

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA**

Arthur de Souza Borges Zuchetti Alves

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS DO  
SISTEMA VÍTREO TBP DOPADO COM Nd<sup>3+</sup>**

**Uberlândia  
2023**

Arthur de Souza Borges Zuchetti Alves

**Estudo das propriedades térmicas e ópticas do sistema vítreo TBP  
dopado com Nd<sup>3+</sup>**

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Física Médica da Universidade  
Federal de Uberlândia como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de bacharel  
em Física Médica.*

*Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de  
Castro Andrade.*

Uberlândia  
2023

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por toda a sabedoria e paciência que me foi dada.

Aos meus pais, José Antônio Alves e Tatiana de Souza Borges Alves, por todo o apoio e motivação que eu poderia pedir e tão mais que não caberia ser descrito aqui.

À minha avó paterna, Maria Joana Alves, por ter me preparado para estar onde estou hoje.

Ao Professor Gustavo Foresto Brito, por todas as conversas elucidantes em inúmeros momentos no laboratório do GPOTM.

À Professora Ana Paula Perini, por todo o amparo fornecido durante diversas etapas da minha graduação.

Ao meu orientador, Professor Acácio Aparecido de Castro Andrade, pela confiança e persistência em mim desde o princípio.

À Nilmar Silva Camilo, pelas incontáveis ajudas e risadas durante meses de trabalho no laboratório.

Aos meus amigos, por estarem sempre ao meu lado nos melhores e piores momentos.

*“Quem conhece a sua ignorância revela a mais profunda  
sapiência. Quem recusa a sua ignorância vive na mais  
profunda ilusão”*

*Lao Tzu*

## ABREVIações E SÍMBOLOS

AC – Atmosfera controlada

AN – Atmosfera normal

CCD – Charge-coupled device

FEL – Fabry-Perot etalon

FES – Fabry-Perot edge filter

GPOTM – Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais

LASER - Light amplification by stimulated emission of radiation

LIR – Luminescence intensity ratio

$\tau$  – Tempo de vida

ML – Número quântico magnético

MS – Número quântico spin

PL – Photoluminescence

## RESUMO

Os íons de terras raras, como o  $\text{Nd}^{3+}$ , têm sido amplamente estudados como dopantes em meios ativos de lasers devido à sua estabilidade e compatibilidade com diversos materiais hospedeiros. Embora os cristais de YAG sejam amplamente utilizados para essa função, matrizes vítreas estão se tornando uma solução cada vez mais popular devido ao seu baixo custo. A matriz TBP, feita de teluretos, tem se mostrado promissora como uma alternativa viável para receber o íon  $\text{Nd}^{3+}$  devido à sua alta eficiência em transferência energética. O estudo observou que a intensidade dos picos de emissão do íon dopante varia proporcionalmente à temperatura, com o pico em 880 nm diminuindo e o pico em 808 nm crescendo com o aumento da temperatura. Um terceiro pico em 750 nm se torna perceptível em temperaturas acima de 200°C. O tempo de vida de luminescência diminui linearmente com o aumento da temperatura. Esses resultados são consistentes com o comportamento esperado de íons de terras raras dopados em matrizes vítreas. A observação da variação da intensidade de emissão dos picos com a temperatura pode ser útil em aplicações como termometria óptica, onde a temperatura pode ser medida pela intensidade de emissão do íon dopante. Além disso, a capacidade de controlar a intensidade dos picos em banda larga por meio da temperatura pode ter implicações em aplicações de lasers sintonizáveis em frequência. Em resumo, o estudo apresenta resultados promissores para a utilização da matriz TBP como hospedeira do íon  $\text{Nd}^{3+}$  em aplicações de lasers e termometria óptica. Os resultados indicam que a matriz TBP é uma boa hospedeira do íon  $\text{Nd}^{3+}$  e pode ser uma solução conveniente devido ao seu baixo custo. O estudo também destaca a importância da temperatura na intensidade dos picos de emissão do íon dopante, o que pode ter implicações em aplicações de controle de temperatura e sintonização de lasers.

**Palavras-chave:** íons de terras raras; fotoluminescência; laser; matrizes vítreas.

## ABSTRACT

Rare earth ions, such as  $\text{Nd}^{3+}$ , have been widely studied as dopants in active laser medium due to their stability and compatibility with different host materials. Although YAG crystals are widely used in this function, glass matrices are becoming an increasingly popular solution due to their low cost. The TBP matrix, made of tellurides, has shown promise as a viable alternative to receive the  $\text{Nd}^{3+}$  ion due to its high energy transfer efficiency. The study observed that the dopant ion emission peaks intensity varies proportionally with temperature, with the peak at 880 nm decreasing and the peak at 808 nm growing with increasing temperature. A third peak at 750 nm becomes noticeable at temperatures above 200°C. The luminescence lifetime decreases linearly with increasing temperature. These results are consistent with the expected behavior of rare earth ions doped in glass matrices. Looking at the variation of peak emission intensity with temperature can be useful in applications such as optical thermometry, where temperature can be measured by the emission intensity of the dopant ion. Furthermore, the ability to control the intensity of wideband peaks via temperature may have implications for frequency tunable laser applications. In summary, the study presents promising results for the use of the TBP matrix as a host for the  $\text{Nd}^{3+}$  ion in laser applications and optical thermometry. The results indicate the TBP matrix as a good host for the  $\text{Nd}^{3+}$  ion and it can be a convenient solution due to its low cost. The study also highlights the importance of temperature on the dopant ion emission peaks intensity, which may have implications for temperature control and laser tuning applications.

