	6
Tabela 2 – Dados dos íons terras raras trivalentes.	8
Tabela 3 – Usos dos Terras Raras.	9
Tabela 4 – Parametros ajustáveis obtidos a partir do ajuste das curvas de LIR. . .	33
Tabela 5 – Sensitividade relativa para íons Nd^{3+} em matrizes vítreas e cerâmicas.	34

Lista de abreviaturas e siglas

UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
PL	Fotoluminescência
DSC	Differential Scanning Calorimetry
LIR	Luminescence Intensity Ratio
TR	Terras raras
TR ³⁺	Íons de terras raras
k_B	Constante de Boltzmann
S_R	Sensitividade Relativa
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_c	Pico de cristalização
T_m	Ponto de <i>melt</i>
C_p	Capacidade de calor
TV	Tempo de vida
τ_0	Tempo de vida no limite de zero concentração
Nd	Neodímio
Nd ³⁺	Íons trivalentes de neodímio
TeO ₂	Dióxido de telúrio
BaF	Fluoreto de bário
BO	Óxido de boro
AO	Absorção Óptica
A	Absorbância
C	Concentração
RC	Relaxação cruzada

IR	Infravermelho
UV	Ultravioleta
Uv-Vis-NIR	Ultravioleta-visível e infravermelho próximo
DRX	Difração de Raio X

Sumário

1 – Introdução	1
1.1 Motivação	2
2 – Fundamentação Teórica	4
2.1 Estrutura vítrea	4
2.1.1 Vidros Teluretos	5
2.1.2 Estrutura dos vidros telureto	6
2.2 Terras Raras	6
2.2.1 Neodímio	8
2.2.1.1 Diagrama de energia Nd	9
2.3 Absorção Óptica	10
2.3.1 Lei de Lambert-Beer	11
2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura	12
2.5 Espectroscopia Raman	14
2.6 Espectroscopia eletrônica de emissão	16
2.6.1 Tempo de Vida	17
2.6.2 Detecção de Temperatura com Luminescência	19
2.6.2.1 Método da Razão da Intensidade de Luminescência	20
2.6.3 Sensitividade Relativa	21
2.6.4 Termômetro primário e secundário	21
3 – Procedimento Experimental	22
3.1 Coleta de dados	22
4 – Resultados e Discussões	24
4.1 Espectro de absorbância	24
4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura	25
4.3 Raman	26
4.4 Tempo de Vida	28
4.5 Espectro de Luminescência	30
4.6 Razão da intensidade de luminescência e Sensitividade Relativa	30
5 – Conclusão	38
Referências	39

Apêndices	48
APÊNDICE A –Artigo publicado	49

1 Introdução

Ao olharmos ao nosso redor podemos perceber que o vidro é um material bastante comum. Ao longo dos tempos vem sendo utilizado de diversas formas possíveis, como em utensílios domésticos, ornamentos, em janelas, lâmpadas, e de inúmeras outras maneiras. Com o avanço científico e tecnológico, ocorreu a melhoria das estruturas do material para se obter outras possibilidades de uso em diversas áreas, assim como o vidro antirreflexo, temperados, a prova de fogo, em telescópios/lunetas, lasers¹, componentes fotônicos para aplicação na medicina, sensores, entre outros (AKERMAN, 2000; ROCHA et al., 2014; SHEN et al., 2003; LUPEI et al., 2009). Como o vidro apresenta uma variedade de propriedades físicas, se torna um material bastante estudado para diferentes aplicações, dentre elas como dispositivo para medida de temperatura.

A determinação da temperatura é uma propriedade muito importante em diversas áreas como biológica e industrial. É muito comum medir a temperatura usando termômetros de contato que necessitam de transferências térmicas e equilíbrio térmico entre o objeto e o sensor. Para evitar o contato direto, sensores de temperatura sem contato físico, ou seja, a termometria óptica, têm chamado a atenção, uma vez que a detecção da temperatura pode ser feita observando mudanças no espectro luminescente. Nesses sensores ópticos, mudanças na banda emitida, como em sua largura de banda, deslocamentos espectrais (ROCHA et al., 2013), tempos de vida (FOULIARD et al., 2020) e razão de intensidade de emissão (BALABHADRA et al., 2017), trazem informações sobre a temperatura local onde o material está anexado. Além de que, a termometria óptica apresenta grande vantagem ao ser comparada com os termômetros convencionais, pois possuem alta sensibilidade térmica, podem monitorar sistemas pequenos, remotamente, com tempo de resposta curto e ampla faixa de trabalho (XIANG et al., 2021; XIANG et al., 2022; VU et al., 2021).

Nos últimos anos, dispositivos ópticos de detecção de temperatura baseados em fluorescência de materiais dopados de íons de terras raras (TR^{3+}), como Er^{3+} (MANZANI et al., 2017; WU et al., 2018), Eu^{3+} (GEITENBEEK et al., 2018; DING et al., 2020), Pr^{3+} (ZHANG et al., 2020; ZHAO et al., 2021) e Tm^{3+} (CHEN et al., 2017; TU et al., 2019), têm atraído muito interesse de pesquisadores em diferentes áreas, desde pesquisa fundamental até fabricação industrial, além de serem amplamente aplicado em biomedicina, com maior foco em monitorar temperaturas de sistemas biológicos, bem como células vivas (SANTOS et al., 1999; ALENCAR et al., 2004; WANG et al., 2002; GOTA et al., 2009; HAN et al., 2009; BRITES et al., 2012), por exemplo, o Er^{3+} tem sido amplamente utilizado como termômetro primário, pois sua razão de intensidade de luminescência (*Luminescence*

¹ Light Amplification by Stimulation Emission of Radiation

Intensity Ratio - LIR) responde a variações na temperatura, principalmente na faixa de temperatura fisiológica de 293 a 343 K. Esta técnica estuda a intensidade de luminescência de dois níveis energéticos termicamente acoplados variando a temperatura (WADE, 1999).

No entanto, muitos estudos têm focado, principalmente, nos íons Er^{3+} e Eu^{3+} que possuem forte emissão na luz visível (verde e vermelho, respectivamente) (SUTA; MEIJERINK, 2020; LOJPUR et al., 2016; KOLESNIKOV et al., 2019b; KOLESNIKOV et al., 2021). Entretanto, essas emissões são afetadas pelos tecidos biológicos devido aos fortes fenômenos de espalhamento e absorção. Para evitar isso, o TR Nd^{3+} é um sensor de temperatura substituto, pois possui níveis de par térmico, $^4\text{F}_j$ ($j = 7/2, 5/2$ e $3/2$), e pode gerar luminescência do vermelho distante e do infravermelho próximo localizado na janela óptica do tecido biológico que não ocorre fortemente esses efeitos (KOLESNIKOV et al., 2017).

1.1 Motivação

Este trabalho teve como finalidade analisar a matriz vítrea fluoroborotelureto dopada com íons terras raras de Nd^{3+} em diferentes concentrações, com objetivo de estudar suas características ópticas em função da temperatura com direcionamento dos resultados para aplicação em termometria óptica. Desta forma este trabalho tem como objetivos apresentar os resultados obtidos de: DSC, Absorção óptica, Raman, Emissão de luminescência, medidas de decaimento do estado excitado. Assim, o trabalho está estruturado da forma:

Capítulo 1 - Introdução. Neste capítulo é introduzido uma breve revisão dos conceitos que serão abordados durante os tópicos seguintes.

Capítulo 2 - Fundamentação Teórica. Neste capítulo será apresentado de forma breve os conceitos teóricos da estrutura vítrea, Terras Raras, neodímio, absorção óptica, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia Raman, espectroscopia eletrônica de emissão, tempo de vida, método da razão de luminescência, e finalizando com termômetro primário e secundário.

Capítulo 3 - Procedimento Experimental. Neste capítulo é apresentado o material estudado, como foi sintetizado, sua estrutura e os equipamentos utilizados para sua caracterização.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões. Este capítulo é dedicado para apresentar e discutir os resultados obtidos pelas análises mencionadas acima.

Capítulo 5 - Conclusão. Neste capítulo é dada a ideia geral dos dados obtidos e a conclusão de qual termômetro é o material com os resultados que foram apresentados.

Referências. Por fim, a bibliografia citada no trabalho.

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo será apresentado a fundamentação teórica necessária para o desenvolvimento deste estudo. Em termos gerais, será apresentada a teoria resumida dos vidros, íons terras raras, sua configuração eletrônica e características espectroscópicas.

2.1 Estrutura vítrea

Usualmente o termo 'vidro' é usado para definir a fusão de materiais inorgânicos que foram esfriados sem que ocorra a cristalização do material, normalmente apresentando uma aparência sólida e transparente, entretanto pode ter diferentes aparências como: algodão doce, pirolito. Os vidros possuem propriedades bem definidas pela caracterização de Difração de Raios X (DRX). Diferente dos líquidos e cristais, eles apresentam uma banda larga amorfa. Em sua estrutura não apresenta simetria periódica como os cristais, conforme figura 1, que apresenta as estruturas cristalina e vítrea de um mesmo composto, o A_2O_3 (PAUL, 1989). O diagrama de volume-temperatura, figura 2, apresenta a relação entre o vidro, cristal e líquido. Onde, do ponto A ao B, figura 2, ocorre o esfriamento do líquido até a temperatura T_f , neste ponto ocorre uma fusão e cristalização do material. Quando o líquido é esfriado suficientemente rápido, não ocorre cristalização no ponto T_f , e do ponto B ao ponto E o volume do líquido decresce. No ponto E ocorre a transição vítrea T_g , e somente abaixo do T_g o material é vítreo, sendo esta posição variada conforme a taxa de esfriamento (PAUL, 1989; IZUMITANI, 1985).

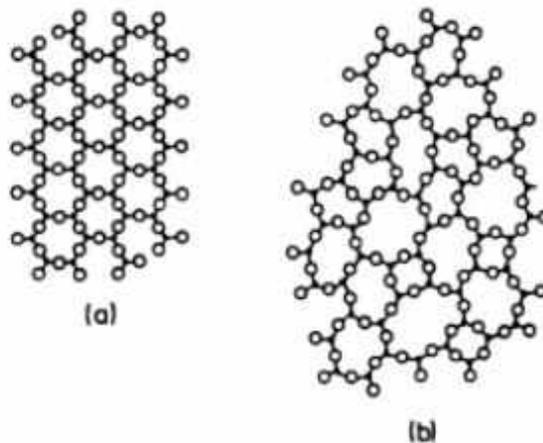


Figura 1 – Estrutura hipotética do A_2O_3 . (a) composto cristalino e (b) composto vítreo

Fonte: Paul (1989), p. 11.

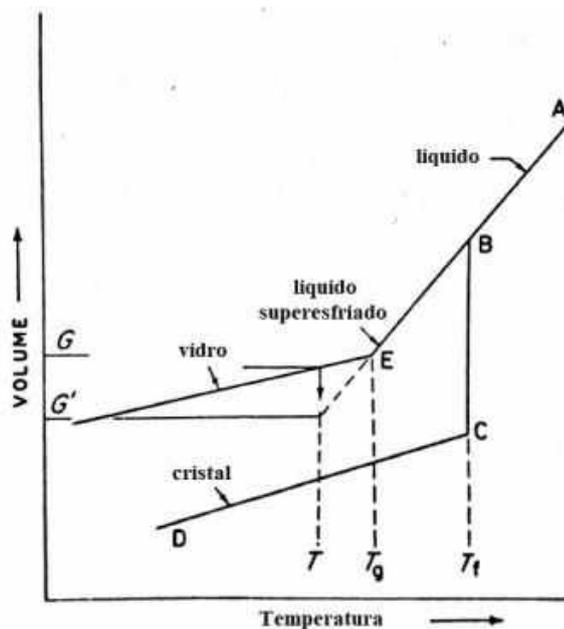


Figura 2 – Diagrama de relação entre volume e temperatura do vidro, cristal e líquido.

Fonte: Adaptada de Paul (1989), p. 3.

2.1.1 Vidros Teluretos

Os vidros telureto apresentam em sua estrutura o principal formador de rede TeO_2 (óxido de telúrio), sendo a forma mais estável (DUTTON; COOPER, 1966). Vidros de óxido contendo TeO_2 como principal constituinte, possuem relevantes propriedades ópticas, pois apresentam acentuados índices de refração linear e não-linear quando comparados aos vidros clássicos (silicatos e boratos) nas regiões infravermelhas (EL-MALLAWANY, 1992; SILVA, 1998). Outras características interessantes destes vidros são suas aplicações práticas, pois não necessita de atmosfera especial para a formação da fase vítrea, possui baixo ponto de fusão ao ser comparados com os vidros silicato, baixa temperatura de transição vítrea facilitando a produção de fibras ópticas, alta transmitância no infravermelho, alto índice de refração, transparência das amostras e durabilidade química (OLIVEIRA et al., 2005).

A tabela 1 apresenta os resultados de um estudo de comparação de algumas das propriedades ópticas e físicas para os vidros teluretos, fluoretos, calcogenetos e silicatos.

Vidros contendo óxido de flúor, borato e telurite tem sido amplamente estudados devido suas propriedades físicas e estruturais com interesses específicos e aplicações práticas. Os vidros borato possuem alta estabilidade térmica, alta durabilidade química, boa solubilidade de íons TR, com fácil síntese (ARDELEAN et al., 2000; KHALED et al., 1994; JLIASSI et al., 2011; NURBAISYATUL et al., 2014; SELVARAJU; MARIMUTHU, 2013).

Ao adicionar óxido de telúrio em outros formadores de vidro, como B_2O_3 , podem

Tabela 1 – Tabela de comparação das propriedades ópticas e físicas dos vidros teluretos, fluoretos, calcogenetos e silicatos.

Propriedades	Teluretos	Fluoretos	Calcogenetos	Silicatos
<i>Propriedades ópticas</i>				
Índice de refração (n)	1.8 – 2.3	1.5	2.83	1.46
Número de Abbe (v)	10-20	60 – 110	-	80
Índice de refração não-linear (n_2 , m ² /W)	2.5 x 10-19	10-21	Alto	10-20
Janela de transmissão (μm)	0.4 – 5.0	0.2 – 7.0	0.8 – 16	0.2 – 2.5
Energia de fônons mais alta (cm^{-1})	800	500	300	1000
Comprimento de onda fluorescente mais longo (μm) em vidros	2.8	4.4	7.4	2.2
Gap (eV)	3	-	1-3	10
<i>Propriedades físicas</i>				
Transição Vítrea T_g ($^{\circ}\text{C}$)	300	300	300	1000
Expansão Térmica (10^{-7} $^{\circ}\text{C}$)	120 – 170	150	140	5
Densidade (g/cm^3)	5.5	5.0	4.51	2.2
Constante Dielétrica (ϵ)	13 – 35	-	-	4.0
Solubilidade em água	< 10-2	Solúvel	< 10-4	< 10-3
Atenuação (dB/Km)	0.02 (1.9 μm)	15-25 (1.5 – 2.75 μm)	0.4 (6.5 μm)	0.2 (1.5 μm)
Ligação	Covalente Iônica	Iônica	Covalente	Covalente Iônica

Fonte: Wang et al. (1994), pg. 189.

ocorrer alterações estruturais interessantes que afetam as propriedades da rede de vidro (KHALED et al., 1994; HASHIM et al., 2013). O TeO_2 incorporado em vidros de borato alcalino diminui a natureza higroscópica, reduz a energia de fônon, aumenta seu índice de refração e sua transmissão no Infravermelho (IR) (HASHIM et al., 2013; SADDEEK; LATIF, 2004; RAO et al., 2000). Assim, os vidros borotelurito se tornam um candidato viável para várias aplicações ópticas.

2.1.2 Estrutura dos vidros telureto

Para os vidros teluretos, muitas propriedades são explicadas por análise da estrutura da rede vítrea. Para sistemas vítreos contendo TeO_2 , ao adicionar um modificador, normalmente um óxido alcalino ou terroso, algumas das ligações Te–O–Te das bipirâmides trigonais são estiradas e rompidas, surgindo pirâmides trigonais TeO_3 (SEKIYA et al., 1992). A adição do modificador é incorporada a partir da região quimicamente mais ativa da rede, onde rompe as ligações bipirâmidaes e trigonais, fazendo com que o óxido de telúrio passe de TeO_4 para TeO_{3+1} , e posteriormente para TeO_3 na forma de pirâmide trigonal, como apresentado na figura 3 (NEOV et al., 1978). A adição dos modificadores podem mudar a coordenação dos átomos de telúrio e assim alterar a estrutura dos vidros, fazendo com que suas propriedades físicas e ópticas também sejam alteradas. Assim pode ocorrer o aumento dos índices de refração não-linear (BALAYA; SUNANDANA, 1994; WENG; HODGSON, 2002).

2.2 Terras Raras

Os Terras Raras (TR), são denominados pelos elementos que compõe a família dos lantanídeos, que vai do range do número atômico 57 (lantânio) ao 71 (lutério) na tabela periódica. O Ítrio (número atômico 39) é comumente considerado como um TR

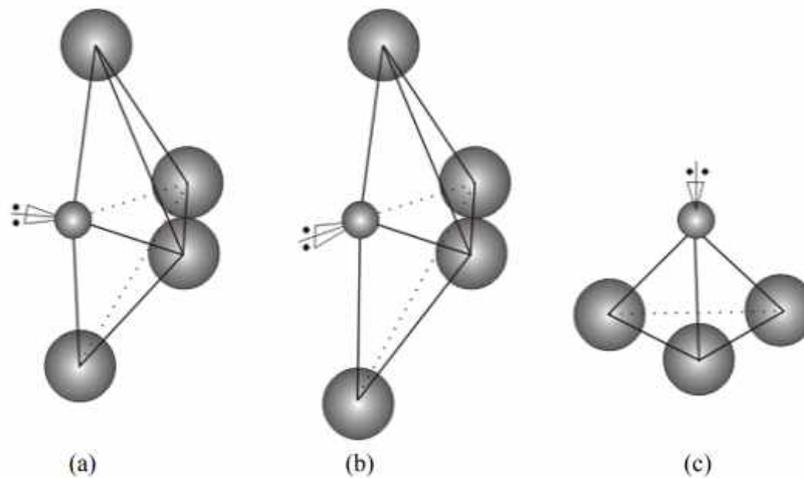


Figura 3 – Estruturas do óxido de telúrio em sistemas vítreos. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} , (c) TeO_3 , pirâmide trigonal.

Fonte: Júnior (2005), pg. 9.

pois possui semelhanças químicas e físicas e tem afinidade com os lantanídeos. Podendo os TR, ainda, serem divididos em dois grupos por peso atômico, os TR leves que vai do lantânio ao gadolínio (números atômicos 57 a 64), e os TR pesados, que vai do térbio ao lutécio (números atômicos 65 a 71). Devido a afinidade eletrônica o ítrio se encontra nos TR pesados apesar do número atômico 39 (LIDE, 2004). Os dados dos TR, bem como as configurações eletrônicas dos íons trivalentes TR^{3+} , estão apresentados na tabela 2. Por causa das suas características físicas e químicas diversas, possuem diferentes aplicações, sendo bastante utilizados como dopantes em vidros pois oferecem propriedades ópticas. Usualmente são utilizados íons trivalentes TR^{3+} , pois possuem a subcamada 4f que é ópticamente ativa.

Os TRs possuem uma ampla gama de aplicações, como em metalurgia (refinação de metais e ligas metálicas), catalisadores na indústria automotiva e petroquímica, coloração de cerâmica/vidro, fósforos (LEDs, lâmpadas fluorescentes compactas, telas planas), lasers, baterias recarregáveis de estado sólido, fibra ótica, além de outras aplicações. Também possuem aplicação em células de combustível de estado sólido, supercondutores, resfriamento magnético, armazenamento de hidrogênio e ímãs permanentes de alto desempenho. Sendo que os ímãs permanentes desempenham um papel importante nas aplicações de alta tecnologia e energia verde, incluindo turbinas eólicas, carros híbridos, discos rígidos, alto-falantes de telefones celulares e microfones. A tabela abaixo resume os vários usos de TRs e a demanda em 2010 (TSAMIS; COYNE, 2015).

O diagrama dos níveis de energia para os íons terras raras e actinídeos trivalentes baseado nas energias do campo cristalino para os TR^{3+} dopados na matriz LaF_3 estão apresentados na figura 4.

Tabela 2 – Dados dos íons terras raras trivalentes.

Terra rara	Símbolo	N ^o atômico Z	N ^o de elétrons na 4f	Estado fundamental
Ítrio	Y	39	0	-
Lantânio	La	57	0	-
Cério	Ce	58	1	$^2F_{5/2}$
Praseodímio	Pr	59	2	3H_4
Neodímio	Nd	60	3	$^4I_{9/2}$
Promécio	Pm	61	4	5I_4
Samário	Sm	62	5	$^6H_{5/2}$
Európio	Eu	63	6	7F_0
Gadolínio	Gd	64	7	$^8S_{7/2}$
Térbio	Tb	65	8	7F_6
Disprósio	Dy	66	9	$^6H_{15/2}$
Hólmio	Ho	67	10	5I_8
Érbio	Er	68	11	$^4I_{15/2}$
Túlio	Tm	69	12	3H_6
Itérbio	Yb	70	13	$^2F_{7/2}$
Lutécio	Lu	71	14	-

Fonte: [Lide \(2004\)](#).

2.2.1 Neodímio

O Neodímio (Nd) é um terra rara, da família dos lantanídeos. Em 1841 Mosander extraiu do cerite um novo óxido de cor rosa, onde se acreditava que continha um novo elemento, nomeado de didímio, pois era um irmão gêmeo inseparável do lantânio. Em 1885, o barão Carl Auer von Welsbach químico austríaco, separa o didímio em dois novos componentes elementares, neodímio e praseodímio. Entretanto só foi isolado na forma relativamente pura em 1925 ([LIDE, 2004](#)).

O neodímio é um dos metais lantanídeos mais reativos e, assim, possui uma ampla gama de aplicações. Uma aplicação bastante comum é a utilização como ímãs permanentes, sendo o ímã de neodímio o mais forte ímã permanente. Outra aplicação do neodímio é em lasers de alta potência, sendo o laser Nd:YAG um dos lasers mais comuns. Esses lasers têm uma ampla gama de usos, por exemplo na medicina na remoção de câncer de pele e depilação. Há algum tempo, o neodímio era misturado com o vidro usado nas lâmpadas incandescentes para agir como filtro de luz incandescente amarela, produzindo uma luz mais branca e mais próxima da luz natural ([BALARAM, 2019](#); [SWAIN et al., 2015](#)).

O íon de neodímio emite nas regiões espectrais denominadas de janelas de transparência biológica, infravermelho próximo, região de baixa absorção nos tecidos biológicos. A figura 5 apresenta o espectro de absorção da pele humana mostrando a primeira (NIR-I), segunda (NIR-II), e terceira (NIR-III) janelas biológicas. Assim, tornando o íon de neodímio um bom candidato para aplicação na janela biológica.

Tabela 3 – Usos dos Terras Raras.