**Keywords:** rare earth ions; photoluminescence; laser; vitreous matrices.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Foto de um fragmento de monazita que é conhecido por ser um dos minerais naturalmente ocorrentes dos quais o Neodímio é retirado.....	13
<b>Figura 2</b> - Diagrama de níveis dos decaimentos não radiativo ( $^4G_{7/2}, ^2K_{13/2} > ^4F_{3/2}$ ) e radiativos (respectivamente ilustrados) do íon $Nd^{3+}$ quando excitado por uma onda de comprimento de onda 532nm.....	14
<b>Figura 3</b> Espectro de emissão medido em laboratório utilizando um monocromador e um laser 532nm como fonte de excitação.....	15
<b>Figura 4</b> - Amostras utilizadas no trabalho sendo “AC” indicado para aquelas tratadas em atmosfera controlada e “NA” para as tratadas em atmosfera normal....	18
<b>Figura 5</b> - Coeficiente de absorção do íon $Nd^{3+}$ para o espectro da luz visível e UV e IV próximos.....	19
<b>Figura 6</b> - Montagem experimental usada para medir a PL das amostras ilustrada esquematicamente.....	19
<b>Figura 7</b> - Montagem experimental usada para medir o $\tau$ das amostras.....	20
<b>Figura 8</b> - Sinal modulado do laser visualizado na interface de um osciloscópio onde é possível ver suas cristas (exposição) e seus vales (escuro) com uma transição precisa proporcionada pela modulação ser feita no foco do feixe usando o telescópio.....	21
<b>Figura 9</b> - Amostra TBP4Nd-AC e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.....	22
<b>Figura 10</b> - Amostra TBP3Nd-AC e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.....	22
<b>Figura 11</b> - Amostra TBP2Nd-AC e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.....	23
<b>Figura 12</b> - Amostra TBP1Nd-AC e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.....	23
<b>Figura 13</b> - Queda da intensidade do tempo de vida das amostras de atmosfera controlada apresentando uma única reta quando linearizadas.....	24
<b>Figura 14</b> - Comportamento do tempo de vida de luminescência das amostras AC quando expostas à altas temperaturas.....	25
<b>Figura 15</b> - Amostra TBP4Nd-AN e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.....	25
<b>Figura 16</b> - Amostra TBP3Nd-AN e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.....	26

<b>Figura 17</b> - Amostra TBP2Nd-AN e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.....	26
<b>Figura 18</b> - Amostra TBP1Nd-AN e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.....	27
<b>Figura 19</b> - Queda da intensidade do tempo de vida das amostras de atmosfera normal apresentando uma única reta quando linearizadas.....	27
<b>Figura 20</b> - Comportamento do tempo de vida de luminescência das amostras AN quando expostas à altas temperaturas.....	28
<b>Figura 21</b> - LIR das amostras com 1, 2, 3 e 4% de Nd <sup>3+</sup> tratadas à atmosfera controlada.....	29
<b>Figura 22</b> - LIR das amostras com 1, 2, 3 e 4% de Nd <sup>3+</sup> tratadas à atmosfera normal.....	30
<b>Figura 23</b> - Repetibilidade das medidas à duas diferentes temperaturas para os dois conjuntos de amostras dopadas com 4% de Nd <sup>3+</sup> juntamente com as regressões lineares para cada grupo de dados.....	31
<b>Figura 24</b> - Repetibilidade das medidas à uma única temperatura para os dois conjuntos de amostras dopadas com 4% de Nd <sup>3+</sup> .....	32

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	7
<b>1. Introdução</b> .....	11
1.1 Justificativa.....	11
1.2 Objetivos.....	11
<b>2. Fundamentos Teóricos</b> .....	13
2.1 Níveis Eletrônicos .....	13
2.2 O íon Nd <sup>3+</sup> .....	13
2.3 A fotoluminescência.....	15
2.4 O tempo de vida de luminescência .....	16
2.5 A termometria óptica.....	16
<b>3. Metodologia</b> .....	17
3.1 Amostras .....	17
3.2 Fotoluminescência.....	17
3.3 Tempo de vida de luminescência.....	19
<b>4. Resultados e Discussões</b> .....	21
4.1 Amostras tratadas em atmosfera controlada (AC).....	21
4.2 Amostras tratadas em atmosfera normal (AN).....	24
4.3 LIR em função da temperatura das amostras.....	27
4.4 Repetibilidade dos resultados .....	30
<b>5. Considerações Finais</b> .....	32
<b>Referências</b> .....	33
<b>1. Anexos</b> .....	35
1. Anexo A - Produções Científicas .....	36

## 1. Introdução

### 1.1 Justificativa

A investigação da fotoluminescência e do tempo de vida de luminescência em sistemas dopados com íons de terras raras, como o neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ), é de grande importância científica e tecnológica. Esses sistemas desempenham um papel crucial na área da óptica e possuem diversas aplicações práticas em setores como comunicações ópticas; medicina, como biomarcadores, terapias fotodinâmicas e fototérmicas; sensoriamento e tecnologia laser [1].

A justificativa para esse estudo baseia-se na necessidade de compreender e otimizar o desempenho desses sistemas em relação à emissão de luz. A fotoluminescência, que é a emissão de luz após a excitação de íons dopantes, é um fenômeno chave para o funcionamento de dispositivos ópticos, como lasers e LEDs. Compreender as características das propriedades fotoluminescentes como a intensidade, espectro e eficiência quântica de luminescência, é fundamental para melhorar a eficiência energética e a qualidade desses dispositivos.

Além disso, estabilidade e a conservação das propriedades fotoluminescentes influenciam no tempo de vida de luminescência que é uma propriedade crucial que nos sistemas dopados com íons de terras raras. O conhecimento do tempo de vida de luminescência permite avaliar a eficiência de transferência de energia entre os íons dopantes e a matriz hospedeira, bem como entender os processos de decaimento e relaxação dos estados excitados.

No contexto específico do íon  $\text{Nd}^{3+}$ , seu uso como dopante meio ativo em lasers de estado sólido é amplamente difundido. Compreender como esse íon se comporta em diferentes matrizes, como matrizes vítreas e cristalinas [2] [3] [4], é fundamental para o desenvolvimento de lasers mais eficientes, com melhores características de emissão e maior estabilidade térmica.