Categoria de aplicação	Elementos	Categoria dos produtos	Demanda dos TR (valor econômico)
Magneticos	Nd, Pr, Tb, Dy	Disco rígido, drives ópticos, alto-falantes, smartphones, turbinas eólicas, veículos elétricos/híbridos	37%
Fósforos e luminescência	Eu, Y, Ce, Gd, Tb, La	Displays, LED, lâmpadas	32%
Ligas metálicas/baterias	La, Ce, Pr, Nd	Baterias NiMH, células de combustível	14%
Vidro, polimento e cerâmica	Ce, La, Y	Agentes corantes e descolorantes em vidro	9%
Catalisadores	Ce, La	Catalisadores de processos automotivos e químicos	5%

Fonte: Tsamis e Coyne (2015).

2.2.1.1 Diagrama de energia Nd

As separações de níveis de energia, efeito Stark, possuem subníveis da ordem de 100 cm^{-1} com valores muito próximos uns dos outros, efeito que ocorre em cristais e vidros dopados com TR (STEINKEMPER et al., 2013; SEMWAL; BHATT, 2013; SARDAR; YOW, 2000). Os níveis de energia são denotados de forma geral como $^{2S+1}L_j$, onde S são os números quânticos de spin, L o momento orbital total, que por convenção assume os valores $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, representados pelas letras S, P, D, F, G, H, \dots , e j o momento angular total ($j = L + S$) (DIGONNET, 2001a).

As componentes Stark, níveis Stark, podem ser observadas nos espectros de emissão ou absorção durante uma transição eletrônica. Uma das formas de se obter as transições é por análise das curvas gaussianas a partir da curva de energia. A figura 6 apresenta as curvas de energia e as deconvoluções gaussianas das curvas. A primeira curva de energia apresenta 4 curvas gaussianas, e a segunda apresenta 2 curvas gaussianas, que são os níveis Stark referente a essa determinada emissão (STEINKEMPER et al., 2013).

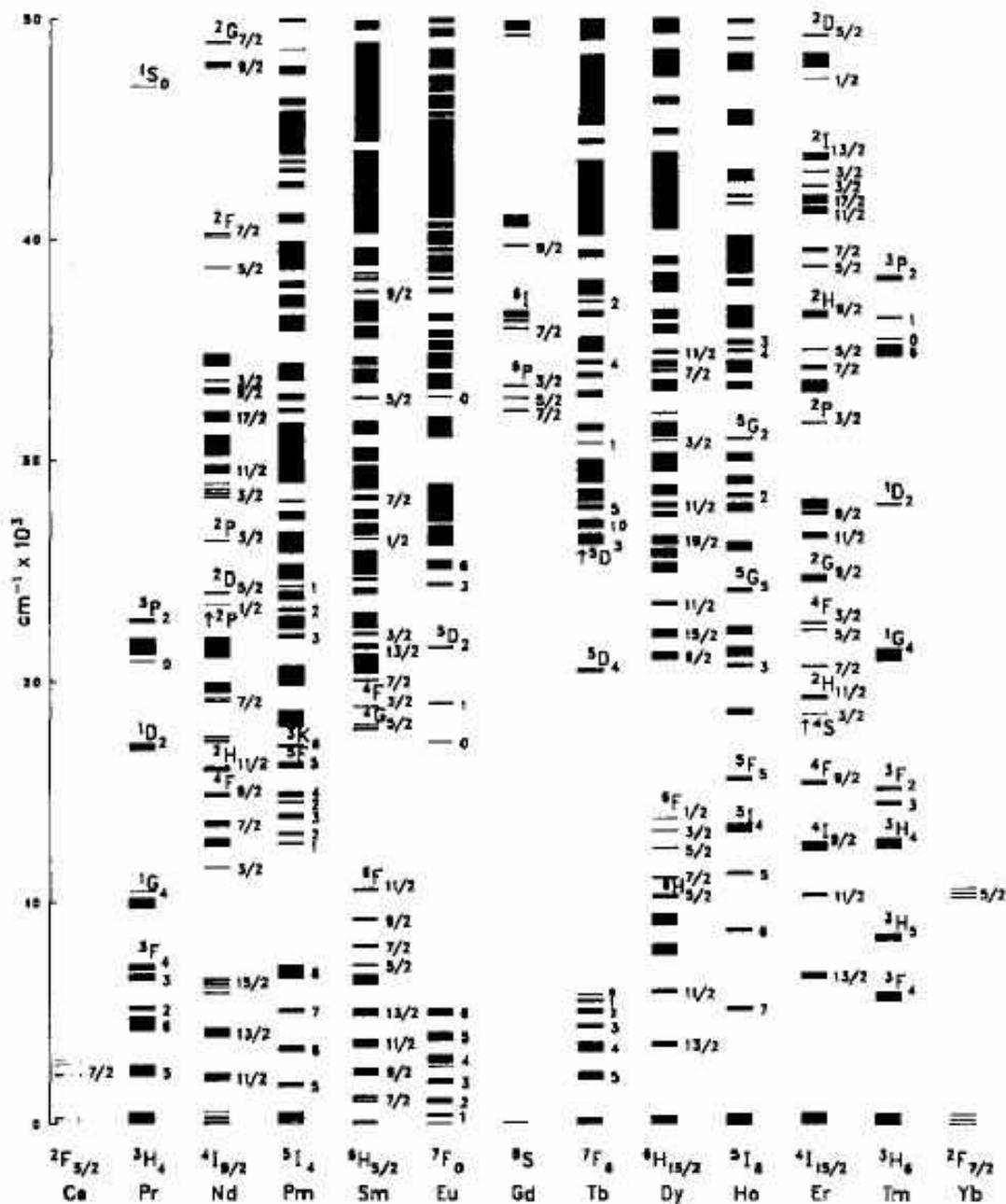


Figura 4 – Diagrama de níveis de energia para os íons terras raras trivalentes dopados na matriz LaF³.

Fonte: Carnall et al. (1989)

2.3 Absorção Óptica

A espectrometria de absorção óptica (AO) no ultravioleta e visível (Uv-Vis) é uma técnica utilizada para observar transições eletrônicas entre um estado fundamental para níveis excitados de íons, moléculas, defeitos, pontos quânticos ou impurezas, de materiais orgânicos ou inorgânicos (CALLISTER, 2000).

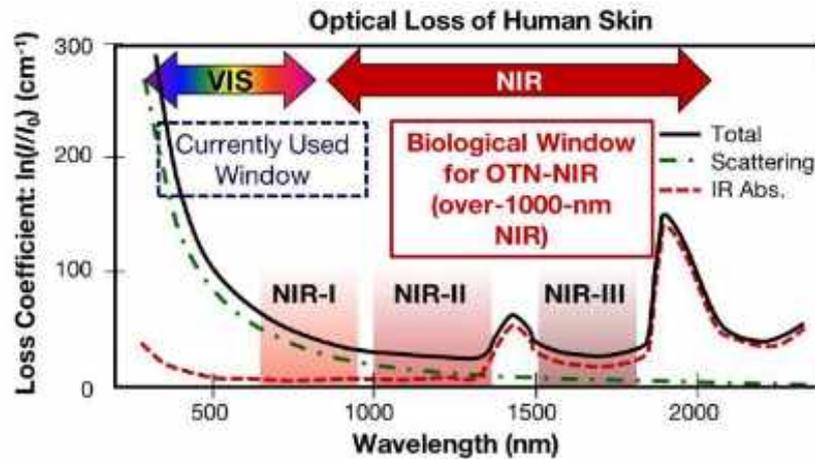


Figura 5 – Espectro de absorção da pele humana mostrando a primeira (NIR-I), segunda (NIR-II), e terceira (NIR-III) janelas biológicas.

Fonte: Hemmer et al. (2016), pg. 170.

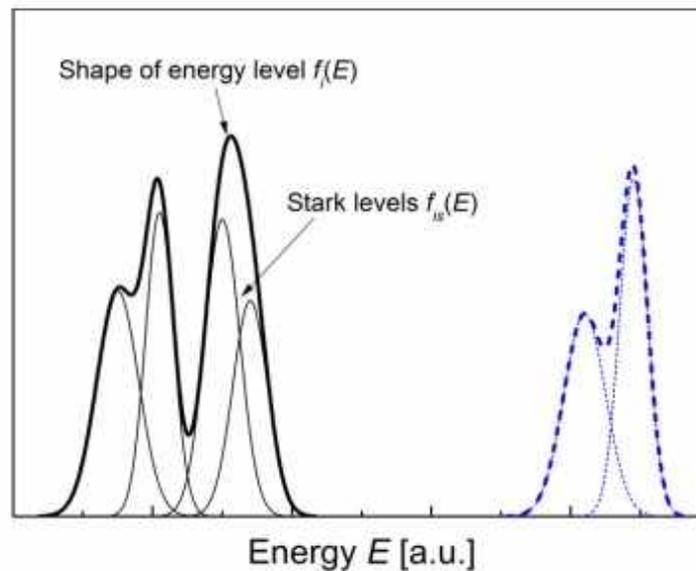


Figura 6 – Representação das curvas de energia e seus níveis Stark

Fonte: Steinkemper et al. (2013), pg. 5.

2.3.1 Lei de Lambert-Beer

A lei de Beer-Lambert, é também conhecida como lei de Beer-Lambert-Bouguer, ou lei de Beer, por ter sido desenvolvida independentemente, de diferentes formas, por Pierre Bouguer em 1729, Johann Heinrich Lambert em 1760 e August Beer em 1852. Esta lei relaciona a absorção de luz com as propriedades do material pelo qual ele está atravessando (LIMA, 2013).

A luz que incide no material (I_0) irá sofrer absorção, reflexão, interferência e espalhamento antes de ser transmitida, assim a intensidade luminosa transmitida (I_T) deve ter um valor inferior que I_0 .

A transmitância está relacionada com a espessura do material, sendo a razão com que uma luz é transmitida através de uma substância, dada pela equação:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (1)$$

Já a absorbância está relacionada com a propriedade dos materiais em absorver a luz, dado pelo negativo do logaritmo da transmitância, de acordo com a equação:

$$A = -\log\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\log T \quad (2)$$

Assim, a Lei de Lambert-Beer faz a correlação da absorbância (A) e concentração do material (C) de forma a variar linearmente, sendo essas relações dada por:

$$A = abC \quad (3)$$

onde a é uma constante de proporcionalidade chamada de absortividade, e b é o caminho óptico. Para obter a curva de calibração (absorbância vs concentração), curva padrão, o gráfico deve ser construído no λ_{mx} . de absorção, assim deve apresentar um comportamento linear com o aumento da concentração.

A partir do espectro de absorbância pode ser determinado as transições eletrônicas específicas no diagrama de energia para o íon desejado. Os picos ou bandas de absorção representam uma transição eletrônica. Um modelo teórico de algumas das transições eletrônicas permitidas para o íon trivalente de Nd quando excitados por um comprimento de onda de 514 nm estão apresentadas na figura 7, onde os comprimentos de onda da emissão estão em μm .

Então, uma forma de observar o espectro de absorbância adicionado ao diagrama de energia do Nd^{3+} , está apresentado na figura 8, em que pode ser verificado que os picos de absorção correspondem as transições eletrônicas do íon.

2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

A Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry - DSC), ou também conhecida como Calorimetria Exploratória Diferencial, é uma técnica para análise termométrica, em que mede a diferença na taxa de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência inerte em função do tempo e da temperatura (HÖHNE et al., 2003). No equipamento, a referência e a amostra são encapsuladas e colocadas separadas dentro de uma câmara, sendo a variação de temperatura monitorada por um termopar (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

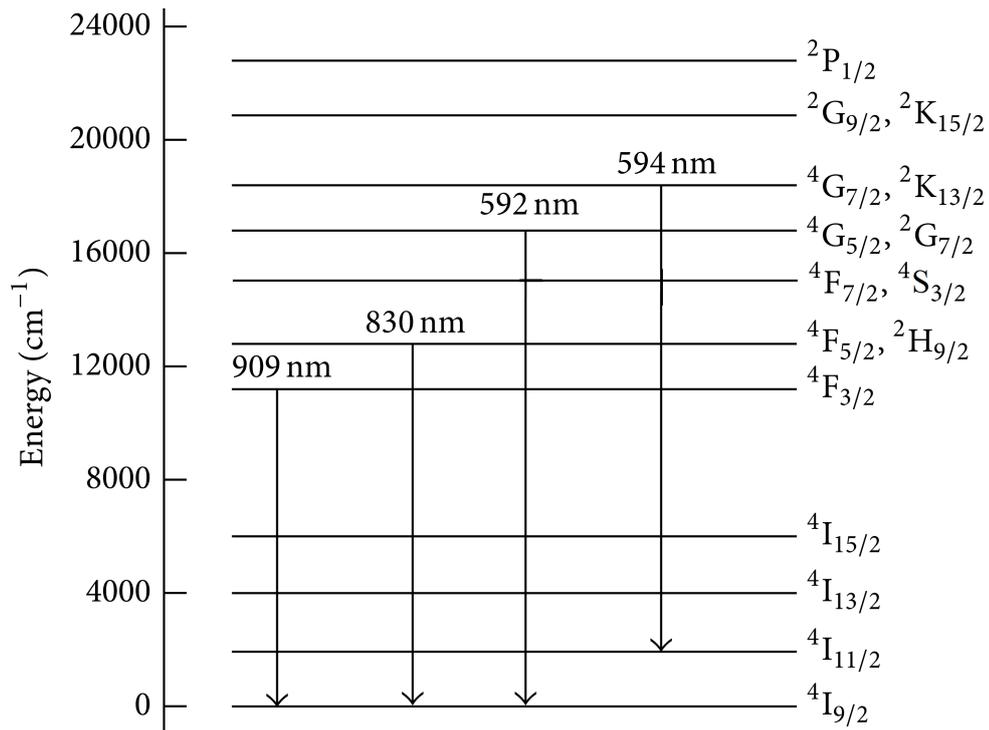


Figura 7 – Diagrama de energia teórico do íon Nd³⁺, quando excitados por um comprimento de onda de 514 nm.

Fonte: Retirado e adaptado de Cui e Hope (2015), pg. 4.

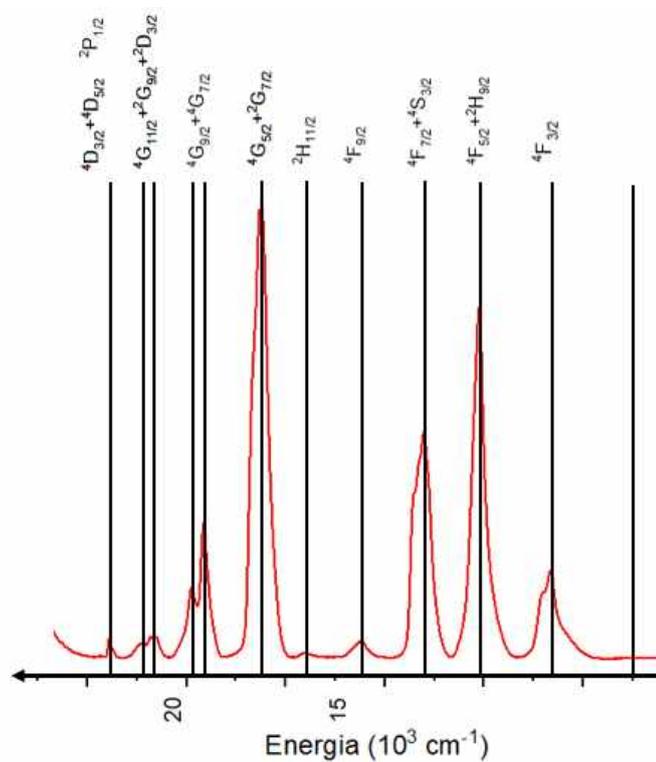


Figura 8 – Espectro de absorvância da matriz vítrea fluoroborotelureto adicionadas ao diagrama de energia do íon Nd³⁺. Fonte: Autor.

O sinal de fluxo de calor do DSC (dH/dt) é dado pela equação:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

onde dT/dt é a taxa de aquecimento, e C_p é a capacidade de calor da amostra (calor específico da amostra x peso da amostra).

Com o calor que flui para a mostra podemos obter os parâmetros: aquecimento, transição vítrea (T_g), *melting* (ponto de fusão), evaporação, e outros processos endotérmicos. E como resultado do calor que foi para fora da amostra podemos obter os parâmetros: resfriamento, cristalização, oxidação, e outros processos exotérmicos.

A figura 9 apresenta a curva característica DSC. A transição vítrea é apresentada no primeiro decaimento, o pico de cristalização o segundo, e por último o pico de *melting*.

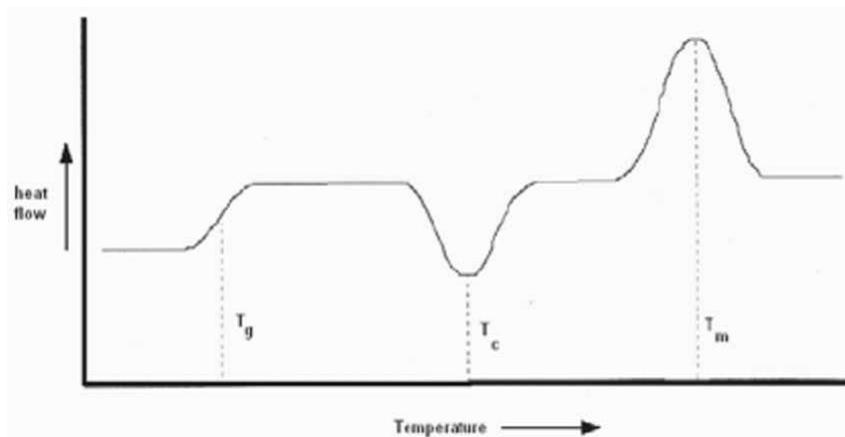


Figura 9 – Curva característica DSC, onde apresenta picos de T_g , T_c , e T_m .

Fonte: Zgoul e Habali (2008), pg. 195.

onde as referências da figura 9 representam o T_g (transição vítrea), T_c (ponto de cristalização), e T_m (ponto de *melt*).

2.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que tem como base a interação do espalhamento inelástico de luz com os modos vibracionais de um material, que podem ser afetados por variação na temperatura (BEECHEM et al., 2007). O efeito Raman ocorre devido a uma colisão inelástica, processo de espalhamento, entre uma onda incidente e uma molécula, orgânica ou inorgânica, em que o comprimento de onda incidente é diferente do refletido, podendo ter energia maior ou menor da inicial. Na interação de colisão inelástica, a onda eletromagnética interage com a matéria, fazendo com que o elétron vá para um estado virtual, descrito desta forma por não corresponder a um autoestado da molécula. Sendo o espectro Raman o espectro de vibração da molécula, indicando as propriedades químicas, onde essas vibrações são apresentadas por picos que são os fótons

espalhados (CAREY, 2012). Ao incidir o feixe de luz monocromática com frequência ν_0 no material, pode ser verificado um espalhamento de luz com frequências $\nu_0 \pm \nu_v$, se a luz tem a mesma frequência da inicial ocorre um espalhamento elástico chamado de espalhamento de Rayleigh, se a frequência for diferente da inicial é um espalhamento Raman Stokes ou Anti-Stokes, este processo é apresentado na figura 10. A intensidade de um espectro Raman Stokes e Anti- Stokes pode ser visualizado na figura 11.

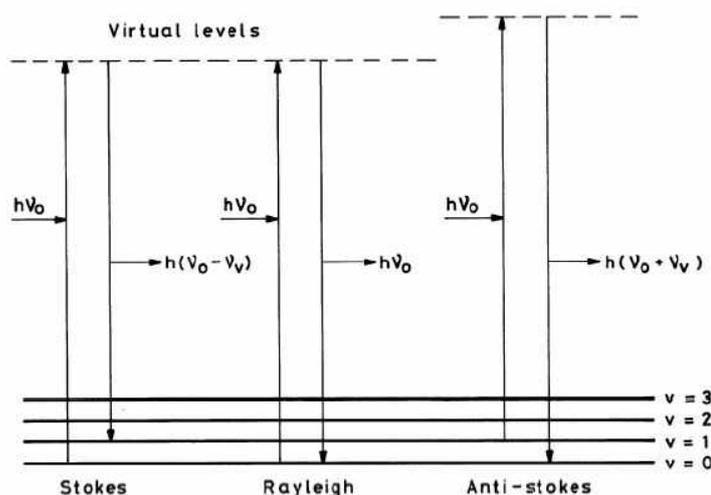


Figura 10 – Modelo idealizado dos espalhamentos Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh Raman.

Fonte: Graves e Gardiner (1989)

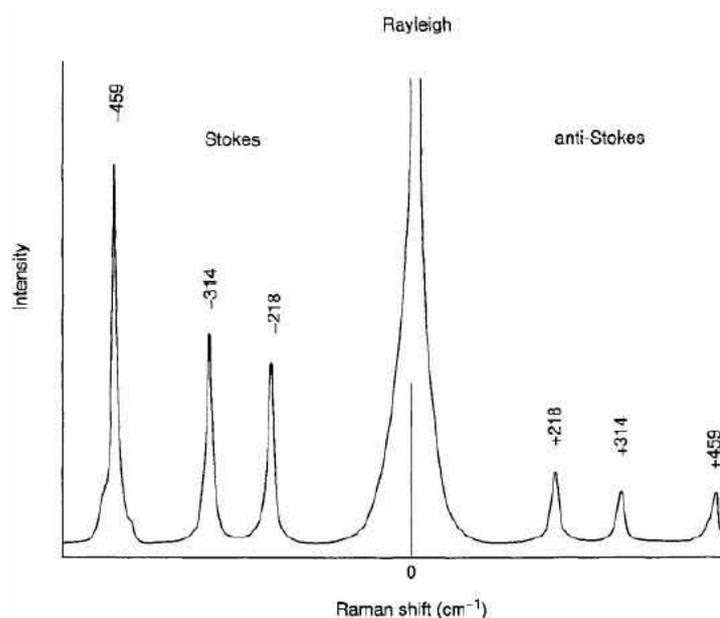


Figura 11 – Espectro Raman do CCl_4 (excitação de 488,0nm).

Fonte: Ferraro (2003).

Cada molécula interage de forma diferente na absorção da energia, isso devido a dependência de suas características, como massa dos átomos e a força da interação entre eles. Esta característica de absorção de energia é que permite diferenciar as moléculas. As vibrações moleculares podem ser classificadas como vibrações de deformação

axial (*stretching*), que são as oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, e de deformação angular (*bending*), que é devido as mudanças dos ângulos entre as ligações. A representação das vibrações moleculares está apresentado na figura 12.

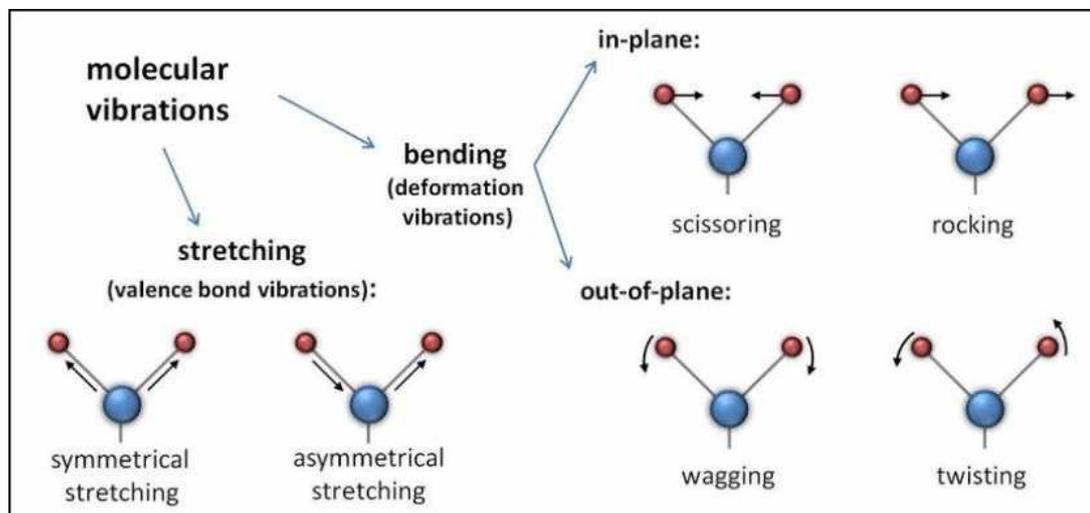


Figura 12 – Tipos de vibrações moleculares, as setas pretas indicam a direção de movimento.

Fonte: [Mutsaers \(2018\)](#), pg. 13.

A partir do espectro Raman, é possível identificar as moléculas utilizando os dados descritos na literatura; por meio de comparação com a amostra pura; ou utilizando modelagem computacional, por meio da inferência de onde estão os modos vibracionais, a partir do conhecimento da fórmula molecular e das ligações dos componentes.

2.6 Espectroscopia eletrônica de emissão

A luminescência é o fenômeno que envolve a absorção de energia de um material e sua posterior reemissão para um estado de menor energia, cujo o comprimento de onda da luz emitido é característico do material luminescente ([ATVARS; MARTELLI, 2002](#)). Os tipos de luminescência são classificadas devido a diferentes tipos de energia envolvida no processo de excitação do material, como: fotoluminescência - PL (emissão de luz devido a excitação por meio fótons), radioluminescência (por radiação ionizantes, raios γ , partícula β , raios X, etc.), catodoluminescência (emissão por feixe de elétrons), termoluminescência (emissão por meio de aquecimento do material, em que previamente absorveu energia por irradiação), sonoluminescência (emissão resultante da aplicação de um campo sonoro), além de outras formas ([FURETTA; KITIS, 2004](#)).

O dois tipos de processos radiativos, com emissão de fótons, de emissão luminescente são: a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência é o processo de emissão que envolve estados eletrônicos de mesma multiplicidade ou mesmo spin total, quando não ocorre mudança de multiplicidade de spin (transição singlete \rightarrow singlete). A fosforescên-

cia, é o processo que envolve estados de multiplicidades ou de spin total diferentes, quando ocorre mudança de spin (transição tripleto \rightarrow singleto). Assim, a fosforescência relaciona-se com os tempos de vida desde milissegundos até horas, enquanto a fluorescência tem o tempo de vida curto, de cerca de 10^{-7} s - 10^{-5} s (ATVARS; MARTELLI, 2002; KNOLL, 2010).

Um esquema de arranjo experimental típico de medida de espectro de luminescência está apresentado na figura 13. A figura 14 apresenta o diagrama de diferentes níveis de energia, afim de ilustrar os processos de absorção, fluorescência, e fosforescência.

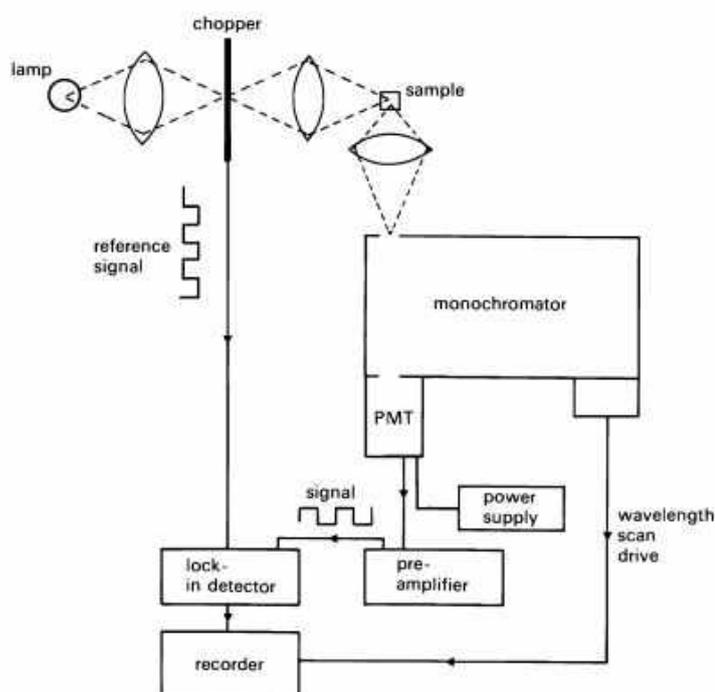


Figura 13 – Esquema de arranjo experimental típico de medida de espectro de luminescência.

Fonte: Henderson e Imbusch (2006).

2.6.1 Tempo de Vida

O tempo de vida (τ) é o tempo médio que o elétron passa no seu estado excitado antes de retornar ao estado fundamental. Sendo, a medida de fluorescência resolvida no tempo, utilizada para medir intensidades e tempos de decaimento de fluorescência. Pelo método pulsado, a amostra é exposta a um pulso de luz, onde a largura do pulso é tipicamente mais curto que o tempo de decaimento da amostra, resultando em uma população inicial N_0 no primeiro estado excitado, posteriormente essa população decai. A intensidade de decaimento é registrada permitindo medir a intensidade e a anisotropia em função do tempo (GUEVARA, 2010). A intensidade de fluorescência pode ser diminuída por muitos processos. Tais diminuições em intensidade são chamadas de supressão. A supressão resulta do encontro difusivo entre fluoróforo e supressor durante o tempo de vida do estado

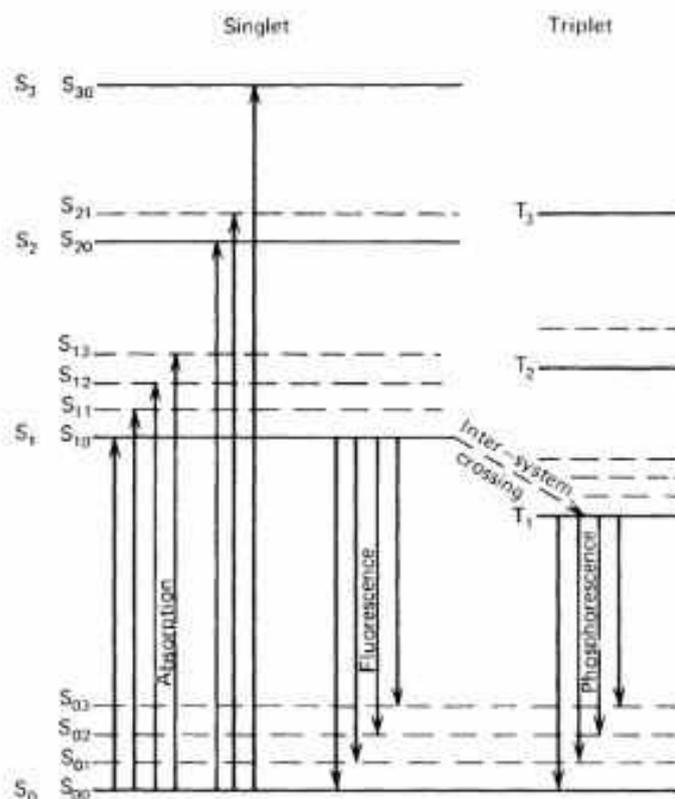


Figura 14 – Diagrama de energia especular de uma molécula orgânica, para absorção, fluorescência, e fosforescência.

Fonte: Knoll (2010), pg. 225.

excitado do fluoróforo. Uma grande variedade de interações moleculares pode resultar no fenômeno da supressão. Dentre elas, temos as reações de estados excitado, rearranjos moleculares, transferência de energia, formação de complexos no estado fundamental e supressão colisional ou dinâmica (LUIZ; LOURO, 2009). Outra importante característica da supressão colisional é a equivalência entre diminuição da intensidade de fluorescência e do tempo de vida, essa relação está atribuída a relaxação cruzada (RC) que é intensificada com o aumento da concentração do dopante. Os processos de transições não radiativas estudado por Stokowski é dado pela equação (DIGONNET, 2001b):

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + (N_t/Q)^p} \quad (5)$$

onde τ_0 é o valor do tempo de vida observado a concentração zero, N_t é o número de íons da amostra, Q é a concentração, onde $\tau = \tau_0/2$ e p são parâmetros ajustáveis. A diminuição do tempo de vida ocorre devido à diminuição da população do estado excitado devido à desexcitação por colisão. Para os vidros dopados com Nd^{3+} , o valor de $p \approx 2$ indica que o processo dominante de transferência de energia é dada pela RC, e que os íons estão uniformemente distribuídos por todo o vidro (DIGONNET, 2001b). Os parâmetros Q ,

τ_0 , p podem ser obtidos a partir do ajuste da curva do tempo de vida em função da concentração.

2.6.2 Detecção de Temperatura com Luminescência

O efeito da luminescência é afetada pela temperatura, porém pode sofrer outros estímulos externos. As mudanças induzidas que ocorrem no espectro podem ser monitoradas medindo parâmetros distintos do centro emissor, tais como: a intensidade de emissão integrada de uma única transição ou de um par de transições; o deslocamento espectral, forma de banda ou largura de banda de uma determinada transição; medições de vida útil; e a polarização, utilizando os perfis de intensidade de decaimento de tempo de emissão de estados excitado, conforme apresentado na figura 15. A termometria com base na luminescência explora as mudanças que ocorrem devido a variação de temperatura (BRITES et al., 2019).

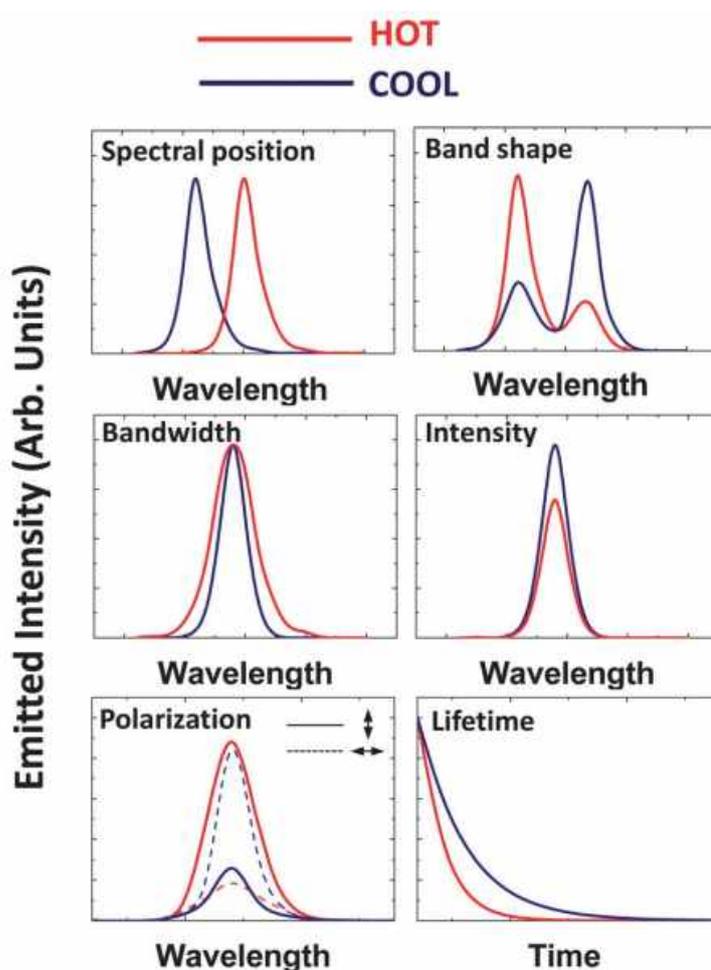


Figura 15 – Parâmetros de luminescência: deslocamento espectral; forma de banda; largura de banda; intensidade; polarização; tempo de vida.

Fonte: Jaque e Vetrone (2012), pg. 4304.

2.6.2.1 Método da Razão da Intensidade de Luminescência

Dentre os métodos de leitura de luminescência em função da temperatura, a razão de intensidade de luminescência (Luminescence Intensity Ratio - LIR) é a que tem sido mais investigada, isso devido ter uma análise simples, requerer equipamentos de baixo custo, além de ser ratiométrico e auto referenciável (DRAMICANIN, 2020). Os íons terras raras são os materiais mais estudados para o estudo do LIR, isso devido a intensidade de emissão relativa de dois estados excitados termicamente acoplados. Além disso eles possuem linhas de emissão nítidas, podendo variar as regiões espectrais no ultravioleta (UV) até próximo ao infravermelho. O método de LIR permite o monitoramento apenas das mudanças relativas de intensidade, reduzindo as flutuações de outras emissões, potência da fonte de excitação, espalhamento de luz e outros eventos externos.

O parâmetro LIR é definido como a mudança relativa na razão de intensidade de duas transições conforme variam com a mudança de temperatura (WADE et al., 2003; BRITES et al., 2012). As emissões podem ser geradas a partir de um único centro luminescente (termômetros de centro único) ou por dois centros emissores distintos (termômetros de centro duplo) (JAQUE; VETRONE, 2012; BRITES et al., 2012). Para os termômetros de centro único o LIR é definido utilizando as emissões das transições $|2\rangle \rightarrow |0\rangle$ ($I_{02} \equiv I_2$) e as transições $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ ($I_{01} \equiv I_1$), onde $|0\rangle$ é o estado fundamental, e $|1\rangle$ e $|2\rangle$ os dois estados excitados termicamente acoplados, sendo o nível $|2\rangle$ mais energético que o nível $|1\rangle$ (WADE et al., 2003; SHINN et al., 1983; LEÓN-LUIS et al., 2012). Os níveis termicamente acoplados, dois níveis de energia separados por $<2000 \text{ cm}^{-1}$, são os responsáveis pela medida do LIR, podendo o nível de energia mais alto ser efetivamente preenchido pela energia térmica. A razão de populações dos centros ópticos nos níveis energeticamente mais alto e mais baixos é proporcional a distribuição de Boltzmann (ĆIRIĆ et al., 2021), sendo a equação da LIR expressa pela equação:

$$LIR = I/I^* = A \exp(-\Delta E/k_B T) + y_0 \quad (6)$$

onde I e I^* são as intensidades integradas correspondentes às transições observadas que mudam com a temperatura. Os parâmetros A e y_0 são constantes ajustáveis, ΔE é a diferença de energia entre os níveis excitados, $k_B = 0.695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. Com base na expressão do LIR, seus valores podem ser plotados em função da temperatura absoluta (T) e os parâmetros ajustáveis podem ser obtidos pelo ajuste exponencial (WADE et al., 2003). Quando no limite de baixa potência de excitação, aquecimento induzido pelo laser é insignificante, a temperatura, T_0 , corresponde à temperatura ambiente, sendo o parâmetro termométrico LIR_0 é dado por:

$$LIR_0 = A_0 \exp(-\Delta E/k_B T_0) + y_0 \quad (7)$$

onde LIR_0 é o valor de LIR na temperatura ambiente, e T_0 é a temperatura ambiente.

2.6.3 Sensitividade Relativa

Para aplicações práticas de detecção na alteração de temperatura, um dado importante em sensores de temperatura, é saber o quanto o sistema é sensível termicamente. Sendo assim, é fundamental o conhecimento da variação com que a LIR altera em função da temperatura. Como consequência, o gap de energia ΔE é usado para obter a sensibilidade relativa (S_R) de temperatura de detecção (WADE et al., 2003), definida pela equação:

$$S_R = \frac{1}{LIR} \frac{d(LIR)}{dT} = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad (8)$$

2.6.4 Termômetro primário e secundário

O termômetro, de origem grega *thermós* (calor) e *metron* (medir), é um dispositivo que mede a temperatura ou gradiente de temperatura, usando as alterações das grandezas físicas que variam com a temperatura. Existem diversas aplicações para o uso do termômetro, como na medicina, culinária, meteorologia, industriais, e outras. Os termômetros possuem classificação, como óptico e não óptico. Os ópticos podem ser composto por moléculas orgânicas, inorgânicas ou híbridas. As principais vantagens do termômetro óptico são: grande versatilidade, simples produção, apresenta resposta para baixas temperaturas, pode ser fabricadas em tamanhos pequenos (CARLOS; PALACIO, 2015).

Os termômetros ópticos podem ser divididos em dois grupos, primários e secundários. Os termômetros primários medem a temperatura absoluta sem a necessidade de realizar uma calibração. Enquanto que os termômetros secundários necessitam ser calibrados juntamente com um termômetro primário, referência, pelo menos em uma temperatura ou em várias temperaturas fixas, e usualmente são difíceis de serem calibrados em escala nanométrica (BRITES et al., 2012; MARTINS et al., 2021).

Assim, para verificar se o termômetro é um termômetro primário, é necessário calcular a temperatura fazendo a razão entre o LIR/LIR_0 , pelas equações (6) e (7), resultando a equação (BRITES et al., 2019):

$$T = [1/T_0 - (k_B/\Delta E) \ln(LIR/LIR_0)]^{-1} \quad (9)$$

onde T_0 é a temperatura ambiente, LIR_0 é a LIR em temperatura ambiente, e ΔE é a diferença de energia entre os níveis excitados.

3 Procedimento Experimental

A matriz de composição $(100-x)(60\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3)-x\text{Nd}_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, \text{ e } 3.0$ mol%) foi sintetizada pelo método de *melt-quenching*¹, sendo os compostos misturados para obter a homogeneização, e colocados em cadinhos de ouro (Au) revestidos por platina. A fusão ocorreu em forno elétrico a 750°C por 30 min, e depois o *melt* em molde de aço inoxidável pré-aquecido a 280°C . As amostras foram reaquecidas em forno a 280°C , e posteriormente deixado esfriar a temperatura ambiente. Por fim, foram cortadas e polidas, com espessura final de aproximadamente 2 mm. A figura 16 apresenta as amostras preparadas, com coloração roxa, que ao olho nu pode ser visto como todas homogêneas. Todas as amostras foram sintetizadas, pelo professor Dr. Danilo Manzani, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

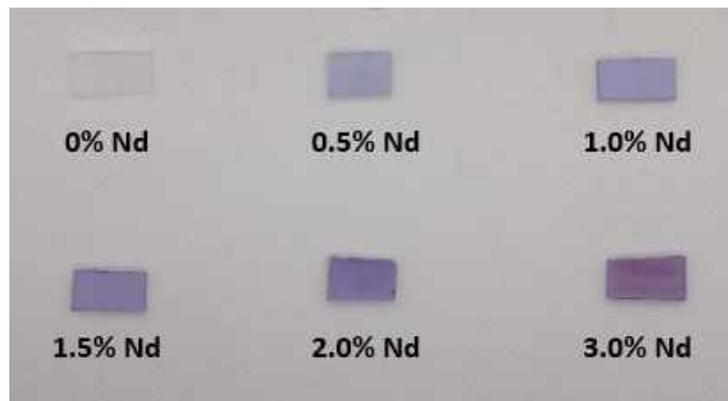


Figura 16 – Amostras da matriz vítrea $(100-x)(60\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3)-x\text{Nd}_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, \text{ e } 3.0$ mol%).

3.1 Coleta de dados

Para a análise de Absorção Óptica (AO), foi utilizado o espectrômetro Shimadzu UV3600, com range de 340 a 1000 nm, absorção no UV-Vis-NIR.

As curvas de DSC (Differential Scanning Calorimeter) foram obtidas a partir do DSC TA Q20, com range de 300 a 450°C e rampa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ usando cadinho de alumínio sob atmosfera de N_2 , onde se pode obter a transição vítrea (T_g), ponto de cristalização (T_x), e o ponto máximo de cristalização (T_p), as temperaturas foram extraídas das curvas com erro de $\pm 2^\circ\text{C}$. O parâmetro T foi utilizado para avaliar a estabilidade térmica e o ponto de cristalização (erro de $\pm 1^\circ\text{C}$).

¹ Técnica de fabricação de vidro, em que se mistura os compostos, posteriormente aquece o material para que ocorra a fusão, e faz o resfriamento usualmente em uma chapa para obter o vidro.

Para obter os espectros de luminescência, foi utilizado um espectrômetro compacto modelo Thorlabs CCS200 com resolução de 4 pixels/nm, com laser de excitação em 532 nm no range de 750 e 1000 nm. A fonte de excitação foi modulada por um chopper óptico na frequência de 300 Hz. A luz emitida pela amostra foi colimada por lentes e focada em um fotodetector de silício.

Os valores para tempo de vida (TV) foram obtidos com um desvio padrão de $< 5 \mu\text{s}$. Foi utilizado um filtro passa alto para as medidas de PL e TV para eliminar a luz difusa. Tanto as medidas de PL quanto para as de TV, as amostras foram colocadas no criostato, Janis (modelo VPF-100), em atmosfera de nitrogênio líquido que trabalha no intervalo de 77 K a 500 K.

Na espectroscopia Raman foi utilizado o espectrômetro LabRAM HR Evolution Horiba no range de $150\text{--}820 \text{ cm}^{-1}$ com resolução espectral de 1 cm^{-1} , laser de excitação em 532 nm e potência de 50 mW para todas as amostras.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo será apresentado os resultados experimentais obtidos pela absorção óptica, calorimetria diferencial de varredura, Raman, tempo de vida, luminescência, razão da intensidade de luminescência, sensibilidade relativa, temperatura calculada, e repetibilidade da amostra de 0.5% Nd^{3+} , para a matriz vítrea fluoroborotelureto dopada com diferentes concentrações de Nd^{3+} no range de 280 a 480 K.

4.1 Espectro de absorbância

A figura 17 apresenta o espectro de absorção da matriz vítrea fluoroborotelureto sem dopagem e dopadas com diferentes concentrações de Nd^{3+} . Como pode ser visto a matriz dopada apresenta as bandas características do Nd, e a não dopada (0% Nd) é transparente na faixa de 400 a 1000 nm. As faixas de absorção estreitas são atribuídas às transições eletrônicas f-f do estado fundamental do Nd^{3+} ($^4I_{9/2}$) para os estados excitados, conforme apresentado na figura 17. Pode ser notado que as intensidades das faixas de absorção aumentam em função da concentração de Nd^{3+} de forma linear. A figura 18 apresenta essa variação de intensidade da banda em 584nm, sendo as bandas em 584, 746 e 805 nm mais intensas, como as do silicato (SERQUEIRA et al., 2011a), fosfato (DANTAS et al., 2013) e vidros telurite (LINGANNA et al., 2016; ZHOU et al., 2017).