Além disso, a investigação dos efeitos da temperatura na fotoluminescência e no tempo de vida de luminescência tem implicações importantes na termometria óptica. A capacidade de utilizar a emissão de luz como um indicador preciso de temperatura tem aplicações práticas em áreas como monitoramento térmico em dispositivos, diagnósticos médicos e sensoriamento remoto.

Portanto, esse estudo justifica-se pela necessidade de aprofundar o conhecimento sobre a fotoluminescência e o tempo de vida de luminescência em sistemas dopados com íons de terras raras, com ênfase no íon  $\text{Nd}^{3+}$ . Os resultados obtidos podem contribuir para o avanço da ciência e tecnologia óptica, impulsionando o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes e aplicações inovadoras em diversas áreas de importância social e econômica [5].

### 1.2 Objetivos

Neste estudo, a emissão característica do íon  $\text{Nd}^{3+}$  [6] é de interesse devido ao seu uso como meio ativo para laser de estado sólido e em diversas aplicações na área da medicina. Compreender como esse íon se comporta em diferentes matrizes é crucial.

A temperatura pode ter um efeito direto ou indireto no sinal de fotoluminescência ou no tempo de vida de luminescência. Portanto, é possível relacionar as mudanças

observadas nas medições com diferentes temperaturas a um tipo de termômetro óptico. Neste estudo qualitativo, um sistema vítreo dopado com  $\text{Nd}^{3+}$  foi excitado por uma fonte externa e exposto a diferentes temperaturas acima da ambiente para investigar os efeitos observados. O objetivo não é deduzir princípios físicos rigorosos, mas motivar o entendimento desses princípios por meio de dados experimentais e verificar sua aplicabilidade em um dispositivo de termometria óptica.

## 2. Fundamentos Teóricos

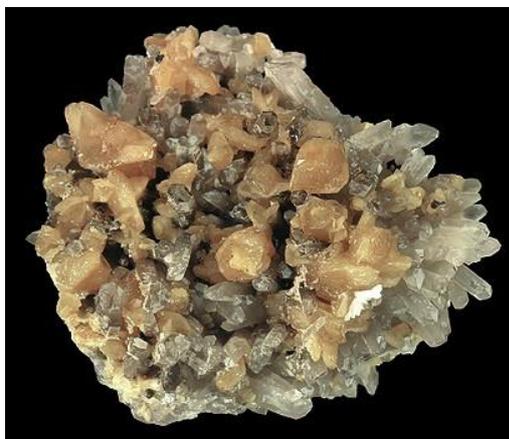
### 2.1 Níveis Eletrônicos

A teoria dos níveis eletrônicos descreve como os elétrons em um átomo ou molécula se dispõem em “camadas”. Essas camadas correspondem a todas as configurações eletrônicas que esse átomo pode apresentar. Essa teoria é baseada na mecânica quântica, que descreve o comportamento dessas partículas subatômicas, como elétrons e prótons, de maneira estocástica. E, ainda de acordo com a teoria, os elétrons em um átomo só podem ocupar diferentes níveis de energia que são quantizados, ou seja, apenas valores específicos de energia são permitidos, ou em outras palavras, apenas transições eletrônicas específicas vão existir e elas vão dar origem ao espectro de emissão desse determinado material [7].

Esses níveis de energia são representados por números quânticos, que descrevem as características do elétron, como sua energia, momento angular e spin. Os elétrons ocupam primeiro os níveis de energia mais baixos disponíveis, e somente quando esses níveis estão cheios, os elétrons começam a ocupar os níveis de energia mais altos [8].

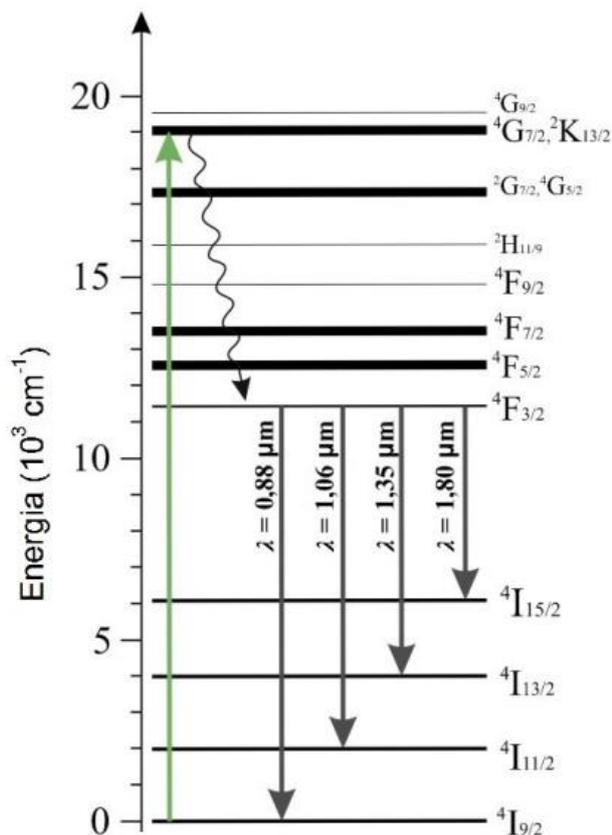
### 2.2 O íon $\text{Nd}^{3+}$

O íon  $\text{Nd}^{3+}$  é um cátion do elemento Neodímio (apresentado em natura em alguns minerais como a monazita ilustrada na Figura 1), um lantanídeo, ou também chamado de terra rara por razões históricas (no entanto, ironicamente é uma família de elementos abundantes na natureza). Sua distribuição eletrônica característica é essencial para suas propriedades macroscópicas de interesse, isso acontece porque os íons de terras raras apresentam em sua maioria a configuração eletrônica +3 no seu nível de valência 4f. Tal configuração é conhecida por ser a mais estável, como o próprio caso do  $\text{Nd}^{3+}$  [1]. Este íon de neodímio também foi um dos primeiros candidatos a ser usado em meios ativos de lasers [9] e devido ao sucesso, até os dias de hoje é extremamente comum a dopagem de diferentes matrizes com o  $\text{Nd}^{3+}$  para confecção de lasers de estado sólido.



**Fig. 1:** Foto de um fragmento de monazita que é conhecido por ser um dos minerais naturalmente ocorrentes dos quais o Neodímio é retirado. Retirado de [10].

Os elétrons na camada 4f podem ocupar diferentes níveis de energia, ou orbitais, dependendo da quantidade de energia disponível. Esses orbitais são identificados pelos números quânticos  $m_l$  (magnético) e  $m_s$  (*spin*) e podem ser visualizados em um diagrama de níveis de energia. Esse diagrama é uma ferramenta comum para visualizar os níveis de energia e as transições eletrônicas em íons de terras raras trivalentes, como  $\text{Nd}^{3+}$ . Ele mostra os diferentes níveis de energia para os orbitais 4f e como eles se dividem em sub níveis dependendo do ambiente químico em que o íon  $\text{Nd}^{3+}$  está localizado (Fig. 3).

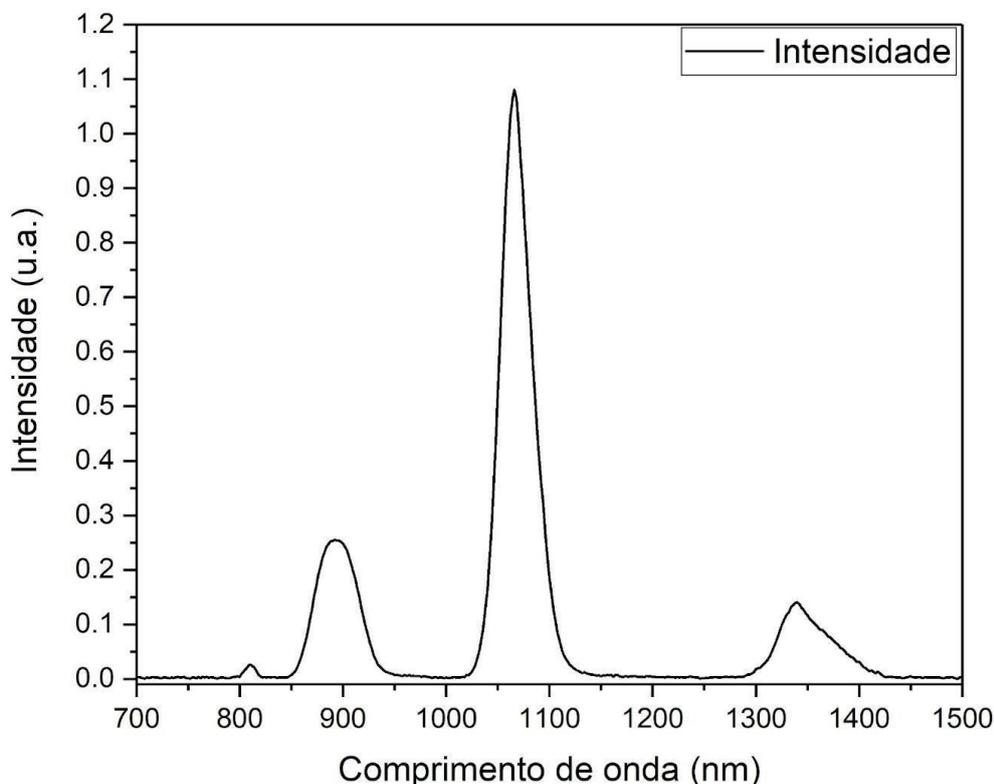


**Fig. 2:** Diagrama de níveis dos decaimentos não radiativo ( ${}^4G_{7/2}, {}^2K_{13/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ ) e radiativos (respectivamente ilustrados) do íon  $\text{Nd}^{3+}$  quando excitado por uma onda de comprimento 532 nm. Retirado de [1].

Observando esse diagrama podemos perceber que o íon  $\text{Nd}^{3+}$ , quando excitado, por exemplo em 532 nm, decai de forma não radiativa para o nível metaestável  ${}^4F_{3/2}$  e desse nível acontecem todos os decaimentos radiativos desse íon, que são característicos de comprimentos de onda no infravermelho próximo do visível. São eles o ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) emitindo em 1800 nm, ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) emitindo em 1350 nm, o ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ) em 1064 nm e o ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ) com emissão em 880 nm, com o decaimento com maior seção de choque sendo o ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ), representando o maior pico de emissão do íon.

A Figura 3 representa o espectro de emissão do íon  $\text{Nd}^{3+}$  utilizando como fonte de excitação um laser 532 nm e um monocromador para uma coleta precisa dos sinais. Ela mostra a intensidade relativa entre os picos de emissão e é possível perceber que o mais intenso é em 1064 nm, seguido pelo em 890 nm, logo após o de

1350 nm e por fim o pico em 810 nm que não está entre os principais descritos da literatura. O pico em 1800 nm não foi observado por conta da baixa sensibilidade do monocromador quando usado para comprimentos muito afastados do visível.



**Fig. 3:** Espectro de emissão medido em laboratório utilizando um monocromador e um laser 532 nm como fonte de excitação.

### 2.3 A fotoluminescência

A fotoluminescência é um fenômeno óptico que ocorre quando um material é estimulado com luz, resultando na emissão de luz em um comprimento de onda diferente. Isso acontece porque a energia da luz incidente é absorvida pelos elétrons do material, fazendo com que eles sejam promovidos para um estado de energia mais alto. Quando esses elétrons relaxam de volta para um estado de energia mais baixo, a energia excedente é liberada na forma de luz [11].