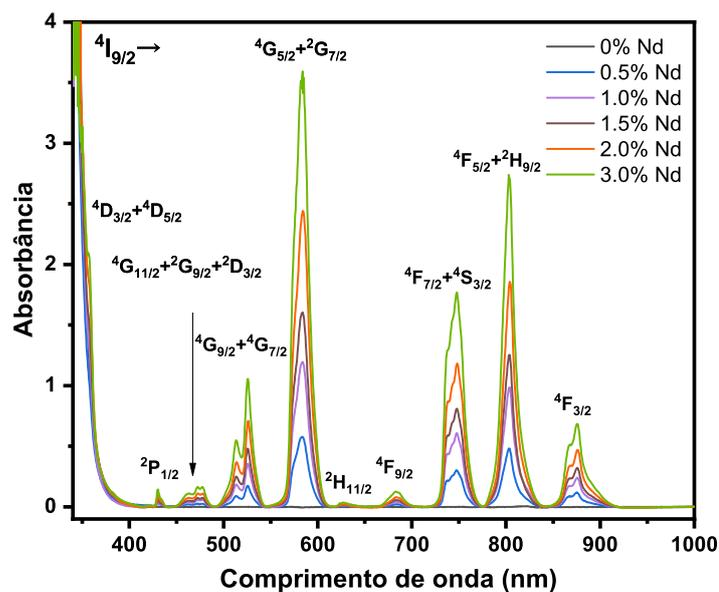


Figura 17 – Espectro de absorção da matriz vítrea fluoroborotelureto dopada e não dopada com Nd^{3+} .

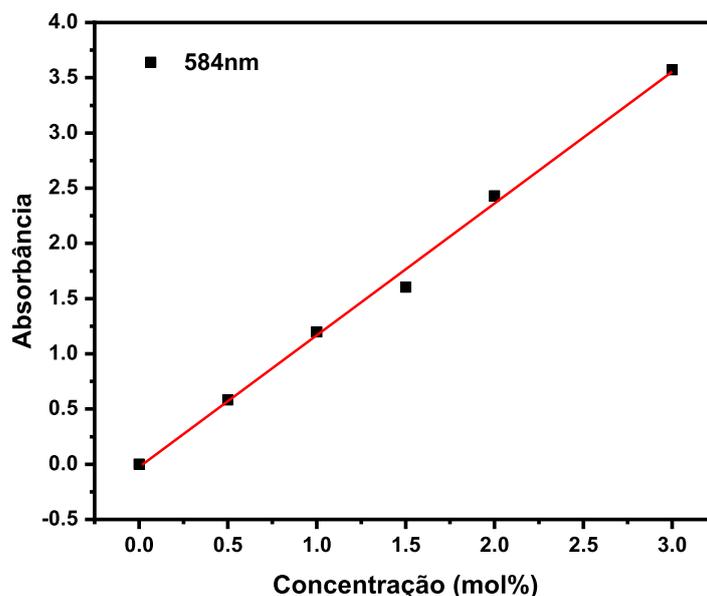


Figura 18 – Absorbância em função da concentração de Nd^{3+} para a banda em 584 nm, a linha vermelha é um guia para os olhos.

4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

A figura 19a apresenta as curvas de DSC das amostras da matriz vítrea fluoroborotelureto para as diferentes concentrações de Nd^{3+} . A amostra não dopada, homogênea e termoestável, apresenta um T_g e ΔT de 321 °C e > 124 °C, respectivamente. Ao acrescentar Nd^{3+} , o ponto T_g cresce até 1.0% ($T_g = 330$ °C), atribuído a um aumento na rigidez da rede em função da concentração de Nd_2O_3 . Por outro lado, um pico de cristalização exotérmica é inicialmente observado para a amostra dopada com 0.5% com valor T_p de 431 °C, que desloca para temperaturas mais baixas em (416 °C) para a amostra de 1.0% Nd. Esta mudança é seguida por uma diminuição na estabilidade térmica, ΔT , sugerindo que o Nd^{3+} desestabiliza a rede fluoroborotelureto contra a cristalização e atua como agente nucleante reduzindo a energia de cristalização em função do aumento da concentração de dopagem. Apesar das amostras contendo 1.5% e 2.0% de Nd_2O_3 apresentarem quase o mesmo T_g , T_p , e ΔT de cerca de 329 °C, 410 °C, e 62 °C, respectivamente, o pico de cristalização também mudou para uma temperatura mais baixa em comparação com o valor T_p da amostra de 1.0%, e ainda mais quando comparado ao T_p da amostra de 3.0% Nd (404 °C). O deslocamento de T_p também é acompanhado por uma diminuição de ΔT para 30 °C (3.0% Nd), reforçando que o Nd_2O_3 atua como modificador do vidro. Os pontos de T_g e ΔT em função da concentração de Nd_2O_3 estão apresentados na figura 19b.

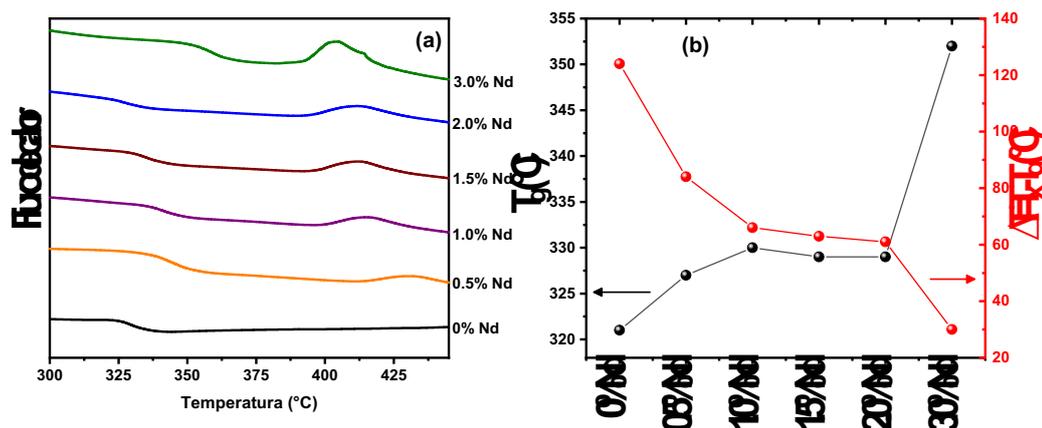


Figura 19 – (a) Curvas DSC obtidas para matriz vítrea fluoroborotelureto dopada com Nd^{3+} , e (b) transição vítrea, T_g , e parâmetro de estabilidade térmica, ΔT , em função da concentração molar de Nd_2O_3 .

4.3 Raman

Tendo em vista os resultados da análise térmica relacionados à diminuição da estabilidade térmica frente à cristalização em função da concentração de dopagem, a espectroscopia Raman foi realizada para entender a modificação da rede vítrea. Em geral, o espectro Raman das amostras não dopadas e dopadas com Nd^{3+} na matriz vítrea fluoroborotelureto são denominadas pelo modo *stretching* atribuído ao $[\text{TeO}_n]$ unidades independentemente da concentração de dopante, como apresentado na figura 20. As bandas Raman de 550 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} são compostas principalmente pelos modos *stretching* de três poliedros distintos: unidades bipiramidais trigonais $[\text{TeO}_4]$, $[\text{TeO}_{3+1}]$ unidades resultantes da conversão de $[\text{TeO}_4]$ devido a presença modificador BaF_2 (um Te–O a ligação é alongada), e menos conectado a unidades de $[\text{TeO}_3]$ (SOUZA et al., 2022; MANZANI et al., 2019). A banda centrada em 480 cm^{-1} (de 390 cm^{-1} a 550 cm^{-1}) envolve o modo *stretching* atribuído ao inter simétrico e *'intrachain'* de Te–O–Te ligações de ponte e o modo *bending* angular O–Te–O, que permanece a mesma intensidade, independentemente da dopagem de concentração, atestando o baixo grau de despolimerização da rede vítrea promovido pelo aumento da concentração de Nd_2O_3 (SOUZA et al., 2022; LALLA et al., 2020; CERIOTTI et al., 2006), a figura 21 apresenta as mesmas curvas de espectro Raman porém normalizadas e com linha de base, e como pode ser verificado não é notado alteração de intensidade, atestando assim que o acréscimo de Nd_2O_3 não modifica significativamente a estrutura da matriz, os modos vibracionais do Nd_2O_3 podem ser verificados na literatura para comparação (SERQUEIRA et al., 2011b; UMESH et al., 2012). As bandas de baixa frequência correspondem às vibrações translatórias e rotatórias do TeO_2 equatorial em um composto puro. A banda Raman de baixa intensidade centrada em 290 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo *bending* do O–Te–O angular por causa da vibração combinada dos átomos de oxigênio equatorial e axial de $[\text{TeO}_{3+1}]$ e $[\text{TeO}_4]$ (LALLA et al.,

2020; RODRIGUEZ et al., 2013). Para verificar se a variação de temperatura influencia na estrutura do material, foram realizadas medidas de Raman em função da temperatura para todas as amostras, as mesmas não apresentaram mudança na estrutura, como apresentado na figura 22 da amostra de 3.0% Nd^{3+} em que foi variado a temperatura de 10 em 10 K no range de 30 a 500 K.

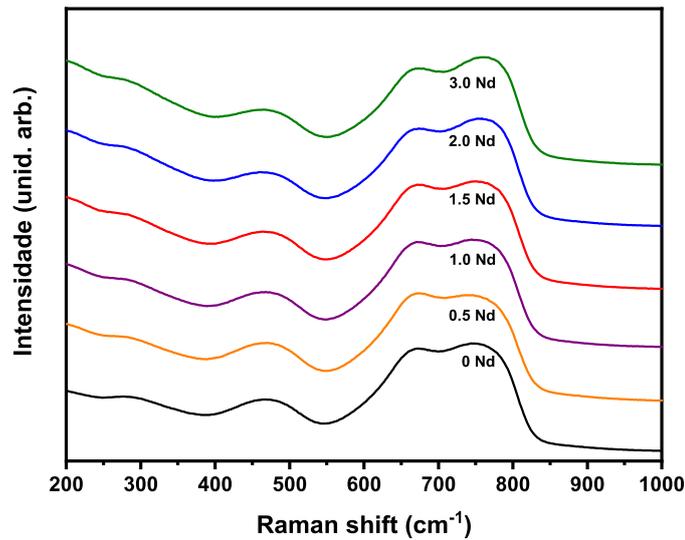


Figura 20 – Espectro Raman das amostras da matriz vítrea fluoroborotelureto sem dopagem e com dopagem de Nd^{3+} .

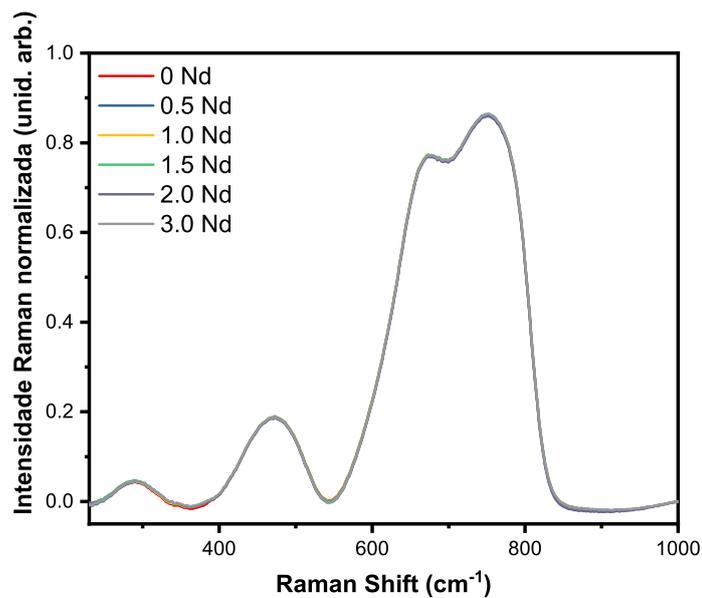


Figura 21 – Espectro Raman normalizado e com linha de base das amostras da matriz vítrea fluoroborotelureto sem dopagem e com dopagem de Nd^{3+} .

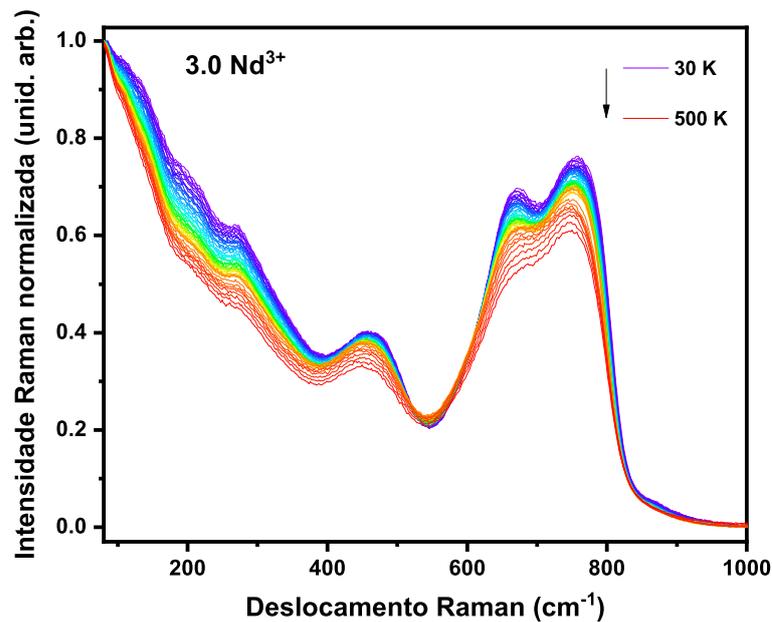


Figura 22 – Espectro Raman da amostra de 3.0% Nd^{3+} da matriz vítrea fluoroborotelu-reto em função da temperatura, variando a temperatura de 10 em 10 K no intervalo de 30 a 500 K.

4.4 Tempo de Vida

A figura 23 apresenta as curvas de decaimento de tempo de vida da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (890 nm) para as amostras vítreas dopadas com Nd^{3+} . Pode ser facilmente observado que ocorre o decréscimo do tempo de vida com o aumento da concentração de Nd^{3+} , de 186.9 μs para a amostra de 0.5% Nd e 48.5 μs para a amostra de 3.0% Nd como mostrado na Figura 24. Este comportamento sugere um *self-quenching*¹ da emissão de Nd^{3+} resultante do aumento da concentração do dopante, onde pode ser observado pelo espectro de emissão que um pico diminui enquanto o outro aumenta com a variação de concentração de Nd^{3+} , apresentado na figura 25. Sendo assim, o aumento da concentração é responsável por melhorar os decaimentos não radiativos diminuindo os valores de vida vida através dos efeitos de RC.

Nesse caso, a RC ocorre de um íon excitado do ${}^4F_{3/2}$ que decai no nível ${}^4I_{15/2}$, emitindo um fóton e transferindo parte da sua energia a um íon próximo ao estado fundamental, promovendo-o a um estado excitado em que ambos decaem rapidamente de forma não radiativa para o estado fundamental (ANDRADE et al., 2003) como mostrado no *inset* da figura 24. Tal fenômeno aumenta a taxa não radiativa refletindo na redução do tempo de vida da luminescência (JACOBS; WEBER, 1976). Esta dependência é nor-

¹ Termo utilizado para denotar quando dois íons trocam de energia simultaneamente, um inicialmente no estado excitado e outro no estado fundamental, sendo a diminuição de energia do primeiro íon igual ao aumento da energia do segundo íon.

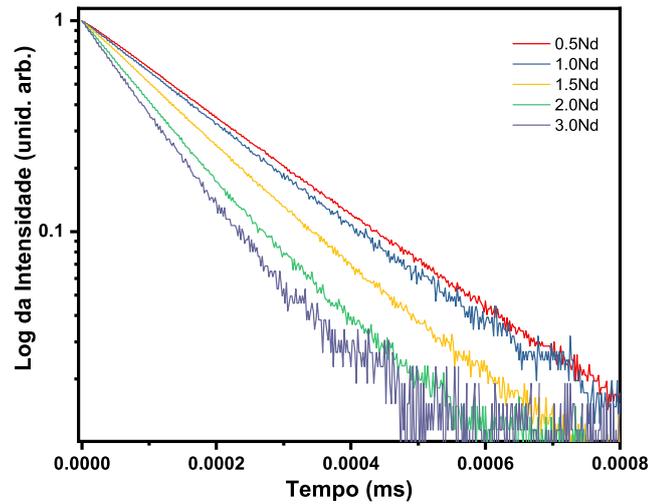


Figura 23 – Log das curvas de decaimento de luminescência do x% Nd³⁺ em 300K.

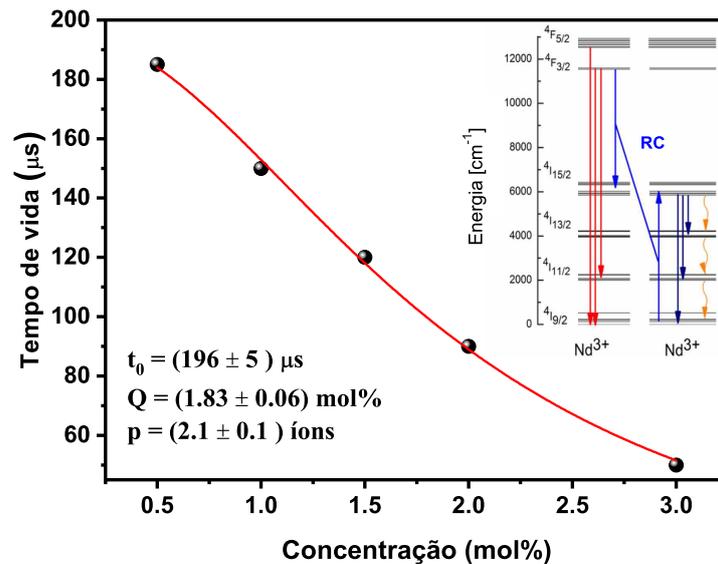


Figura 24 – Tempo de vida nas diferentes amostras a 300K, no *inset* está o diagrama de energia do Nd³⁺, *inset* retirado e adaptado de (BEDNARKIEWICZ et al., 2011)

malmente ajustada pela equação empírica, equação (5) (MINISCALCO, 2001). Os dados na figura 24 foram ajustados com a equação (5), resultando em 196 μs , 1.83 mol% e 2.1, para τ_0 , Q e p , respectivamente.

O valor ajustável de p próximo a 2 está de acordo com a teoria de transferência de energia envolvendo um par de elétrons de Nd³⁺, com a RC sendo o processo não radiativo dominante. Sabe-se que o tempo de vida experimental é definido como $\tau_{exp}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + W_{NR}$, onde τ_{rad}^{-1} é o tempo de vida radiativo do íon e W_{NR} é o processo de extinção do tempo

de vida, nesse caso é a RC.

4.5 Espectro de Luminescência

A figura 25 apresenta o espectro de emissão de luminescência no intervalo de 775 a 950 nm sobre excitação de 532 nm com potência de 50 mW, para as x% Nd³⁺ a temperatura ambiente. As amostras dopadas com Nd³⁺ apresentam duas bandas de emissão no intervalo característico das transições eletrônicas ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{3/2}$ para o estado fundamental ${}^4I_{9/2}$ em ~ 820 nm e entre 840-940 nm, respectivamente. As transições eletrônicas do ${}^4F_{5/2}$ da figura 25 não se apresentam muito visíveis devido a temperatura de leitura (300 K) não apresentar uma intensidade alta e ao achatamento das curvas de modo que pudessem ser colocadas uma sobre a outra. Como pode ser observado, o perfil da transição de luminescência do ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ altera em função da concentração de Nd³⁺. Como podemos ver, na amostra de 0.5% Nd o pico em 876 nm é mais intenso que o de 896 nm. Ao acrescentar Nd₂O₃, a intensidade do pico em 876 nm reduz em comparação ao pico de 896 nm. Essa inversão de pico pode estar atribuída a relaxação cruzada, onde os fótons emitidos com energia equivalente a 11415 cm^{-1} (876 nm) podem ser reabsorvidos por um elétron no estado fundamental ou em um estado excitado, com um rápido decaimento não radiativo.

Para o nosso conhecimento, essa alteração no perfil da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ não foi observada, na literatura, em função da concentração. Esses resultados indicam que o decaimento para certas transições eletrônicas é priorizado com o aumento da concentração. A figura 28 mostra a deconvolução da amostra de 0.5% Nd, sendo as 3 bandas em 865, 876, e 896 nm, correspondentes aos níveis Stark metaestáveis do ${}^4F_{3/2}$. A figura 27 apresenta a área de deconvolução da luminescência das bandas 876 nm e 896 nm.

4.6 Razão da intensidade de luminescência e Sensitividade Relativa

Para verificar se este sistema é candidato a termômetro óptico, também foi realizado um estudo da luminescência em função da temperatura para todas as amostras. A figura 28, apresenta o espectro de luminescência da amostra de 0.5% Nd³⁺, e a figura 29 apresenta os espectros de luminescência das amostras de 1.0%, 1.5%, 2.0%, e 3.0% de Nd³⁺ em função da temperatura, de 280 a 480 K, em que a área de ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ dos níveis de acoplamento térmico, são atribuídos às bandas centradas em 820 nm e 890 nm, respectivamente. Como pode ser visto, a área da banda centrada em 820 nm aumenta com a temperatura enquanto a área da banda centrada em 890 nm diminui. A razão de intensidade de luminescência (LIR) dessas bandas foi feita para todas

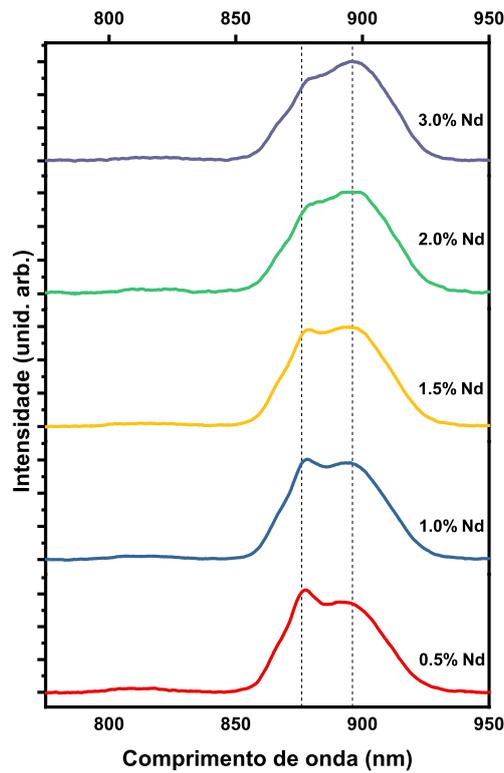


Figura 25 – Espectro de luminescência para as amostras fluoroborotelureto x% Nd³⁺ a temperatura ambiente. As linhas tracejadas na vertical marcam os comprimentos de onda em 876 e 896 nm.

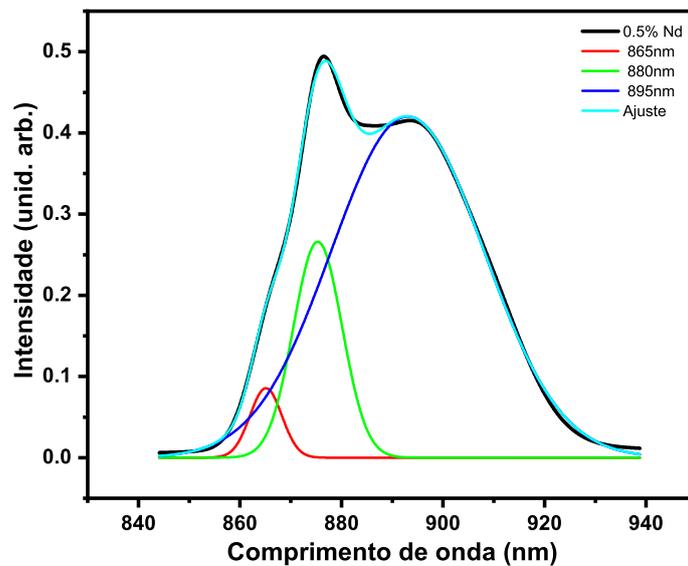


Figura 26 – Deconvolução da banda de luminescência da amostra de 0.5% Nd, a temperatura ambiente.