A fotoluminescência é amplamente utilizada em diversos campos da ciência, como na caracterização de materiais, em estudos de propriedades eletrônicas e ópticas, na fabricação de dispositivos optoeletrônicos e em pesquisas na área de fônica. Além disso, a fotoluminescência é uma técnica de detecção sensível e não destrutiva que pode ser usada em análises químicas e biológicas.

Na pesquisa em materiais, a fotoluminescência pode ser usada para determinar a estrutura eletrônica e a pureza de um material, além de investigar o comportamento de elétrons e lacunas. Em dispositivos optoeletrônicos, a fotoluminescência é usada para caracterizar a eficiência de conversão de energia, a estabilidade e a qualidade do dispositivo. Em resumo, a fotoluminescência é uma técnica poderosa e versátil que

pode fornecer informações importantes sobre a estrutura, propriedades e comportamento de materiais e dispositivos optoeletrônicos.

## 2.4 O tempo de vida de luminescência

O tempo de vida de luminescência ( $\tau$ ) é uma propriedade que descreve o tempo que um elétron de um átomo, íon ou molécula permanece em um estado excitado antes de voltar para o seu estado fundamental, emitindo um fóton. É uma medida importante para entender a eficiência do processo de emissão de luz e a dinâmica dos estados excitados em um material luminescente [12].

Ele pode ser determinado experimentalmente medindo-se o decaimento da intensidade da luminescência em relação ao tempo, após a excitação do material. Essa variação segue uma curva exponencial decrescente, que pode ser descrita pela lei de decaimento exponencial. O tempo de vida é então determinado a partir do ajuste da curva experimental com o decaimento exponencial e, que é a taxa na qual a intensidade da luminescência diminui.

Esse tempo também pode ser influenciado por diversos fatores, como a concentração e tipo de dopante presente no material, a presença de impurezas, tipo de meio, a temperatura e a pressão. Em geral, à medida que a temperatura aumenta, o tempo de vida de luminescência tende a diminuir, o que pode afetar a eficiência do processo de emissão de luz.

O estudo do tempo de vida de luminescência é importante em diversas áreas, incluindo a ciência dos materiais, a fotônica e a bioquímica. Por exemplo, é possível utilizar materiais com diferentes tempos de vida de luminescência para construir dispositivos optoeletrônicos, como sensores e lasers, ou para desenvolver técnicas de diagnóstico em biologia, como a marcação de células com compostos fluorescentes.

## 2.5 A termometria óptica

O uso da luz, em especial provinda da fotoluminescência de materiais, para poder medir a temperatura de um determinado objeto, parte do princípio de que é extremamente conveniente realizar esse processo a distância e sem necessidade de contato direto para atingir equilíbrio térmico. Partindo dessa conveniência, a aplicação de sistemas ópticos como termômetros passou a ser cada vez mais necessária e buscada, principalmente pelos seus usos em eletrônicos e biomoléculas [13].

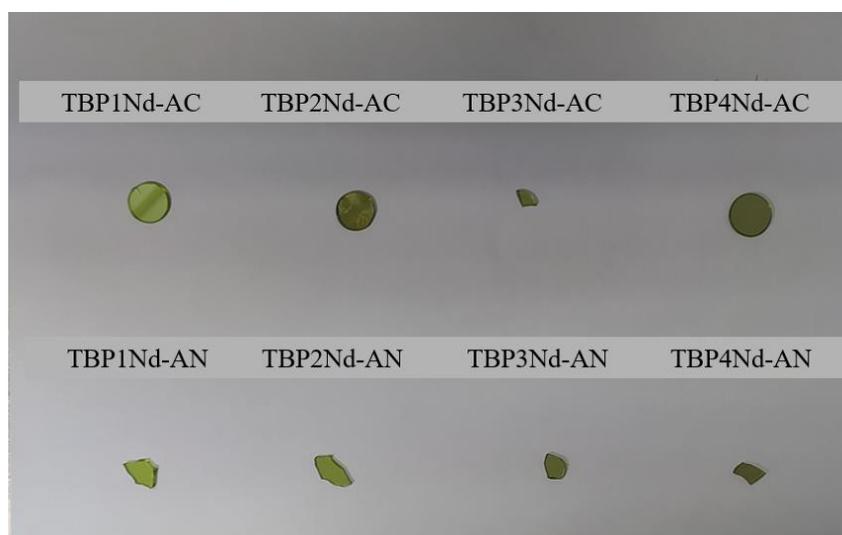
Para esses tipos de sensores, é comum utilizar propriedades que dependem da temperatura dos materiais tais com o espectro de fotoluminescência juntamente com possíveis deslocamentos de bandas de emissão, tempo de vida de luminescência e o parâmetro chamado LIR (*Luminescence Intensity Ratio*) [14], que significa razão de intensidade de luminescência e é um comparativo entre a intensidade de dois picos de interesse. Diferente de outros parâmetros mensuráveis dessas amostras, o LIR é especialmente útil por não variar significativamente com flutuações de parâmetros externos, uma vez que ele depende da intensidade relativa entre dois níveis energéticos acoplados [6].

Para este caso serão estudados dois LIR diferentes, entre os decaimentos em 808 nm ( $I_1$ ) e 880 nm ( $I_0$ ) e entre os decaimentos entre 750 nm ( $I_1$ ) (não visto à temperatura ambiente) e 880 nm ( $I_0$ ). Tomando como constante entre os dois LIR o decaimento principal em 880 nm do espectro de interesse do  $\text{Nd}^{3+}$ .

### 3. Metodologia

#### 3.1 Amostras

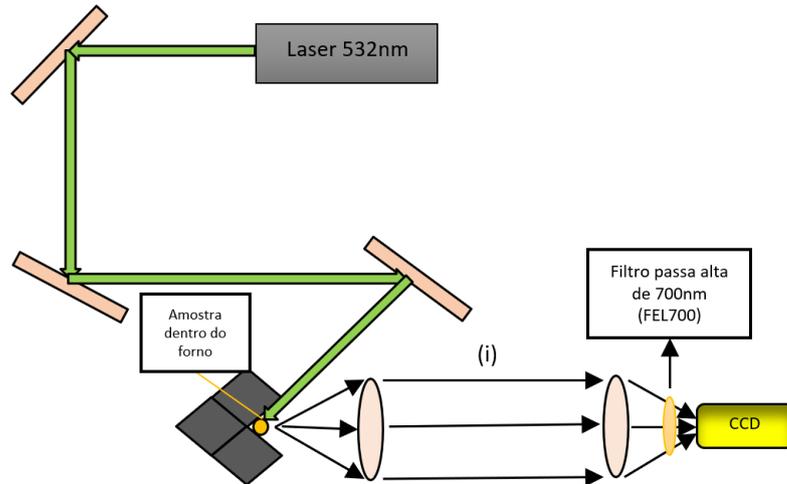
Para esta pesquisa foram utilizados dois conjuntos de amostras distintas. O primeiro era composto por quatro amostras do vidro TBP (40%SiO<sub>2</sub> . 40%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 20%PbO<sub>2</sub>) dopado com diferentes concentrações do íon Nd<sup>3+</sup> (1, 2, 3 e 4%) e sintetizados com um tratamento térmico de 850°C por 1 hora à uma atmosfera controlada, composta por um gás inerte. O segundo conjunto, também de quatro amostras se diferencia do primeiro no tratamento recebido pela amostra, que ao invés de ser realizado sob uma atmosfera controlada, foi realizado à atmosfera normal, ademais recebendo o mesmo tratamento térmico e as mesmas concentrações de dopagem do íon Nd<sup>3+</sup> (Fig. 4).



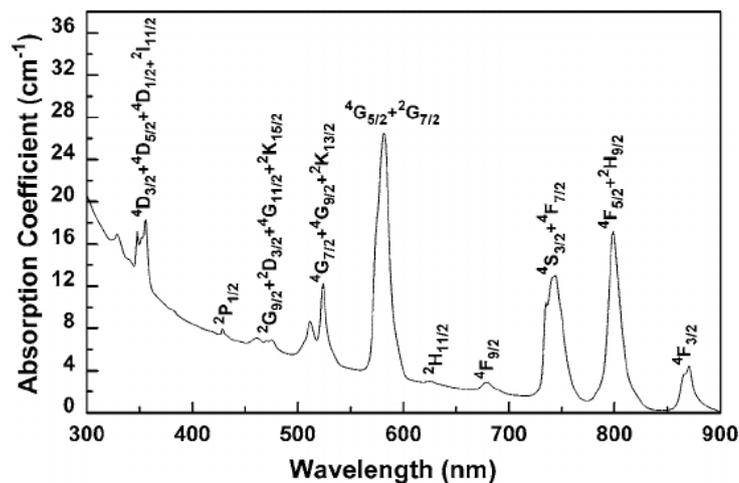
**Fig. 4:** Amostras utilizadas no trabalho sendo “AC” indicado para aquelas tratadas em atmosfera controlada e “AN” para as tratadas em atmosfera normal.

#### 3.2 Fotoluminescência

A técnica usada para estudar a fotoluminescência das amostras consiste em incidir uma fonte de excitação externa nas amostras, neste caso um laser de estado sólido com perfil gaussiano conforme apresentado no diagrama da montagem experimental da Figura 5. O sinal de PL proveniente da amostra é coletado por um sistema de aquisição que é composto por um arranjo de lentes e filtros que levam o sinal a um detector do tipo CCD ao qual consegue capturar sinais luminosos na faixa de 200 a 1000 nm. O comprimento de onda de 532nm foi escolhido para a excitação por coincidir com um dos picos de absorbância do íon Nd<sup>3+</sup> (Fig. 6), dessa forma resultando em um bombeio dos elétrons mais eficiente.



**Fig. 5:** Representação esquemática da montagem experimental usada para medir a PL das amostras.



**Fig. 6:** Coeficiente de absorção do íon  $\text{Nd}^{3+}$  para o espectro da luz visível e UV e IV próximos [15].

Como visto acima na Figura 5, o feixe do é redirecionado, por um conjunto de espelhos para dentro do forno em que se encontra a amostra e incidir na mesma, o sinal PL+Laser é obtido uma vez que a amostra também refletirá a laser. Todo esse sinal é então colimado através de duas lentes biconvexas até o detector CCD [16]. Antes de atingir seu volume sensível, esse sinal passa novamente por um filtro, dessa vez um do tipo FES700 [17] (filtro do tipo passa alta), tendo o mesmo princípio de ser opaco a todos os comprimentos não desejados, os abaixo de 700 nm nesse caso, uma vez que todo o sinal de PL da amostra está acima desse limiar e abaixo dele está apenas o sinal do laser com intensidade suficiente para saturar o detector e poluir o espectro. O sinal é então interpretado por um software e transformado em um espectro de luminescência. Estes espectros são coletados em diferentes temperaturas a fim de verificar como este parâmetro afeta seu comportamento.

### 3.3 Tempo de vida de luminescência

Neste caso, embora a montagem seja semelhante à da técnica de fotoluminescência, para medir-se o tempo de vida de luminescência de uma amostra é necessário modular o feixe de forma que seja proporcionado para as amostras estudadas, determinadas janelas de exposição periodizadas de acordo com a ordem de grandeza do  $\tau$  característico do íon naquela matriz (Fig. 7). Por exemplo, sabemos que para este caso, esse tempo está na ordem de microssegundos ( $\mu\text{s}$ ) [18], logo a frequência escolhida para modular o feixe foi de 500 Hz, que fornece uma janela de exposição de aproximadamente 1 ms, e depois um tempo de mais 1 ms sem excitação para permitir o decaimento do íon para seu estado fundamental. Esses intervalos foram monitorados com o auxílio de um osciloscópio e os transientes de decaimento obtidos foram ajustados a fim de determinar o tempo de vida das amostras estudadas.