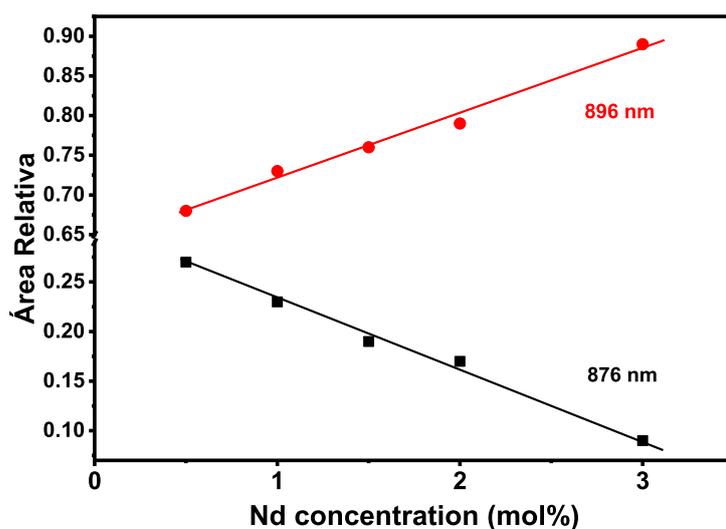


Figura 27 – Área relativa da luminescência das bandas 876 nm e 896 nm para as diferentes concentrações de Nd_2O_3 .

as amostras conforme apresentado na figura 30 para a amostra de 0.5% Nd^{3+} , e para as amostras de 1.0%, 1.5%, 2.0%, e 3.0% de Nd^{3+} na figura 29. Os dados foram ajustados pela distribuição de Boltzmann, equação (6), conforme mostrado pelas linhas contínua em vermelho.

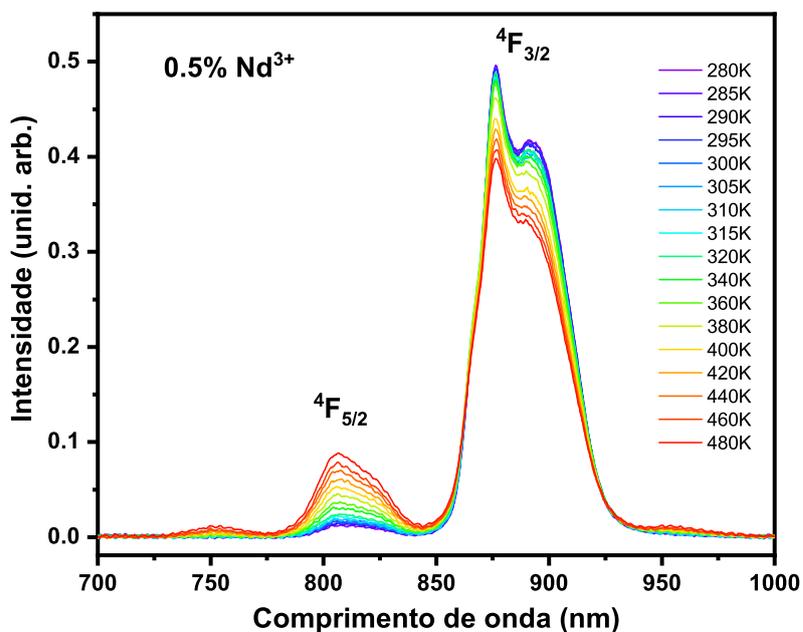


Figura 28 – Espectro de luminescência da amostra 0.5% Nd^{3+} em função da temperatura.

A partir do ajuste do LIR, pela equação (6), foi encontrado os parâmetros ajustáveis ΔE , que corresponde à diferença de energia entre os estados excitados $^4F_{3/2}$ e $^4F_{5/2}$,

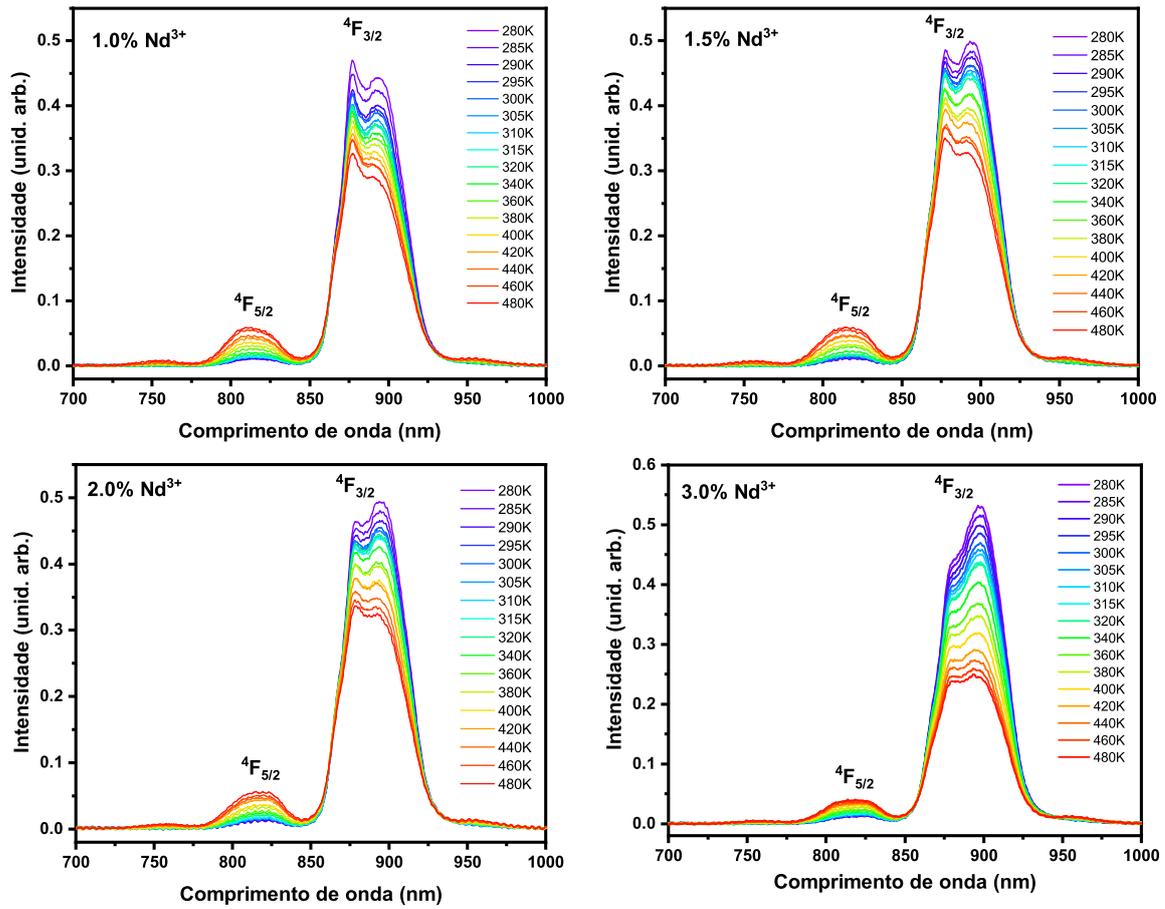


Figura 29 – Espectros de luminescência das amostras de 1.0%, 1.5%, 2.0, e 3.0% de Nd^{3+} em função da temperatura.

e da constante ajustável A , apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros ajustáveis obtidos a partir do ajuste das curvas de LIR.

Amostra (% Nd^{3+})	ΔE	A
0.5	987 ± 30	3.40 ± 0.24
1.0	997 ± 30	3.00 ± 0.24
1.5	1002 ± 30	2.79 ± 0.16
2.0	942 ± 30	2.32 ± 0.18
3.0	920 ± 30	2.15 ± 0.22

A sensibilidade relativa em função da temperatura pode ser obtida usando o valor de ΔE na equação (8). Como a amostra com 0.5% Nd^{3+} tem a maior variação de LIR na faixa de temperatura estudada, esta amostra tem a melhor sensibilidade relativa e os valores de S_R encontrados são mostrados na figura 32. A incerteza na temperatura, figura 33, foi obtida usando a equação $\delta T = 1/S_r \delta LIR/LIR$ no intervalo de 280-480 K com a faixa de incerteza variando entre 0.6 e 1.8 K, onde $\delta LIR/LIR$ é cerca de 1% obtido a partir do desvio padrão de múltiplos espectros de luminescência. Comparando os

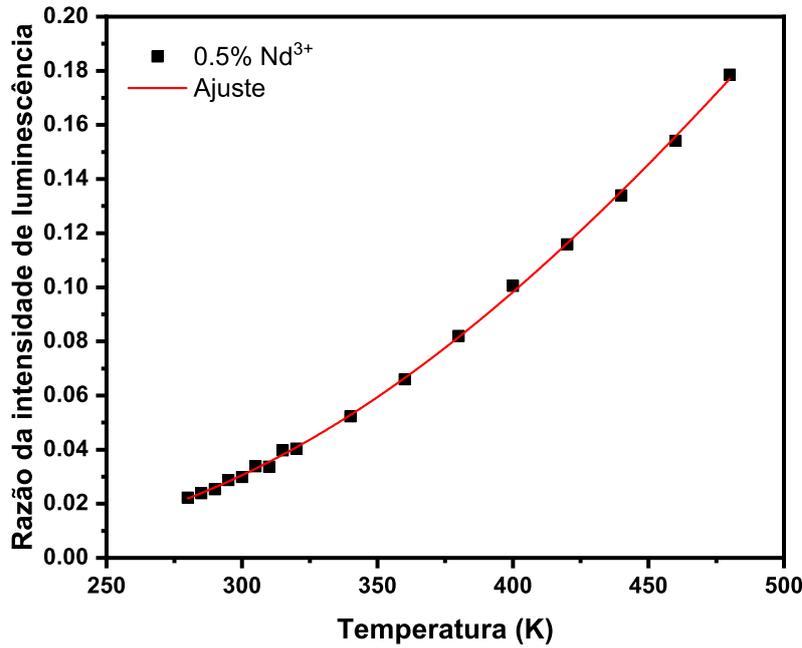


Figura 30 – Razão da intensidade de luminescência para a amostra de 0.5% Nd^{3+} , a linha vermelha representa o ajuste da curva.

resultados com outros trabalhos na literatura, conforme mostrado na Tabela 5, podemos ver que o valor de S_R em 300 K está na mesma ordem de grandeza.

Tabela 5 – Sensitividade relativa para íons Nd^{3+} em matrizes vítreas e cerâmicas.

Materiais termométricos ópticos	T (K)	$S_{r_{max}} (\%K^{-1})$	Ref.
LaSrGaO_4	300	0.19	(XING et al., 2020)
Y_2SiO_5	300	1.44	(MACIEL; RAKOV, 2020)
$\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$	300	1.5	(MESSIAS et al., 2020)
$\text{TeO}_2 - \text{BaF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Nd}_2\text{O}_3$	300	1.58	Este trabalho
$\text{Ba}_4\text{La}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_6\text{O}_30$	300	1.83	(SHI et al., 2019)
LaPO_4	280	1.72	(SUO et al., 2020)
Y_2O_3	290	1.51	(KOLESNIKOV et al., 2019a)
$\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$	416	1.05	(CAI et al., 2018)
$\text{SiO}_2 - \text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 : \text{EuF}_3/\text{NdF}$	420	1.02	(ZHAO et al., 2017)
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Nd}^{3+}$	600	0.17	(HARO-GONZÁLEZ et al., 2011)

Para verificar se o termômetro óptico estudado é um termômetro primário, ou seja, se este termômetro pode ser utilizado sem referência, foi calculada a temperatura usando a equação (9) para a amostra de 0.5% Nd^{3+} , onde T_0 é a temperatura ambiente, LIR_0 com valor de 0.02991 ± 0.005 . As temperaturas calculadas para a amostra de 0.5% Nd^{3+} estão presentes na figura 34 (círculos sólidos em azul). Conforme observado, o ajuste linear, linha vermelha, coincide com a temperatura esperada (linha preta), indicando que este vidro dopado com Nd^{3+} é um termômetro óptico primário. Ajustando os dados com

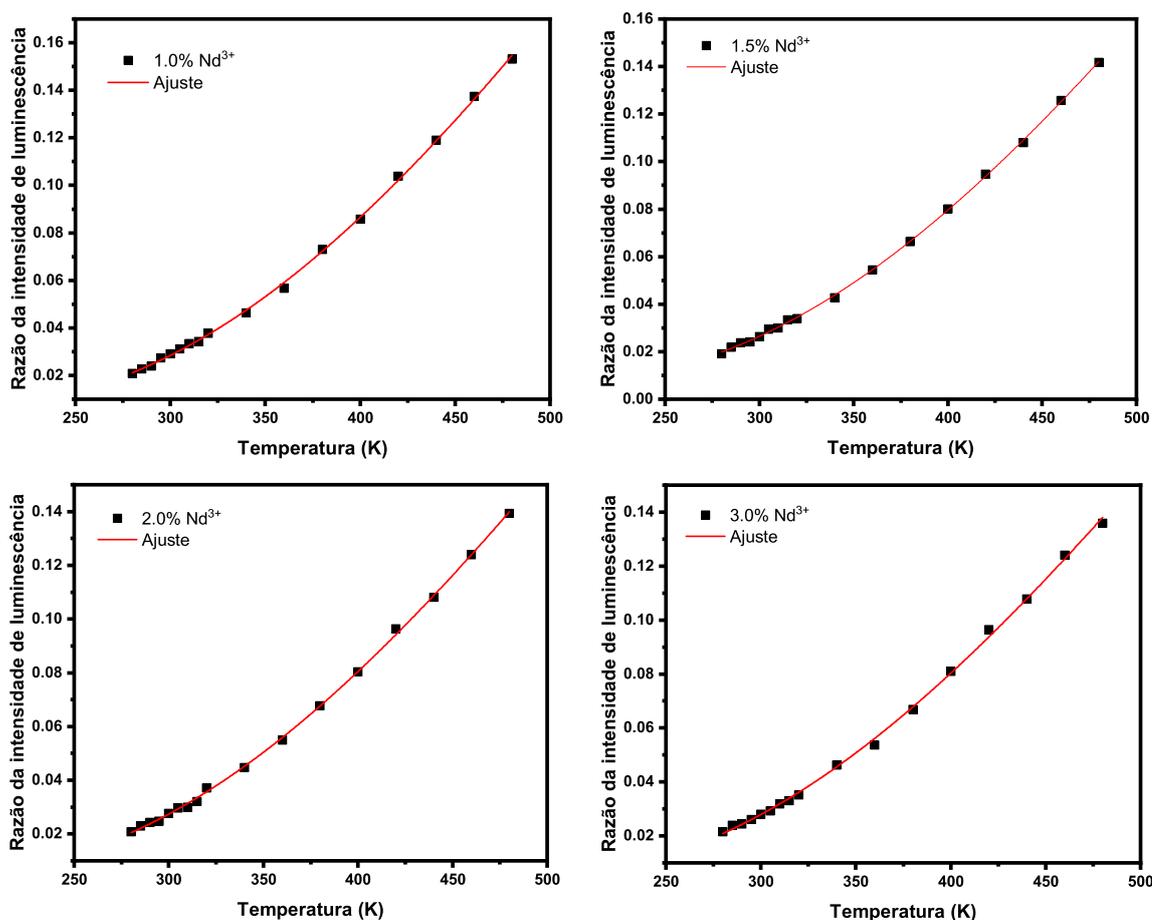


Figura 31 – Razão da intensidade de luminescência para as amostras de 1.0%, 1.5%, 2.0%, e 3.0% de Nd³⁺, a linha vermelha representa o ajuste da curva.

uma expressão linear, o coeficiente angular obtido de 0.995 e o coeficiente de correlação $R = 0.999$.

Por fim, para obter a repetibilidade foi realizado a correlação termométrica da razão das intensidades integrada entre as emissões ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (I_{820}) e ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (I_{890}) para a amostra de 0.5% Nd³⁺. Os espectros foram coletados nos ciclos de aquecimento (320 K) e resfriamento (290 K). Como pode ser visto na figura 35, para a temperatura de 290 K a variação da LIR foi de apenas 3.5%, o que corresponde a uma variação máxima de temperatura de $\delta T_{max} = 2.2$ K. Também pode ser observado, de acordo com a figura 35, que a variação diminui para temperaturas mais altas, assim, aumentando sua acurácia e precisão.

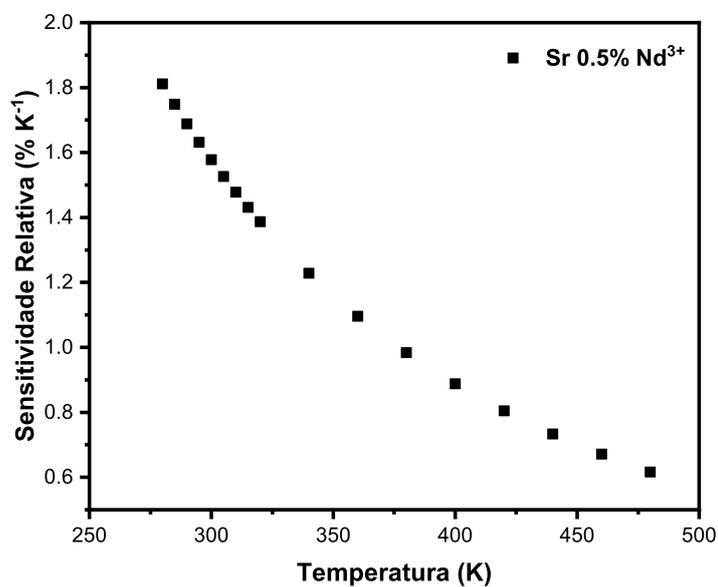


Figura 32 – Sensitividade relativa da amostra de 0.5% Nd³⁺ no intervalo de 280 a 480 K.

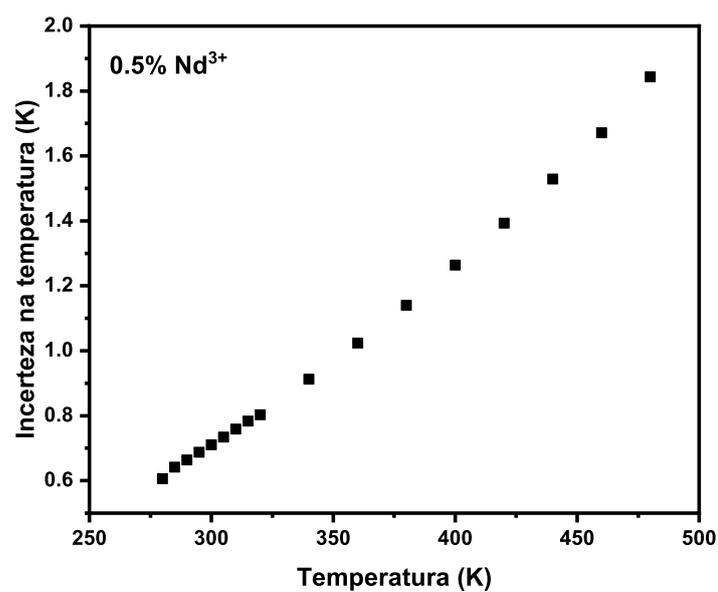


Figura 33 – Incerteza na temperatura da amostra de 0.5% Nd³⁺ no intervalo de 280 a 480 K.

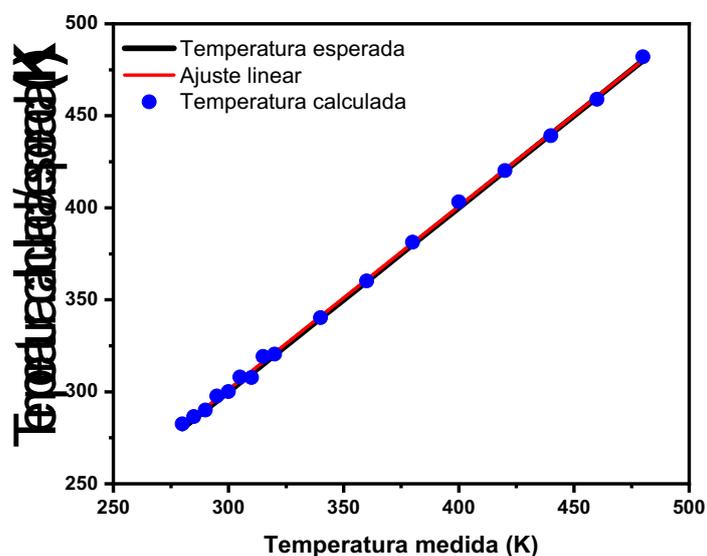


Figura 34 – Gráfico das temperaturas calculadas e mensuradas, para a amostra de 0.5% Nd³⁺. Os círculos sólidos em azul representam a temperatura calculada, a linha preta representa as temperaturas esperadas, e a linha vermelha apresentam o ajuste dos dados.

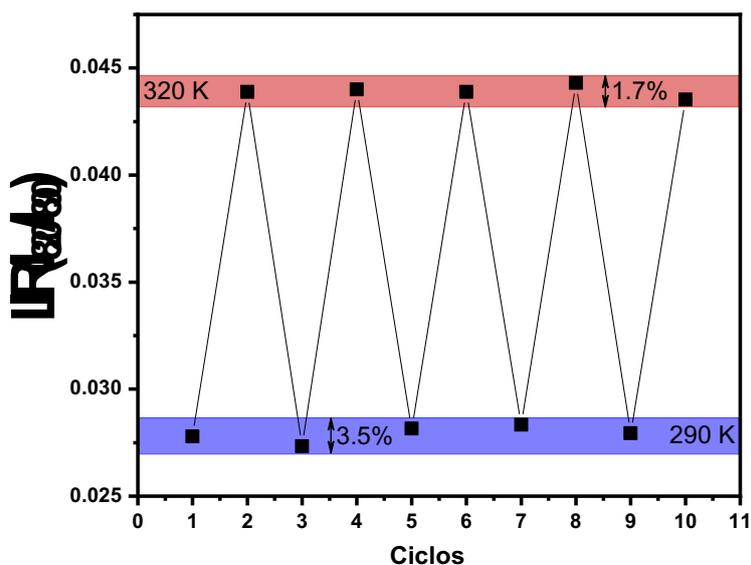


Figura 35 – Repetibilidade da amostra de 0.5% Nd³⁺ para o ciclo de temperatura do LIR. O espectro foi coletado em ciclos, aquecendo (320 K) e resfriando (290 K).

5 Conclusão

Este trabalho apresentou o estudo das propriedades ópticas e estruturais do vidro de fluoroborotelureto dopado com Nd^{3+} , foi demonstrado a aplicação como termômetro óptico de infravermelho próximo no intervalo de 280 a 480 K através do uso do método da razão de intensidade de luminescência de duas transições termoacopladas. As concentrações de Nd^{3+} foram variadas em 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, e 3.0%. A análise de DSC apresentou que ao aumentar a concentração de Nd^{3+} faz com que a temperatura de transição vítrea se desloque para temperatura mais altas, assim influenciando a estrutura do material, atribuído a um aumento na rigidez da rede. Como mostrado pela espectroscopia Raman, o feito da dopagem não modificou significativamente a rede vítrea. Também foi realizado as medidas Raman em função da variação de temperatura, onde também não apresentou modificações significativas da estrutura. A partir dos espectros de luminescência à temperatura ambiente, observou-se que o perfil das bandas de emissão relacionadas as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ mudam com a adição de Nd_2O_3 . Além disso, os resultados das medidas de decaimento de luminescência mostraram um aumento na relaxação cruzada com o aumento da dopagem Nd^{3+} , e tal processo pode distorcer o espectro de emissão com uma supressão da intensidade no pico de 876 nm. Por fim, as medidas de luminescência em função da temperatura, também mostram um comportamento oposto da intensidade de emissão das bandas centradas em 820 nm (aumento de intensidade) e 890 nm (diminuição de intensidade) mostrando uma dependência térmica entre elas para povoar esses níveis. Em geral, os resultados demonstraram que o vidro fluoroborotelureto dopado com Nd^{3+} pode ser obtido e é adequado para aplicação como termômetro óptico primário operando na região do infravermelho com uma sensibilidade relativa de $1.58\% \text{ K}^{-1}$ a 300 K, valor comparável aos encontrados na literatura.

Referências

- AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. **Publicação técnica. Centro técnico de elaboração do vidro. Saint-Gobain, Vidros-Brasil**, p. 16, 2000.
- ALENCAR, M. A.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B. de; PATRA, A. Er 3+-doped batio 3 nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 84, n. 23, p. 4753–4755, 2004.
- ANDRADE, A.; LIMA, S.; PILLA, V.; SAMPAIO, J.; CATUNDA, T.; BAESSO, M. Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique. **Review of Scientific Instruments**, American Institute of Physics, v. 74, n. 1, p. 857–859, 2003.
- ARDELEAN, I.; CIORCAS, F.; PETEANU, M.; BRATU, I.; IONCU, V. The structural study of f e 2o3-t e o2-b2o3-s r f2 glasses by epr and ir spectroscopies. **Modern Physics Letters B**, World Scientific, v. 14, n. 17n18, p. 653–661, 2000.
- ATVARS, T. D.; MARTELLI, C. Espectroscopia de luminescência. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–9, 2002.
- BALABHADRA, S.; DEBASU, M. L.; BRITES, C. D.; FERREIRA, R. A.; CARLOS, L. D. Upconverting nanoparticles working as primary thermometers in different media. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 121, n. 25, p. 13962–13968, 2017.
- BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, Elsevier, v. 10, n. 4, p. 1285–1303, 2019.
- BALAYA, P.; SUNANDANA, C. Mixed alkali effect in the 30 [(1- x) li2o. xna2o]: 70teo2 glass system. **Journal of non-crystalline solids**, Elsevier, v. 175, n. 1, p. 51–58, 1994.
- BEDNARKIEWICZ, A.; WAWRZYNCZYK, D.; NYK, M.; STREK, W. Optically stimulated heating using nd3+ doped nayf4 colloidal near infrared nanophosphors. **Applied Physics B**, Springer, v. 103, n. 4, p. 847–852, 2011.
- BEECHEM, T.; GRAHAM, S.; KEARNEY, S. P.; PHINNEY, L. M.; SERRANO, J. R. Invited article: Simultaneous mapping of temperature and stress in microdevices using micro-raman spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, American Institute of Physics, v. 78, n. 6, p. 061301, 2007.
- BRITES, C. D.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. Lanthanide-based thermometers: at the cutting-edge of luminescence thermometry. **Advanced Optical Materials**, Wiley Online Library, v. 7, n. 5, p. 1801239, 2019.
- BRITES, C. D.; LIMA, P. P.; SILVA, N. J.; MILLÁN, A.; AMARAL, V. S.; PALACIO, F.; CARLOS, L. D. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 16, p. 4799–4829, 2012.

- CAI, Z.; KANG, S.; HUANG, X.; SONG, X.; XIAO, X.; QIU, J.; DONG, G. A novel wide temperature range and multi-mode optical thermometer based on bi-functional nanocrystal-doped glass ceramics. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 37, p. 9932–9940, 2018.
- CALLISTER, W. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000.
- CAREY, P. **Biochemical applications of Raman and resonance Raman spectroscopies**. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- CARLOS, L. D.; PALACIO, F. **Thermometry at the nanoscale: techniques and selected applications**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2015.
- CARNALL, W.; GOODMAN, G.; RAJNAK, K.; RANA, R. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
- CERIOTTI, M.; PIETRUCCI, F.; BERNASCONI, M. Ab initio study of the vibrational properties of crystalline TeO_2 : The α , β , and γ phases. **Physical Review B**, APS, v. 73, n. 10, p. 104304, 2006.
- CHEN, W.; HU, F.; WEI, R.; ZENG, Q.; CHEN, L.; GUO, H. Optical thermometry based on up-conversion luminescence of Tm^{3+} doped transparent Sr_2YF_7 glass ceramics. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 192, p. 303–309, 2017.
- ĆIRIĆ, A.; GAVRILOVIĆ, T.; DRAMIĆANIN, M. D. Luminescence intensity ratio thermometry with Er^{3+} : Performance overview. **Crystals**, MDPI, v. 11, n. 2, p. 189, 2021.
- CUI, J.; HOPE, G. A. Raman and fluorescence spectroscopy of CeO_2 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , and Tb_4O_7 . **Journal of Spectroscopy**, Hindawi, v. 2015, 2015.
- DANTAS, N. O.; SERQUEIRA, E. O.; SILVA, A. C. A.; ANDRADE, A. A.; LOURENÇO, S. A. High quantum efficiency of Nd^{3+} ions in a phosphate glass system using the Judd–Ofelt theory. **Brazilian Journal of Physics**, Springer, v. 43, n. 4, p. 230–238, 2013.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC, p. 40, 2012.
- DIGONNET, M. J. **Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, revised and expanded**. [S.l.]: CRC press, 2001.
- DIGONNET, M. J. **Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded**. [S.l.]: CRC Press, 2001.
- DING, Y.; GUO, N.; ZHU, M.; LV, W.; OUYANG, R.; MIAO, Y.; SHAO, B. Luminescence and temperature sensing abilities of zincate phosphors co-doped bismuth Bi^{3+} and lanthanide $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 129, p. 110869, 2020.
- DRAMIĆANIN, M. D. Trends in luminescence thermometry. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing LLC, v. 128, n. 4, p. 040902, 2020.

DUTTON, W.; COOPER, W. C. The oxides and oxyacids of tellurium. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 66, n. 6, p. 657–675, 1966.

EL-MALLAWANY, R. The optical properties of tellurite glasses. **Journal of applied physics**, American Institute of Physics, v. 72, n. 5, p. 1774–1777, 1992.

FERRARO, J. R. **Introductory raman spectroscopy**. [S.l.]: Elsevier, 2003.

FOULIARD, Q.; HERNANDEZ, J.; HEEG, B.; GHOSH, R.; RAGHAVAN, S. Phosphor thermometry instrumentation for synchronized acquisition of luminescence lifetime decay and intensity on thermal barrier coatings. **Measurement Science and Technology**, IOP Publishing, v. 31, n. 5, p. 054007, 2020.

FURETTA, C.; KITIS, G. Models in thermoluminescence. **Journal of materials science**, Springer, v. 39, n. 7, p. 2277–2294, 2004.

GEITENBEEK, R. G.; WIJN, H. W. D.; MEIJERINK, A. Non-boltzmann luminescence in $4f^4$: Eu³⁺: Implications for luminescence thermometry. **Physical Review Applied**, APS, v. 10, n. 6, p. 064006, 2018.

GOTA, C.; OKABE, K.; FUNATSU, T.; HARADA, Y.; UCHIYAMA, S. Hydrophilic fluorescent nanogel thermometer for intracellular thermometry. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 131, n. 8, p. 2766–2767, 2009.

GRAVES, P.; GARDINER, D. **Practical raman spectroscopy**. Springer, Springer, 1989.

GUEVARA, E. Fotodegradação de fenotiazinas e seus efeitos estruturais sobre a Na^+ , K^+ -ATPase: Estudo através da fluorescência. **Doutor em Física, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro**, 2010.

HAN, B.; HANSON, W. L.; BENSALAH, K.; TUNCEL, A.; STERN, J. M.; CADEDDU, J. A. Development of quantum dot-mediated fluorescence thermometry for thermal therapies. **Annals of biomedical engineering**, Springer, v. 37, n. 6, p. 1230–1239, 2009.

HARO-GONZÁLEZ, P.; MARTÍN, I.; MARTÍN, L.; LEÓN-LUIS, S. F.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, C.; LAVÍN, V. Characterization of Er^{3+} and Nd^{3+} doped strontium barium niobate glass ceramic as temperature sensors. **Optical Materials**, Elsevier, v. 33, n. 5, p. 742–745, 2011.

HASHIM, S. P. H. S.; SIDEK, H. A. A.; HALIMAH, M. K.; MATORI, K. A.; YUSOF, W. M. D. W.; ZAID, M. H. M. The effect of remelting on the physical properties of borotellurite glass doped with manganese. **International journal of molecular sciences**, Molecular Diversity Preservation International (MDPI), v. 14, n. 1, p. 1022–1030, 2013.

HEMMER, E.; BENAYAS, A.; LÉGARÉ, F.; VETRONE, F. Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. **Nanoscale Horizons**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 3, p. 168–184, 2016.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. **Optical spectroscopy of inorganic solids**. [S.l.]: Oxford University Press, 2006. v. 44.

HÖHNE, G.; MCNAUGHTON, J.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.-J.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential scanning calorimetry**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2003.

IZUMITANI, T. Optical glass. **Optical glass Transl. into ENGLISH of unidentified Japanese report**, 1985.

JACOBS, R.; WEBER, M. Dependence of the $4f\ 3/2 \rightarrow 4i\ 11/2$ induced-emission cross section for Nd^{3+} on glass composition. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, IEEE, v. 12, n. 2, p. 102–111, 1976.

JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 15, p. 4301–4326, 2012.

JLASSI, I.; ELHOUCHEH, H.; FERID, M. Thermal and optical properties of tellurite glasses doped erbium. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 46, n. 3, p. 806–812, 2011.

JÚNIOR, E. I. Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2005.

KHALED, M.; ELZAHED, H.; FAYEK, S.; EL-OCKER, M. Optical absorption, infrared and differential thermal analysis studies of borotellurite glass containing nickel. **Materials chemistry and physics**, Elsevier, v. 37, n. 4, p. 329–332, 1994.

KNOLL, G. F. **Radiation detection and measurement**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.

KOLESNIKOV, I.; KALINICHEV, A.; KUROCHKIN, M.; GOLYEVA, E.; KOLESNIKOV, E. Y.; KUROCHKIN, A.; LÄHDERANTA, E.; MIKHAILOV, M. $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ nanophosphors as NIR-to-NIR thermal sensors in wide temperature range. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2017.

KOLESNIKOV, I.; KALINICHEV, A.; KUROCHKIN, M.; MAMONOVA, D.; KOLESNIKOV, E. Y.; LÄHDERANTA, E.; MIKHAILOV, M. Bifunctional heater-thermometer Nd^{3+} -doped nanoparticles with multiple temperature sensing parameters. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 30, n. 14, p. 145501, 2019.

KOLESNIKOV, I.; KALINICHEV, A.; KUROCHKIN, M.; MAMONOVA, D.; KOLESNIKOV, E. Y.; LÄHDERANTA, E. Ratiometric optical thermometry based on emission and excitation spectra of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 123, n. 8, p. 5136–5143, 2019.

KOLESNIKOV, I. E.; MAMONOVA, D. V.; KUROCHKIN, M. A.; KOLESNIKOV, E. Y.; LÄHDERANTA, E. Optical thermometry by monitoring dual emissions from YVO_4 and Eu^{3+} in $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles. **ACS Applied Nano Materials**, ACS Publications, v. 4, n. 2, p. 1959–1966, 2021.

LALLA, E.; SANZ-ARRANZ, A.; KONSTANTINIDIS, M.; FREEMANTLE, J.; SUCH, P.; LOZANO-GORRÍN, A.; LAVIN, V.; LOPEZ-REYES, G.; RULL-PÉREZ, F.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, U. Raman-IR spectroscopic structural analysis of rare-earth (RE^{3+}) doped fluorotellurite glasses at different laser wavelengths. **Vibrational Spectroscopy**, Elsevier, v. 106, p. 103020, 2020.

LEÓN-LUIS, S. F.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, U. R.; HARO-GONZÁLEZ, P.; MARTÍN, I. R.; LAVÍN, V. Role of the host matrix on the thermal sensitivity of Er^{3+} luminescence in optical temperature sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 174, p. 176–186, 2012.

- LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. [S.l.]: CRC press, 2004. v. 85.
- LIMA, L. S. Lei de lambert–beer. **Revista de Ciência Elementar**, Casa das Ciências, v. 1, n. 1, 2013.
- LINGANNA, K.; NARRO-GARCÍA, R.; DESIRENA, H.; ROSA, E. De la; BASAVA-POORNIMA, C.; VENKATRAMU, V.; JAYASANKAR, C. Effect of p2o5 addition on structural and luminescence properties of nd3+-doped tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 684, p. 322–327, 2016.
- LOJPUR, V.; ČULUBRK, S.; MEDIC, M.; DRAMICANIN, M. Luminescence thermometry with eu3+ doped gdalo3. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 170, p. 467–471, 2016.
- LUIZ, F. C. L.; LOURO, S. R. W. **Estudos de fluorescência estacionária e resolvida no tempo de anestésicos locais e de antibióticos da classe das fluorquinolonas. 2009**. Tese (Doutorado) — Dissertação (Mestrado)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro . . . , 2009.
- LUPEI, V.; LUPEI, A.; GHEORGHE, C.; HAU, S.; IKESUE, A. Efficient sensitization of yb 3+ emission by nd 3+ in y 2 o 3 transparent ceramics and the prospect for high-energy yb lasers. **Optics letters**, Optical Society of America, v. 34, n. 14, p. 2141–2143, 2009.
- MACIEL, G. S.; RAKOV, N. Thermometric analysis of the near-infrared emission of nd3+ in y2sio5 ceramic powder prepared by combustion synthesis. **Ceramics International**, Elsevier, v. 46, n. 8, p. 12165–12171, 2020.
- MANZANI, D.; JUNIOR, J. B. S.; REYNA, A. S.; NETO, M. L. S.; BAUTISTA, J. E.; RIBEIRO, S. J.; ARAÚJO, C. B. D. Phosphotellurite glass and glass-ceramics with high teo 2 contents: thermal, structural and optical properties. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 48, n. 18, p. 6261–6272, 2019.
- MANZANI, D.; PETRUCI, J. F. d. S.; NIGOGHOSSIAN, K.; CARDOSO, A. A.; RIBEIRO, S. J. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of er3+/yb3+ co-doped tellurite glass. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.
- MARTINS, J. C.; BASTOS, A. R.; FERREIRA, R. A.; WANG, X.; CHEN, G.; CARLOS, L. D. Primary luminescent nanothermometers for temperature measurements reliability assessment. **Advanced Photonics Research**, Wiley Online Library, v. 2, n. 5, p. 2000169, 2021.
- MESSIAS, D.; PILLA, V.; SILVA, A.; DANTAS, N.; ANDRADE, A. et al. Temperature-dependence on the lifetime of nd3+-doped phosphate glass. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 219, p. 116901, 2020.
- MINISCALCO, W. J. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. **OPTICAL ENGINEERING-NEW YORK-MARCEL DEKKER INCORPORATED-**, MARCEL DEKKER AG, v. 71, p. 17–112, 2001.
- MUTSAERS, M. Near infrared spectroscopy as a diagnostic tool in surveillance of arboviral vector control, predicting wolbachia infection in post-mortem aedes aegypti. 2018.

- NEOV, S.; GERASSIMOVA, I.; KREZHOV, K.; SYDZHIMOV, B.; KOZHUKHAROV, V. Atomic arrangement in tellurite glasses studied by neutron diffraction. **physica status solidi (a)**, Wiley Online Library, v. 47, n. 2, p. 743–750, 1978.
- NURBAISYATUL, E.; AZMAN, K.; AZHAN, H.; RAZALI, W.; NORANIZAH, A.; HASHIM, S.; ALAJERAMI, Y. The optical properties of trivalent rare earth ions (er³⁺) doped borotellurite glass. **Optics and Spectroscopy**, Springer, v. 116, n. 3, p. 413–417, 2014.
- OLIVEIRA, R. C. D. et al. Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x) li₂o-80teo₂-x₂o. Instituição extra IF Goiano, 2005.
- PAUL, A. **Chemistry of glasses**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1989.
- RAO, T.; REDDY, R.; AHAMMED, Y. N.; PARANDAMAIAH, M.; HUSSAIN, N. S.; BUDDHUDU, S.; PURANDAR, K. Luminescence properties of nd³⁺: Teo₂-b₂o₃-p₂o₅-li₂o glass. **Infrared physics & technology**, Elsevier, v. 41, n. 4, p. 247–258, 2000.
- ROCHA, U.; KUMAR, K. U.; JACINTO, C.; VILLA, I.; SANZ-RODRÍGUEZ, F.; CRUZ, M. del Carmen Iglesias de la; JUARRANZ, A.; CARRASCO, E.; VEGGEL, F. C. van; BOVERO, E. et al. Neodymium-doped laf₃ nanoparticles for fluorescence bioimaging in the second biological window. **small**, Wiley Online Library, v. 10, n. 6, p. 1141–1154, 2014.
- ROCHA, U.; SILVA, C. Jacinto da; SILVA, W. F.; GUEDES, I.; BENAYAS, A.; MAESTRO, L. M.; ELIAS, M. A.; BOVERO, E.; VEGGEL, F. C. van; SOLE, J. A. G. et al. Subtissue thermal sensing based on neodymium-doped laf₃ nanoparticles. **Acs Nano**, ACS Publications, v. 7, n. 2, p. 1188–1199, 2013.
- RODRIGUEZ, V.; COUZI, M.; ADAMIETZ, F.; DUSSAUZE, M.; GUERY, G.; CARDINAL, T.; VEBER, P.; RICHARDSON, K.; THOMAS, P. Hyper-raman and raman scattering in paratellurite teo₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 44, n. 5, p. 739–745, 2013.
- SADDEEK, Y. B.; LATIF, L. A. E. Effect of teo₂ on the elastic moduli of sodium borate glasses. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 348, n. 1-4, p. 475–484, 2004.
- SANTOS, P. D.; ARAUJO, M. D.; GOUVEIA-NETO, A.; NETO, J. M.; SOMBRA, A. Optical thermometry through infrared excited upconversion fluorescence emission in er/sup 3+/-and er/sup 3+/-yb/sup 3+/-doped chalcogenide glasses. **IEEE journal of quantum electronics**, IEEE, v. 35, n. 3, p. 395–399, 1999.
- SARDAR, D. K.; YOW, R. M. Stark components of 4f_{3/2}, 4i_{9/2} and 4i_{11/2} manifold energy levels and effects of temperature on the laser transition of nd³⁺ in yvo₄. **Optical Materials**, Elsevier, v. 14, n. 1, p. 5–11, 2000.
- SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A.; TONOKAWA, M. Raman spectra of mo_{1/2}teo₂ (m= li, na, k, rb, cs and tl) glasses. **Journal of non-crystalline solids**, Elsevier, v. 144, p. 128–144, 1992.
- SELVARAJU, K.; MARIMUTHU, K. Structural and spectroscopic studies on concentration dependent sm³⁺ doped boro-tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 553, p. 273–281, 2013.

SEMWAL, K.; BHATT, S. Study of Nd^{3+} ion as a dopant in yag and glass laser. **International Journal of Physics**, v. 1, n. 1, p. 15–21, 2013.

SERQUEIRA, E.; DANTAS, N.; ANJOS, V.; SILVA, M. Pereira-da; BELL, M. Optical spectroscopy of Nd^{3+} ions in a nanostructured glass matrix. **Journal of luminescence**, Elsevier, v. 131, n. 7, p. 1401–1406, 2011.

SERQUEIRA, E.; DANTAS, N.; BELL, M. Control of spectroscopic fluorescence parameters of Nd^{3+} ions as a function of concentration in a $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass system. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 508, n. 1-3, p. 125–129, 2011.

SHEN, Y.; CHEN, S.; ZHAO, W.; CHEN, J.; YE, L.; GU, J.; GRATAN, K. T. Growth characteristics and potential applications in optical sensors of composite Cr^{4+} : yttrium–aluminum–garnet (yag)– Nd^{3+} : Yag crystal fiber. **Review of scientific instruments**, American Institute of Physics, v. 74, n. 3, p. 1187–1191, 2003.

SHI, Y.; YANG, F.; ZHAO, C.; HUANG, Y.; LI, M.; ZHOU, Q.; LI, Q.; LI, Z.; LIU, J.; WEI, T. Highly sensitive up-conversion thermometric performance in Nd^{3+} and Yb^{3+} sensitized $\text{Ba}_4\text{La}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$ based on near-infrared emissions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 124, p. 130–136, 2019.

SHINN, M.; SIBLEY, W.; DREXHAGE, M.; BROWN, R. Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass. **Physical Review B**, APS, v. 27, n. 11, p. 6635, 1983.

SILVA, A. **Fabricação e Caracterização dos Sistemas vítreos $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para Dispositivos Ópticos nas Janelas de $1.3 \mu\text{m}$ e $1.5 \mu\text{m}$** . Tese (Doutorado) — Dissertação (Mestrado). Instituto de Física “Gleb Wataghin, 1998.

SOUZA, J. M. M. de; LIMA, K. de O.; FERRARI, J. L.; MAIA, L. J. Q.; GONÇALVES, R. R.; FALCI, R. F.; MANZANI, D. Photoluminescence properties of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped tellurite glass and glass-ceramics containing Bi_2Te_4 or $\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$ crystals. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 51, n. 10, p. 4087–4096, 2022.

STEINKEMPER, H.; FISCHER, S.; HERMLE, M.; GOLDSCHMIDT, J. Stark level analysis of the spectral line shape of electronic transitions in rare earth ions embedded in host crystals. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 15, n. 5, p. 053033, 2013.

SUO, H.; ZHAO, X.; ZHANG, Z.; GUO, C. Ultra-sensitive optical nano-thermometer $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ based on thermo-enhanced nir-to-nir emissions. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 389, p. 124506, 2020.

SUTA, M.; MEIJERINK, A. A theoretical framework for ratiometric single ion luminescent thermometers—thermodynamic and kinetic guidelines for optimized performance. **Advanced Theory and Simulations**, Wiley Online Library, v. 3, n. 12, p. 2000176, 2020.

SWAIN, B.; KANG, L.; MISHRA, C.; AHN, J.; HONG, H. S. Materials flow analysis of neodymium, status of rare earth metal in the republic of korea. **Waste Management**, Elsevier, v. 45, p. 351–360, 2015.

TSAMIS, A.; COYNE, M. Recovery of rare earths from electronic wastes: An opportunity for high-tech smes, centre for strategy and evaluation services llp. 2015.