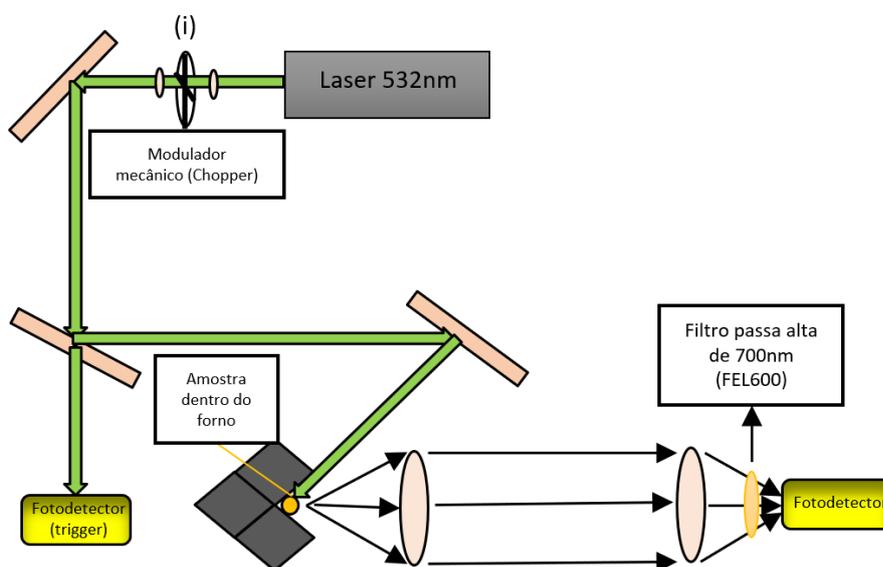
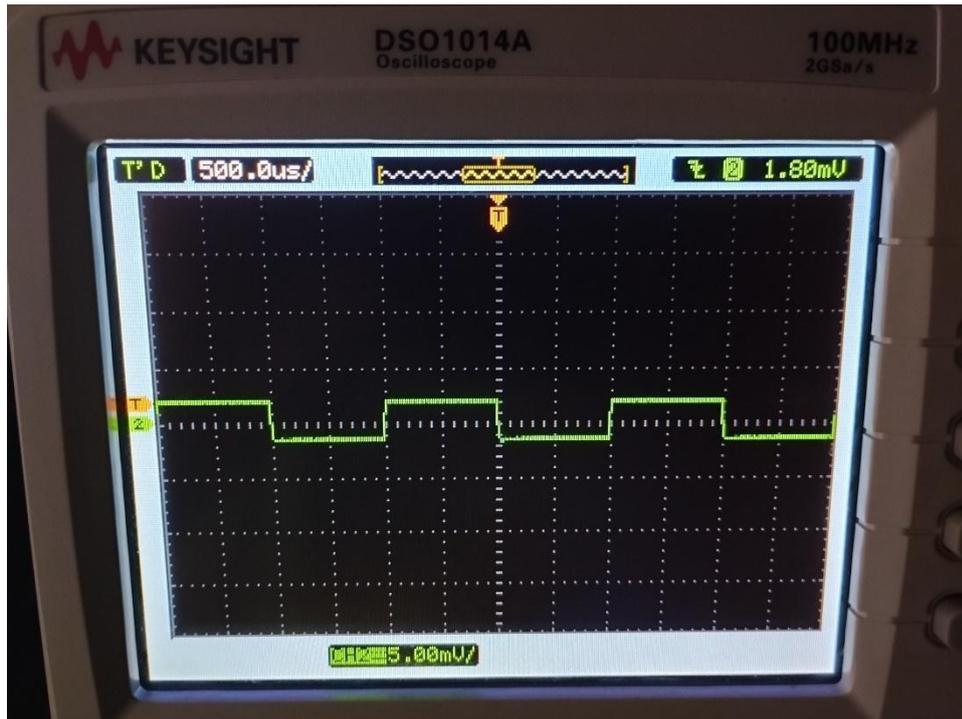


Fig. 7: Montagem experimental usada para medir o  $\tau$  das amostras.

Além disso, o laser deve ser dividido em duas partes antes de incidir sobre a amostra, tendo parte dele indo para um fotodetector *trigger*, que vai detectar a própria modulação do laser com suas janelas de exposição e definir onde começa e onde termina a captação de sinal no osciloscópio e a outra parte do feixe sendo conduzida até a amostra. No final, o sinal saído do forno é colimado e capturado por um fotodetector [19].

É ainda possível observar em (i) na Figura 7 que existe a montagem de um telescópio, onde a primeira lente focaliza o feixe na pá do chopper, e a segunda recupera novamente o padrão inicial do feixe. Essa montagem é necessária para que o tempo de corte do feixe seja minimizado, gerando um sinal de trigger mais próximo do ideal, ou seja, com tempo de corte mais curto possível (Fig. 8).



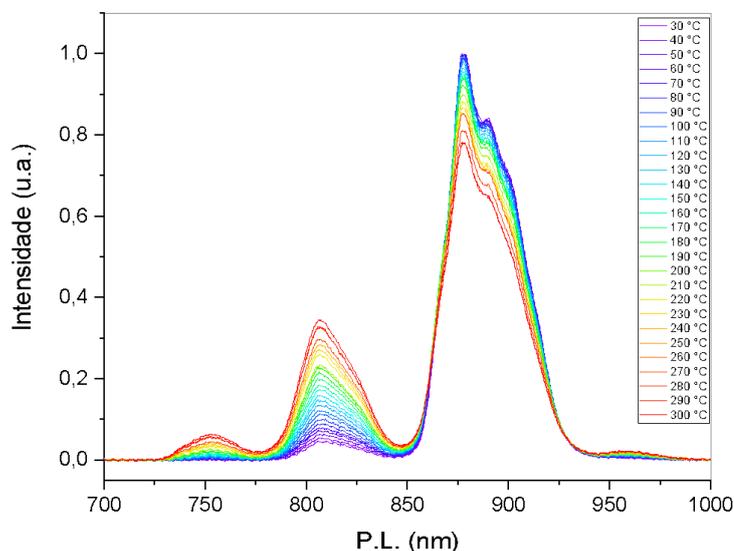
**Fig. 8:** Sinal modulado do laser visualizado na interface de um osciloscópio onde é possível ver suas cristas (exposição) e seus vales (escuro) com uma transição precisa proporcionada pela modulação feita no foco do feixe usando o telescópio.