- TU, X.; XU, J.; LI, M.; XIE, T.; LEI, R.; WANG, H.; XU, S. Color-tunable upconversion luminescence and temperature sensing behavior of $\text{tm}^{3+}/\text{yb}^{3+}$ codoped $\text{y}_2\text{ti}_2\text{o}_7$ phosphors. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 112, p. 77–83, 2019.
- UMESH, B.; ERAIAH, B.; NAGABHUSHANA, H.; SHARMA, S.; NAGABHUSHANA, B.; SHIVAKUMARA, C.; RAO, J.; CHAKRADHAR, R. Structural, epr, optical and raman studies of nd_2o_3 : Cu^{2+} nanophosphors. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 94, p. 365–371, 2012.
- VU, D. T.; TSAI, Y.-C.; LE, Q. M.; KUO, S.-W.; LAI, N. D.; BENISTY, H.; LIN, J.-Y.; KAN, H.-C.; HSU, C.-C. A synergy approach to enhance upconversion luminescence emission of rare earth nanophosphors with million-fold enhancement factor. **Crystals**, MDPI, v. 11, n. 10, p. 1187, 2021.
- WADE, S. A. **Temperature measurement using rare earth doped fibre fluorescence**. Tese (Doutorado) — Victoria University, 1999.
- WADE, S. A.; COLLINS, S. F.; BAXTER, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. **Journal of Applied physics**, American Institute of Physics, v. 94, n. 8, p. 4743–4756, 2003.
- WANG, J.; VOGEL, E.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical materials**, Elsevier, v. 3, n. 3, p. 187–203, 1994.
- WANG, S.; WESTCOTT, S.; CHEN, W. Nanoparticle luminescence thermometry. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 106, n. 43, p. 11203–11209, 2002.
- WENG, L.; HODGSON, S. Multicomponent tellurite thin film materials with high refractive index. **Optical Materials**, Elsevier, v. 19, n. 3, p. 313–317, 2002.
- WU, Y.; SUO, H.; HE, D.; GUO, C. Highly sensitive up-conversion optical thermometry based on yb^{3+} - er^{3+} co-doped $\text{nala}(\text{moo}_4)_2$ green phosphors. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 106, p. 14–18, 2018.
- XIANG, G.; XIA, Q.; LIU, X.; WANG, Y.; JIANG, S.; LI, L.; ZHOU, X.; MA, L.; WANG, X.; ZHANG, J. Upconversion nanoparticles modified by cu^{2+} for photothermal therapy along with real-time optical thermometry. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 15, p. 7161–7168, 2021.
- XIANG, G.; YANG, M.; LIU, Z.; WANG, Y.; JIANG, S.; ZHOU, X.; LI, L.; MA, L.; WANG, X.; ZHANG, J. Near-infrared-to-near-infrared optical thermometer bay_2o_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{nd}^{3+}$ assembled with photothermal conversion performance. **Inorganic Chemistry**, ACS Publications, v. 61, n. 13, p. 5425–5432, 2022.
- XING, Z.; LI, P.; WU, S.; LIU, C.; DAI, D.; LI, X.; ZHANG, L.; WANG, D.; YANG, Z.; WANG, Z. A perovskite-like lasrgao_4 : Mn^{2+} , nd^{3+} , yb^{3+} nir luminescent material for fluorescent temperature sensor. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 225, p. 117352, 2020.
- ZGOUL, M.; HABALI, S. An investigation into plastic pipes as hot water transporters in domestic and industrial applications. **JJMIE**, v. 2, n. 4, p. 11, 2008.

ZHANG, H.; GAO, Z.; LI, G.; ZHU, Y.; LIU, S.; LI, K.; LIANG, Y. A ratiometric optical thermometer with multi-color emission and high sensitivity based on double perovskite $\text{LaMg}_0.402\text{Nb}_0.598\text{O}_3$: Pr^{3+} thermochromic phosphors. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 380, p. 122491, 2020.

ZHAO, E.; LIU, X.; TANG, D.; LIU, L.; LIU, G.; ZHOU, B.; XING, C. 800 nm laser induced white light upconversion of $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ triply doped NaYF_4 through a dual-sensitization strategy. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 133, p. 111027, 2021.

ZHAO, Z.; HU, F.; CAO, Z.; CHI, F.; WEI, X.; CHEN, Y.; DUAN, C.-k.; YIN, M. Self-crystallized Ba_2LaF_7 : $\text{Nd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ glass ceramics for optical thermometry. **Ceramics International**, Elsevier, v. 43, n. 17, p. 14951–14955, 2017.

ZHOU, Z.; ZHOU, Y.; ZHOU, M.; SU, X.; CHENG, P. The enhanced near-infrared fluorescence of Nd^{3+} -doped tellurite glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 470, p. 122–131, 2017.

Apêndices

APÊNDICE A – Artigo publicado



Review

Nd³⁺-doped fluoroborontellurite glass as a near-infrared optical thermometerRenata S. Melo^a, José Carlos S. Filho^a, Nilmar S. Camilo^a, Thiago I. Rubio^b, Danilo Manzani^{b,*}, Acácio A. Andrade^a^a Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG 38400-902, Brazil^b Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP 13560-970, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Thermometry
Luminescence
Rare-earth ions
Relative sensitivity
Glass matrix

ABSTRACT

The determination of temperature is a very important property in many biomedical and industrial fields. In this case, the optical thermometer is an excellent alternative for conventional thermometer due it offers a fast response and can be a non-contact thermometer. In this work, a study to obtain a near-infrared optical thermometer was realized using a Nd³⁺-doped fluoroborontellurite matrix. The study was based on the measured emission intensities of the (⁴F_{5/2}, ⁴F_{3/2}) → ⁴I_{9/2} transitions in the wide range of temperature from 280 up to 480 K. The changes in the emission band profiles were calibrated by means of the luminescence intensity ratio method, and the results showed that this matrix is a good candidate for an optical thermometer in the near-infrared with a relative sensitivity of 1.58% K⁻¹ at room temperature. The samples with different concentrations of Nd³⁺ ions were prepared using the melt-quenching technique.

1. Introduction

The determination of temperature is a very important property in many areas such as biomedical and industrial. For biological applications it is interesting to use optical thermometry where the detection of temperature can be made by observing changes in the luminescent spectrum [1–3]. In the last few years, these optical thermometry were studied based on the luminescence of coupled levels of the rare-earth ions (RE³⁺) such as Er³⁺ [4,5], Eu³⁺ [6,7], Pr³⁺ [8,9] and Tm³⁺ [10, 11]. For example Er³⁺ has been extensively used as a primary thermometer since its luminescence intensity ratio (LIR) responds linearly to changes in temperature mainly in the physiological temperature range from 293 to 343 K.

However, many studies have focused, mainly, in the Er³⁺ and Eu³⁺ ions that have a strong emission in the visible light (green and red, respectively) [12–15]. Nevertheless, these emissions are affected by the biological tissues due to the strong scattering and absorption phenomena. To avoid that, the RE Nd³⁺ is a perfect replacer temperature sensing, since it has thermally couple levels, ⁴F_j (j = 7/2, 5/2, and 3/2), and can generate far-red and near-infrared luminescence just located at the second optical window of the biological tissue [16].

The optical thermometer sensors are based on the luminescence in-

tensity ratio (LIR) by calculating the relative emission intensity of two thermally-coupled excited states. This method allows the monitoring of only the relative changes in intensity, reducing fluctuations from other emissions, excitation source power, light scattering and other external events [17]. For the Nd³⁺ ion the LIR of the thermally coupled levels (⁴F_{3/2} and ⁴F_{5/2}) show remarkable change with T and thus acts as an index to probe surrounding temperature [18–20]. In this way, as Nd³⁺ ions present closely thermal-coupled energy levels, and since they are in thermal equilibrium the corresponding LIR of these states can be expressed by the Boltzmann distribution

$$LIR = I/I^* = A \exp(-\Delta E/k_B T) + y_0 \quad (1)$$

where I and I^* are the integrated intensities corresponding to the observed transitions that change with temperature. The parameters A and y_0 are adjustable constants, k_B is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, and ΔE is the energy difference between the excited states. Based on the expression of LIR, its value can be plotted against the absolute temperature (T) and the adjustable parameters can be obtained by the exponential fitting. As a consequence, the energy gap E is used to obtain the relative sensitivity (S_R) of temperature detection, defined by the following equations

* Corresponding author.

E-mail addresses: renatasm@ufu.br (R.S. Melo), dmanzani@usp.br (D. Manzani), acacioandrade@ufu.br (A.A. Andrade).

$$S_R = \frac{1}{LIR} \frac{d(LIR)}{dT} = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad (2)$$

In this work, a set of Nd³⁺-doped fluoroborotellurite glass was synthesized by the melt-quenching method and their thermal-optical properties were studied with the objective of application in optical thermometry in the near-infrared region. Absorption and Raman spectroscopy measurements were recorded to verify the optical and structural properties of the matrix. Experimental measurements of excited state lifetime in function of Nd³⁺ concentration were performed at room temperature under 532 nm diode laser excitation. The temperature-dependent luminescent properties of Nd³⁺-doped glass and the luminescence intensity ratio (LIR) of the Nd³⁺, (⁴F_{5/2}, ⁴F_{3/2}) → ⁴I_{9/2}, emission were measured to address its probable application in optical thermometry. The results show that the material can be used as a near-infrared optical thermometer from 280 to 480 K.

2. Experimental details

A new Nd³⁺-doped fluoroborotellurite glasses with molar composition (100-x)[60TeO₂-20BaF₂-20B₂O₃]-xNd₂O₃ (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, and 3.0 mol%) were synthesized via melt-quenching method. The raw materials were stoichiometrically weighed, grounded, and mixed in an agate mortar to improve homogeneity. For each sample, the powder mixture was loaded in a gold crucible, covered with a platinum lid, and melted in an electric furnace at 750 °C for 30 min. After melting, the liquid was poured into a preheated stainless-steel mold at 280 °C and annealed for 2 h at the same temperature to remove residual stress before cooling to room temperature. Glass bulks of about 5 g were obtained and optically polished for optical characterization with final thickness about 2 mm. The characteristic temperatures such as glass transition (T_g), onset of crystallization (T_x), and maximum of crystallization (T_p) temperatures were extracted from differential scanning calorimeter (DSC) curves with an error of ± 2 °C. The T parameter was used to evaluate the thermal stability against crystallization (error of ± 4 °C). DSC curves were recorded by using a DSC with DSC TA Q20 instrument from 300 to 450 °C at 10 °C.min⁻¹ using aluminum-sealed crucibles under N₂ atmosphere. The absorption spectra were obtained using spectrometer Shimadzu UV3600 with a range of 340 to 1000 nm in UV-vis-NIR. The luminescence spectra were collected by using a compact spectrometer model Thorlabs CCS200 with a resolution of 4 pixels/nm, under excitation at 532 nm from 750 to 1000 nm. The resulting luminescence spectrum is the mean of multiple spectra with a standard deviation < 1 %. The excitation source was modulated by an optical chopper at a frequency of 300 Hz. The emitted light from the samples was collimated and focused in a Si photomultiplier detector. The lifetime decays present a standard deviation < 5 μs. A long-pass filter was used for luminescence and lifetime measurements, which were collected under cryogenic conditions with a cryostat Janis (model VPF-100) working from 77 K to 500 K (liquid N₂). Raman spectroscopy was performed using a LabRAM HR Evolution Horiba spectrometer in the range of 150820 cm⁻¹ with a spectral resolution of 1 cm⁻¹, at 532 nm and a power of 50 mW in all measurements.

3. Results and discussion

Fig. 1 displays the absorbance spectra of the undoped and Nd³⁺-doped fluoroborotellurite glass samples obtained as purple bulk samples in color, optically homogeneous to the unaided eye and strain-free. As it can be seen the samples are transparent from at least 400 to 1000 nm. The narrow absorption bands are assigned to the f-f electronic transitions of Nd³⁺ ground state ⁴I_{9/2} to the excited states as labeled in Fig. 1. As expected, the absorption bands increase in intensity in function of Nd³⁺ concentration being the bands 584, 746, and 805 nm more intense as already related for silicate [21], phosphate [22], and tellurite glasses [23,24].

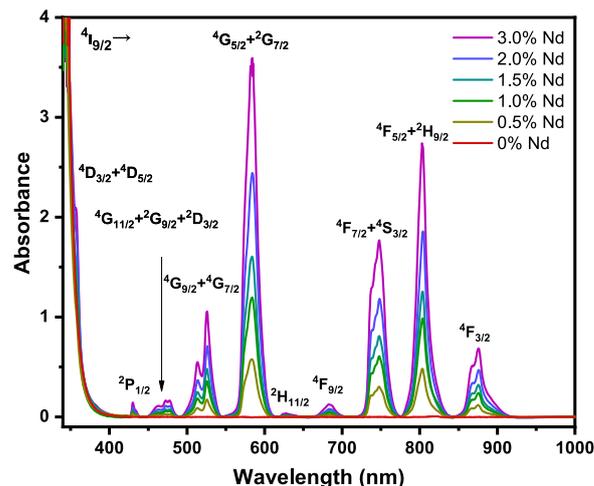


Fig. 1. Absorption spectra of Nd³⁺-doped fluoroborotellurite glass samples.

Fig. 2 a shows the DSC curves obtained for undoped and Nd³⁺-doped fluoroborotellurite glass samples. A homogeneous and thermal stable undoped glass was obtained with T_g and ΔT of 321 °C and > 124 °C, respectively. With Nd³⁺ doping, the T_g increases up to 1.0% doped sample (T_g = 330 °C), attributed to an increase in the network rigidity as a function of Nd₂O₃ content. On the other hand, an exothermic crystallization peak is initially observed for the 0.5% doped sample at a T_p value of 431 °C, which shifts to lower temperatures at (416 °C) for the 1.0% Nd sample. This shift is followed by a decrease in thermal stability, ΔT, suggesting that Nd³⁺ destabilizes the fluoroborotellurite network against crystallization and acts as a nucleating agent by reducing the crystallization energy in function of increased doping concentration. Despite the samples containing 1.5% and 2.0% of Nd₂O₃ presenting almost the same T_g, T_p, and ΔT of about 329 °C, 410 °C, and 62 °C, respectively, the crystallization peak also shifted to lower temperature compared to the T_p value of the 1.0% Nd sample, and even more when compared to the T_p for the 3.0% Nd sample (404 °C). The T_p shift behavior is also accompanied by a decrease of ΔT to 30 °C (3.0% Nd), reinforcing the glass modifier role of Nd₂O₃. The T_g and ΔT behaviors as a function of Nd₂O₃ content are shown in Fig. 2b.

In view of the thermal analysis results related to the decrease of thermal stability against crystallization as a function of doping concentration, Raman spectroscopy has been performed to gain an understanding of the glass network modification. In general, the Raman spectra of Nd³⁺-doped fluoroborotellurite glass samples are dominated by the stretching modes attributed to the [TeO_n] units regardless of dopant concentration, as shown in Fig. 3. The Raman bands from 550 cm⁻¹ to 1000 cm⁻¹ are mainly composed by the stretching modes of three distinct polyhedral: trigonal bipyramidal units [TeO₄], [TeO₃₊₁] units resulting from [TeO₄] conversion due to the presence of BaF₂ modifier (one TeO bond is elongated), and less connected [TeO₃] units [25,26]. The band centered at 480 cm⁻¹ (from 390 cm⁻¹ to 550 cm⁻¹) envelops the stretching modes assigned to the symmetric inter- and intrachain of TeOTe bridge linkages and bending mode of the OTeO angle, which remains the same intensity regardless of doping concentration, attesting the low degree of glass network depolymerization promoted by the increase in Nd₂O₃ content [25,27,28]. The low-frequency bands correspond to the translatory and rotatory vibrations of the TeO₂ equatorial in a pure compound. The low-intensity Raman band centered at 290 cm⁻¹ can be attributed to the bending mode of the OTeO angle because of combined vibration of the equatorial and axial oxygens atoms from [TeO₃₊₁] and [TeO₄] units [27,29].

Fig. 4 a shows the lifetime decay curves of ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2} transition (890 nm) for the Nd³⁺-doped glass samples. It is clearly observed a decrease of lifetime with increase of Nd³⁺ concentration from 186.9 ms

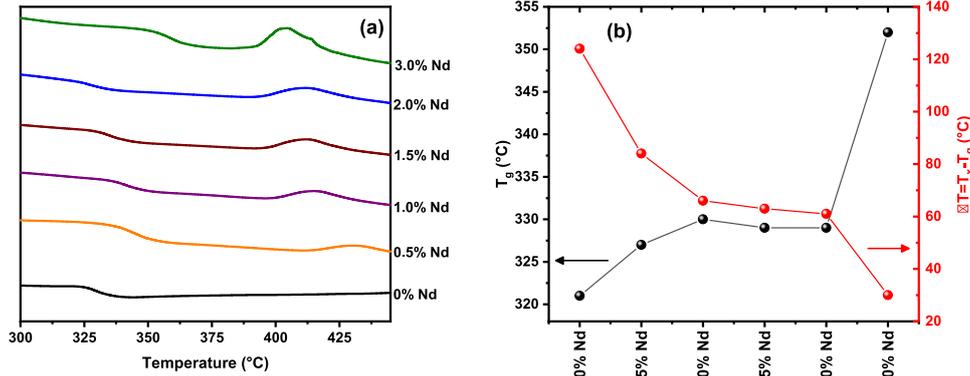


Fig. 2. (a) DSC curves obtained for Nd³⁺-doped fluoroborontellurite glass, and (b) glass transition, T_g , and thermal stability parameter, ΔT , behavior in function of the Nd₂O₃ content in molar concentration.

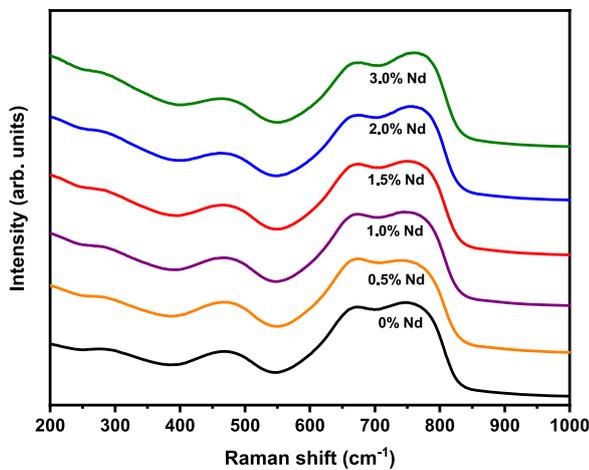


Fig. 3. Raman spectra of undoped and Nd³⁺-doped fluoroborontellurite glass.

for 0.5% Nd sample to 48.5 ms for 3.0% Nd sample as shown in Fig. 4b. This behavior suggests a self-quenching of Nd³⁺ emission resulting from the increase of dopant concentration, which is responsible to improve non radiative decays decreasing lifetimes values through cross-relaxation (CR) effects.

In this case, the CR occurs from an excited ion ⁴F_{3/2} that decays to ⁴I_{15/2} level, emitting a photon and transferring part of its energy to a nearby ion in the ground state, promoting it to an excited state in which both quickly non-radiatively decay to the ground state [31] as shown in the inset of Fig. 4b. Such phenomena increase the non-radiative rate

reflecting on the reduction of luminescence lifetimes [32]. This dependence is normally adjusted by the empirical equation [33]

$$\tau_{exp} = \frac{\tau_0}{1 + (N_i/Q)^p} \quad (3)$$

where τ_0 is the lifetime value observed at the limit of zero concentration, Q is the concentration where $\tau = \tau_0/2$ and p is an adjustable parameter. The data in Fig. 4b was fitted with Eq. (3), resulting in 196 μ s, 1.83 mol% and 2.1, for τ_0 , Q and p , respectively.

The fitted value of p being close to 2 is in good agreement with the theoretical energy transfer involving a pair of Nd³⁺ ions, with CR being the dominant non-radiative process. It is known that the experimental lifetime is defined as $\tau_{exp}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + W_{NR}$, where τ_{rad}^{-1} is the radiative lifetime of the ion and W_{NR} is the quenching processes of the lifetime, in this case the CR.

Fig. 5 shows the luminescence emission spectra in the range of 775 to 950 nm under 532 nm excitation with pumping power of 50 mW. Nd³⁺-doped sample spectra display two broad emission bands in this range assigned to ⁴F_{5/2} and ⁴F_{3/2} excited energy levels to the ⁴I_{9/2} ground state at ~820 nm and between 840–940 nm, respectively. As can be seen, the luminescence profile of the ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2} transition changes in function of Nd³⁺ content. As one can see, the sample 0.5% Nd has the 876 nm peak more intense than the 896 nm peak. By increasing Nd₂O₃ content, the intensity of the 876 nm peak reduces in comparison to the intensity of the 896 nm peak. This peak inversion can be attributed to the cross relaxation, where the emitted photons with energy equivalent to 11415 cm⁻¹ (876 nm) can be reabsorbed by an electron in the ground-state or at the excited-state, with a fast non-radiative decay. These results indicate that decay to certain electronic transitions is prioritized

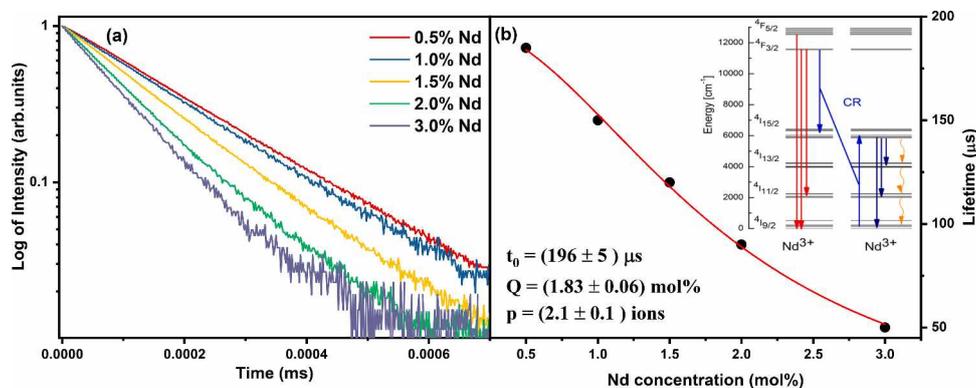


Fig. 4. (a) Log of luminescence decay curves of x% Nd³⁺ in 300K. (b) Lifetime in different samples at 300K, the inset is the energy diagram of Nd³⁺, withdrawn and adapted from Bednarkiewicz et al. [30].

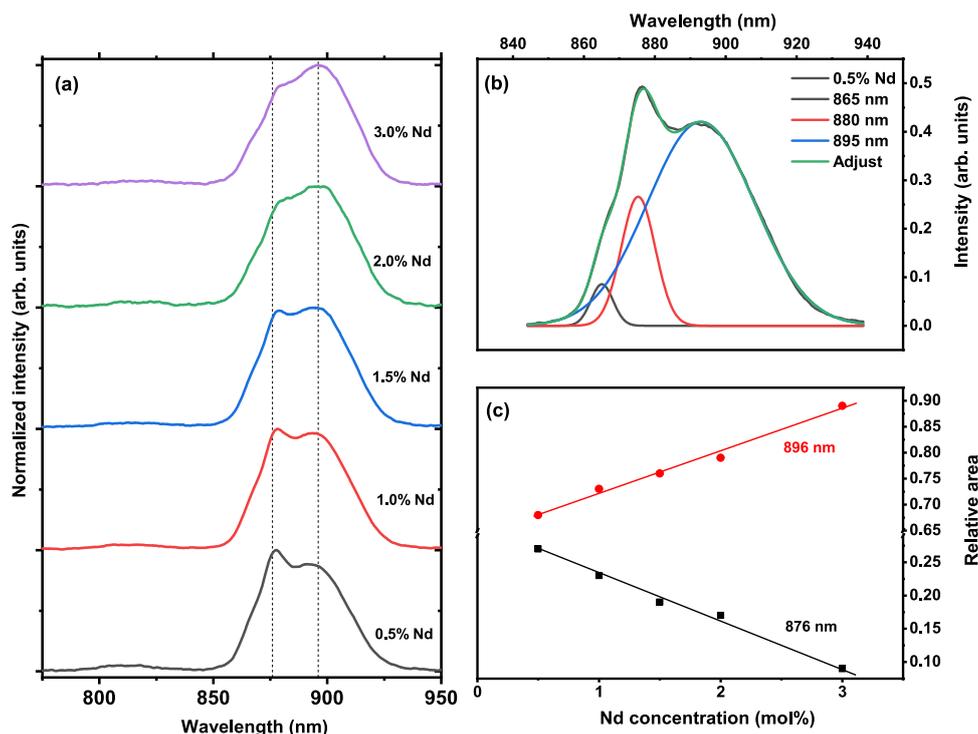


Fig. 5. (a) Luminescence spectra of Nd^{3+} -doped fluoroborontellurite samples at room temperature. The dashed lines mark the wavelength at 876 and 896 nm. (b) luminescence deconvoluted band of 0.5% Nd sample (c) luminescence area of 876 nm and 896 nm deconvoluted bands in respect to Nd_2O_3 content.

with the increase concentration. Fig. 5b shows the deconvolution of the 0.5% Nd sample in 3 bands at 865, 876, and 896 nm, which correspond to the Stark levels of the metastable $^4\text{F}_{3/2}$ levels. Fig. 5c shows the luminescence area of 876 nm and 896 nm deconvoluted bands in respect to Nd_2O_3 content. From our best knowledge, this change in the profile of

the $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ transition was not observed before in function of doping concentration.

In order to verify if this system is a candidate for an optical thermometer, we also have made the luminescence measurement in function of temperature. Fig. 6a shows the luminescence spectra 0.5% Nd sample

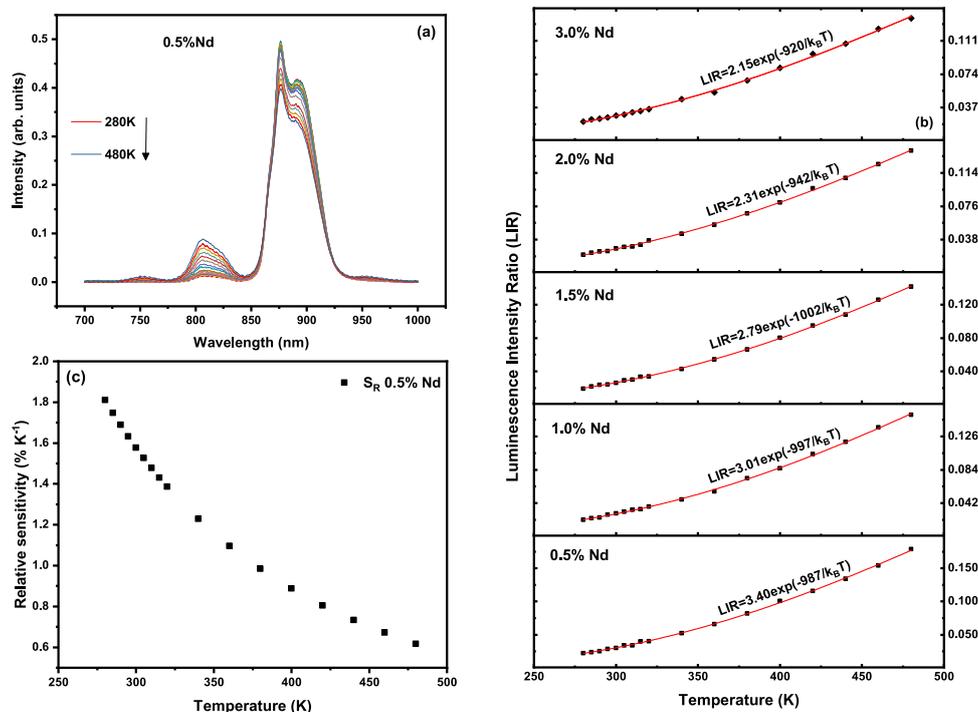


Fig. 6. (a) Luminescence spectra of 0.5% Nd^{3+} as a function of temperature, and (b) luminescence intensity ratio of the bands at 820 and 890 nm for $x\%$ Nd^{3+} , where the red line is the Boltzmann distribution fit (c) relative sensitivity of 0.5% Nd^{3+} for 280–480 K. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

in function of temperature from 280 to 480 K, in which the area of ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ and ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ thermal coupled levels, assigned to the bands centered at 820 nm and 890 nm, respectively, change with the temperature. As can be seen, the band area centered at 820 nm increases with temperature while the band area centered at 890 nm decreases. The luminescence intensity ratio (LIR) of these bands was made for all samples as presented in Fig. 6b. The data were fitted by Boltzmann distribution (Eq. (1)) as shown by the red solid line. From the fit was found the adjustable parameter E and that correspond the energy difference between the excited states ${}^4F_{3/2}$ and ${}^4F_{5/2}$ and the values were $(987 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$, $(997 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$, $(1002 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$, $(942 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$ and $(920 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$ to sample with 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% and 3.0% of Nd^{3+} respectively. The relative sensitivity in function of the temperature can be obtained by using the value of E in the Eq. (2). As the sample with 0.5% Nd^{3+} has the higher LIR variation in the studied range of temperature, this sample has the best relative sensitivity and the found values are shown in Fig. 6c. The uncertainty in temperature was obtained using the equation $\delta T = 1/S_R \delta LIR/LIR$, which varies between 0.6 and 1.8 K in the range of temperature 280-480K, where $\delta LIR/LIR$ is about 1%, obtained from the standard deviation of multiple luminescence spectra. Comparing the results with other works from literature, as shown in Table 1, we can see that our S_R value at 300 K is in the same order of magnitude.

In addition, in order to verify if the studied optical thermometer is a primary thermometer, i.e. if this thermometer can be used without a reference, it was calculated the temperature for the LIR values of the 0.5% Nd^{3+} sample (Fig. 6b) using the equation $T = [1/T_0 - (k_B/\Delta E) \ln(LIR/LIR_0)]^{-1}$ [41], as shown in Fig. 7 (blue solid circle), where T_0 is

Table 1
Relative sensibility for Nd^{3+} ions in glass and ceramic media.

Optical thermometric materials	T (K)	$S_{Rmax} (\%K^{-1})$	Refs.
LaSrGaO_4	300	0.19	[34]
Y_2SiO_5	300	1.44	[35]
$\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$	300	1.5	[36]
$\text{TeO}_2 - \text{BaF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Nd}_2\text{O}_3$	300	1.58	This work
$\text{Ba}_4\text{La}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$	300	1.83	[37]
LaPO_4	280	1.72	[38]
Y_2O_3	290	1.51	[39]
$\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$	416	1.05	[18]
$\text{SiO}_2 - \text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 : \text{EuF}_3$	420	1.02	[20]
$/\text{NdF}_3$			
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Nd}^{3+}$	600	0.17	[40]

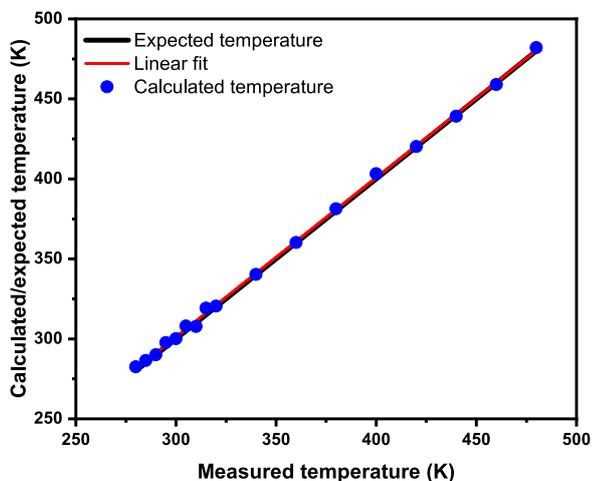


Fig. 7. The black line is the expected temperature, the blue solid circles are the calculated temperature and the red line is the linear fit of the 0.5% Nd^{3+} sample experimental data. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

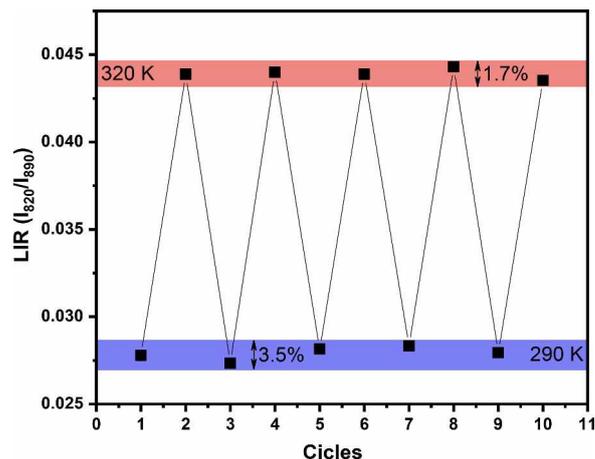


Fig. 8. Repeatability of 0.5% Nd^{3+} sample for temperature cycling of LIR. The spectra were collected in heating (320 K) and cooling (290 K) cycles.

the room temperature, LIR_0 is the LIR value at room temperature and $\Delta E = 987 \text{ cm}^{-1}$. By adjusting the data with a linear expression, the angular coefficient obtained was 0.995, and the correlation coefficient $R = 0.999$. As observed, the linear adjustment (red line) of calculated temperature (blue solid circles) matches with the expected temperatures (black line), indicating that this studied optical thermometer is a primary optical thermometer.

Finally, the repeatability of the thermometric correlation was obtained from the integrated intensity ratio between the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (I_{820}) and ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (I_{890}) Nd^{3+} for the sample of 0.5% Nd^{3+} . The spectra were collected in heating (320 K) and cooling (290 K) cycles. As can be seen in Fig. 8, in 290 K the variation of LIR was only 3.5%, which corresponds to a maximum temperature variation of $\delta T_{max} = 2.2 \text{ K}$. Moreover, according to Fig. 8, this variation decreases for highest temperatures increasing its accuracy and precision.

4. Conclusions

In this work, we demonstrate the application of a Nd^{3+} -doped fluoroborontellurite glass as a near-infrared optical thermometer from 280 to 480 K through luminescence intensity ratio of two thermal coupled transitions. The Nd^{3+} concentration was varied and it did not significantly modify the glass network, as shown by Raman spectroscopy, was observed. From luminescence spectra at room temperature, it was observed that the profile of the emission bands related to the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ and ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ transitions changes with the addition of Nd_2O_3 . Moreover, the results of measurements of luminescence decay showed an increase in the cross relaxation with the increase of Nd^{3+} doping, and such a process can distort the emission spectrum with a quenching in the intensity at 876 nm peak. Finally, luminescence measurements in function of temperature, also show an opposite behavior of emission intensity of bands centered 820 nm (increase intensity) and 890 nm (decrease in intensity) showing a thermal dependence between them to populate these levels. In general, the overall results demonstrated that stable Nd^{3+} -doped fluoroborontellurite glass can be obtained and is suitable for application as primary optical thermometer operating in the infrared region with a relative sensitivity of $1.58\% \text{ K}^{-1}$ at 300 K, value comparable to those found in the literature.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

The data that has been used is confidential.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Brazilian National Research Council (CNPq), CAPES-Finance Code 001, FAPEMIG, FAPESP (2019/16230-1 and 2018/14261-4) and INCT/Institute of Photonics (INFO) for the financial support.

References

- G. Xiang, Q. Xia, X. Liu, Y. Wang, S. Jiang, L. Li, X. Zhou, L. Ma, X. Wang, J. Zhang, Upconversion nanoparticles modified by Cu 2 S for photothermal therapy along with real-time optical thermometry, *Nanoscale* 13 (15) (2021) 7161–7168.
- G. Xiang, M. Yang, Z. Liu, Y. Wang, S. Jiang, X. Zhou, L. Li, L. Ma, X. Wang, J. Zhang, Near-infrared-to-near-infrared optical thermometer Bay2O4: Yb3+/Nd3+ assembled with photothermal conversion performance, *Inorg. Chem.* 61 (13) (2022) 5425–5432.
- D.T. Vu, Y.-C. Tsai, Q.M. Le, S.-W. Kuo, N.D. Lai, H. Benisty, J.-Y. Lin, H.-C. Kan, C.-C. Hsu, A synergy approach to enhance upconversion luminescence emission of rare earth nanophosphors with million-fold enhancement factor, *Crystals* 11 (10) (2021) 1187.
- D. Manzani, J.a.F.d.S. Petrucci, K. Nigoghossian, A.A. Cardoso, S.J.L. Ribeiro, A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of Er3+/Yb3+ co-doped tellurite glass, *Sci. Rep.* 7 (1) (2017) 1–11.
- Y. Wu, H. Suo, D. He, C. Guo, Highly sensitive up-conversion optical thermometry based on Yb3+–Er3+ co-doped NaLa (MoO4) 2 green phosphors, *Mater. Res. Bull.* 106 (2018) 14–18.
- R.G. Geitenbeek, H.W. De Wijn, A. Meijerink, Non-Boltzmann luminescence in Na Y F 4: Eu 3+: implications for luminescence thermometry, *Phys. Rev. Appl.* 10 (6) (2018) 064006.
- Y. Ding, N. Guo, M. Zhu, W. Lv, R. Ouyang, Y. Miao, B. Shao, Luminescence and temperature sensing abilities of zincate phosphors co-doped bismuth Bi3+ and lanthanide Eu3+/Sm3+, *Mater. Res. Bull.* 129 (2020) 110869.
- H. Zhang, Z. Gao, G. Li, Y. Zhu, S. Liu, K. Li, Y. Liang, A ratiometric optical thermometer with multi-color emission and high sensitivity based on double perovskite LaMg0.402Nb0.598O3: Pr3+ thermochromic phosphors, *Chem. Eng. J.* 380 (2020) 122491.
- E. Zhao, X. Liu, D. Tang, L. Liu, G. Liu, B. Zhou, C. Xing, 800 nm laser induced white light upconversion of Nd/Yb/Pr triply doped NaYF4 through a dual-sensitization strategy, *Mater. Res. Bull.* 133 (2021) 111027.
- W. Chen, F. Hu, R. Wei, Q. Zeng, L. Chen, H. Guo, Optical thermometry based on up-conversion luminescence of Tm3+ doped transparent Sr2YF7 glass ceramics, *J. Lumin.* 192 (2017) 303–309.
- X. Tu, J. Xu, M. Li, T. Xie, R. Lei, H. Wang, S. Xu, Color-tunable upconversion luminescence and temperature sensing behavior of Tm3+/Yb3+ codoped Y2Ti2O7 phosphors, *Mater. Res. Bull.* 112 (2019) 77–83.
- M. Suta, A. Meijerink, A theoretical framework for ratiometric single ion luminescent thermometers—thermodynamic and kinetic guidelines for optimized performance, *Adv. Theory Simul.* 3 (12) (2020) 2000176.
- V. Loppur, S. Čulubrk, M. Medić, M. Dramicanin, Luminescence thermometry with Eu3+ doped GdAlO3, *J. Lumin.* 170 (2016) 467–471.
- I.E. Kolesnikov, A.A. Kalinichev, M.A. Kurochkin, D.V. Mamonova, E. Y. Kolesnikov, E. Lähderanta, Ratiometric optical thermometry based on emission and excitation spectra of YVO4: Eu3+ nanophosphors, *J. Phys. Chem. C* 123 (8) (2019) 5136–5143.
- I.E. Kolesnikov, D.V. Mamonova, M.A. Kurochkin, E.Y. Kolesnikov, E. Lähderanta, Optical thermometry by monitoring dual emissions from YVO4 and Eu3+ in YVO4: Eu3+ nanoparticles, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2) (2021) 1959–1966.
- I.E. Kolesnikov, A.A. Kalinichev, M.A. Kurochkin, E.V. Golyeva, E.Y. Kolesnikov, A. V. Kurochkin, E. Lähderanta, M.D. Mikhailov, YVO4: Nd3+ nanophosphors as NIR-to-NIR thermal sensors in wide temperature range, *Sci. Rep.* 7 (1) (2017) 1–8.
- C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, Thermometry at the nanoscale, *Nanoscale* 4 (16) (2012) 4799–4829.
- Z. Cai, S. Kang, X. Huang, X. Song, S. Xiao, J. Qiu, G. Dong, A novel wide temperature range and multi-mode optical thermometer based on bi-functional nanocrystal-doped glass ceramics, *J. Mater. Chem. C* 6 (37) (2018) 9932–9940.
- W.J. Faria, T.S. Gonçalves, A.S.S. de Camargo, Near infrared optical thermometry in fluorophosphate glasses doped with Nd3+ and Nd3+/Yb3+, *J. Alloy. Compd.* 883 (2021) 160849.
- Z. Zhao, F. Hu, Z. Cao, F. Chi, X. Wei, Y. Chen, C.K. Duan, M. Yin, Self-crystallized Ba2LaF7:Nd3+/Eu3+ glass ceramics for optical thermometry, *Ceram. Int.* 43 (17) (2017) 14951–14955.
- E.O. Serqueira, N.O. Dantas, V. Anjos, M.A. Pereira-da Silva, M. Bell, Optical spectroscopy of Nd3+ ions in a nanostructured glass matrix, *J. Lumin.* 131 (7) (2011) 1401–1406.
- N.O. Dantas, E.O. Serqueira, A.C.A. Silva, A.A. Andrade, S.A. Lourenço, High quantum efficiency of Nd3+ ions in a phosphate glass system using the Judd–Ofelt theory, *Braz. J. Phys.* 43 (4) (2013) 230–238.
- K. Linganna, R. Narro-García, H. Desirena, E. De la Rosa, C. Basavapournima, V. Venkatramu, C.K. Jayasankar, Effect of P2O5 addition on structural and luminescence properties of Nd3+-doped tellurite glasses, *J. Alloys Compd.* 684 (2016) 322–327.
- Z. Zhou, Y. Zhou, M. Zhou, X. Su, P. Cheng, The enhanced near-infrared fluorescence of Nd3+-doped tellurite glass, *J. Non Cryst. Solids* 470 (2017) 122–131.
- J.M.M. de Souza, K. de Oliveira Lima, J.L. Ferrari, L.J.Q. Maia, R.R. Gonçalves, R. F. Falci, D. Manzani, Photoluminescence properties of Er3+ and Er3+/Yb3+ doped tellurite glass and glass-ceramics containing Bi2Te4O11 crystals, *Dalton Trans.* 51 (10) (2022) 4087–4096.
- D. Manzani, J.B.S. Junior, A.S. Reyna, M.L.S. Neto, J.E.Q. Bautista, S.J.L. Ribeiro, C.B. De Araújo, Phosphotellurite glass and glass-ceramics with high TeO2 contents: thermal, structural and optical properties, *Dalton Trans.* 48 (18) (2019) 6261–6272.
- E.A. Lalla, A. Sanz-Arriaga, M. Konstantinidis, J. Freemantle, P. Such, A.D. Lozano-Gorrín, V. Lavin, G. Lopez-Reyes, F. Rull-Pérez, U.R. Rodríguez-Mendoza, Raman-IR spectroscopic structural analysis of rare-earth (RE3+) doped fluorotellurite glasses at different laser wavelengths, *Vib. Spectrosc.* 106 (2020) 103020.
- M. Ceriotti, F. Pietrucci, M. Bernasconi, Ab initio study of the vibrational properties of crystalline TeO2: the α , β , and γ phases, *Phys. Rev. B* 73 (10) (2006) 104304.
- V. Rodriguez, M. Couzi, F. Adamietz, M. Dussauze, G. Guery, T. Cardinal, P. Veber, K. Richardson, P. Thomas, Hyper-raman and raman scattering in paratellurite TeO2, *J. Raman Spectrosc.* 44 (5) (2013) 739–745.
- A. Bednarkiewicz, D. Wawrzynczyk, M. Nyk, W. Strek, Optically stimulated heating using Nd3+ doped NaYF4 colloidal near infrared nanophosphors, *Appl. Phys. B* 103 (4) (2011) 847–852.
- A.A. Andrade, S.M. Lima, V. Pilla, J.A. Sampaio, T. Catunda, M.L. Baesso, Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (1) (2003) 857–859.
- R. Jacobs, M. Weber, Dependence of the 4 F 3/2 → 4 I 11/2 induced-emission cross section for Nd3+ on glass composition, *IEEE J Quantum Electron* 12 (2) (1976) 102–111.
- W.J. Miniscalco, Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses, *Opt. Eng.* 71 (2001) 17–112.
- Z. Xing, P. Li, S. Wu, C. Liu, D. Dai, X. Li, L. Zhang, D. Wang, Z. Yang, Z. Wang, A perovskite-like LaSrGaO44: Mn2+, Nd3+, Yb3+ NIR luminescent material for fluorescent temperature sensor, *J. Lumin.* 225 (2020) 117352.
- G.S. Maciel, N. Rakov, Thermometric analysis of the near-infrared emission of Nd3+ in Y2SiO5 ceramic powder prepared by combustion synthesis, *Ceram. Int.* 46 (8) (2020) 12165–12171.
- D.N. Messias, V. Pilla, A.C. Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, et al., Temperature-dependence on the lifetime of Nd3+-doped phosphate glass, *J. Lumin.* 219 (2020) 116901.
- Y. Shi, F. Yang, C. Zhao, Y. Huang, M. Li, Q. Zhou, Q. Li, Z. Li, J. Liu, T. Wei, Highly sensitive up-conversion thermometric performance in Nd3+ and Yb3+ sensitized Ba4La2Ti4Nb6O30 based on near-infrared emissions, *J. Phys. Chem. Solids* 124 (2019) 130–136.
- H. Suo, X. Zhao, Z. Zhang, C. Guo, Ultra-sensitive optical nano-thermometer LaPO4: Yb3+/Nd3+ based on thermo-enhanced NIR-to-NIR emissions, *Chem. Eng. J.* 389 (2020) 124506.
- I.E. Kolesnikov, A.A. Kalinichev, M.A. Kurochkin, D.V. Mamonova, E. Y. Kolesnikov, E. Lähderanta, M.D. Mikhailov, Bifunctional heater-thermometer Nd3+-doped nanoparticles with multiple temperature sensing parameters, *Nanotechnology* 30 (14) (2019) 145501.
- P. Haro-González, I.R. Martín, L.L. Martín, S.F. León-Luis, C. Pérez-Rodríguez, V. Lavín, Characterization of Er3+ and Nd3+ doped strontium barium niobate glass ceramic as temperature sensors, *Opt. Mater.* 33 (5) (2011) 742–745.
- C.D.S. Brites, S. Balabhadra, L.D. Carlos, Lanthanide-based thermometers: at the cutting-edge of luminescence thermometry, *Adv. Opt. Mater.* 7 (5) (2019) 1801239.