## 4. Resultados e Discussões

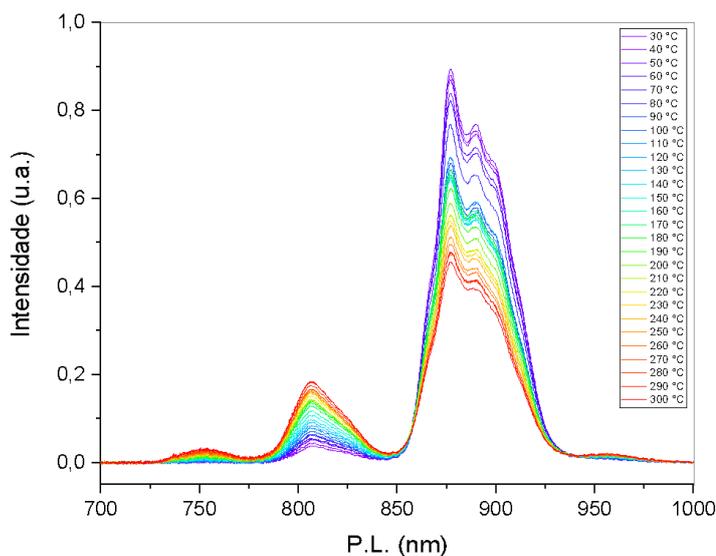
### 4.1 Amostras tratadas em atmosfera controlada (AC)

Inicialmente, foram feitas medidas de teste com temperaturas de até 400°C para monitorar se o comportamento dos sinais e das amostras se mantinham constantes com temperaturas próximas do limite do forno utilizado. Por não serem observadas mudanças significativas no padrão (descrito adiante com detalhes) e para preservar o bom estado das amostras, todas as medidas foram feitas entre a temperatura ambiente do laboratório, e 300°C. Com potências de excitação em torno de 45 mW.

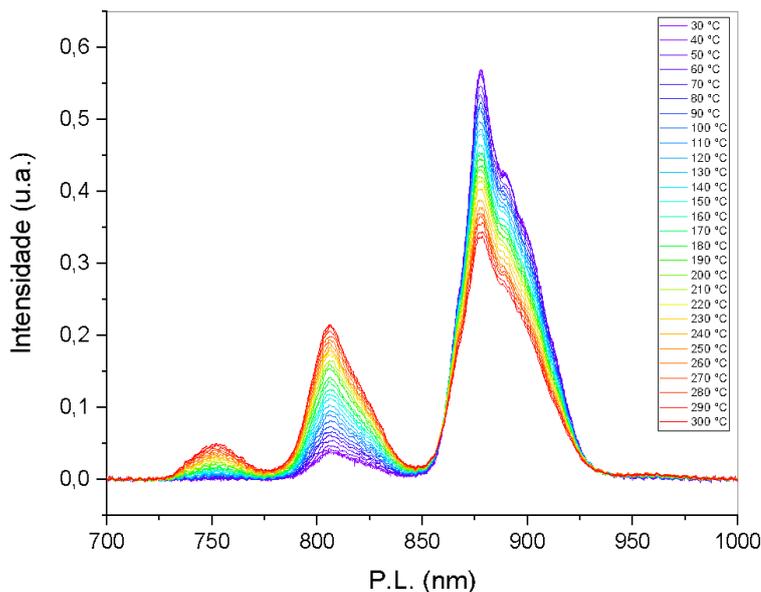
Os primeiros resultados coletados foram para o conjunto de amostras tratado em atmosfera controlada com um gás inerte. As Figuras 9, 10, 11 e 12 apresentam os resultados do espectro de PL em função da temperatura e excitação em 532 nm.



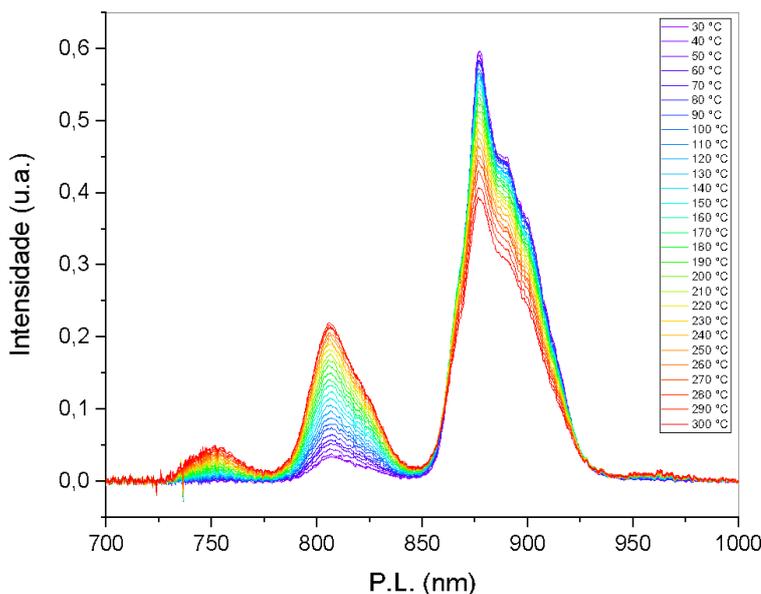
**Fig. 9:** Amostra TBP4Nd-AC e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.



**Fig. 10:** Amostra TBP3Nd-AC e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.



**Fig. 11:** Amostra TBP2Nd-AC e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.



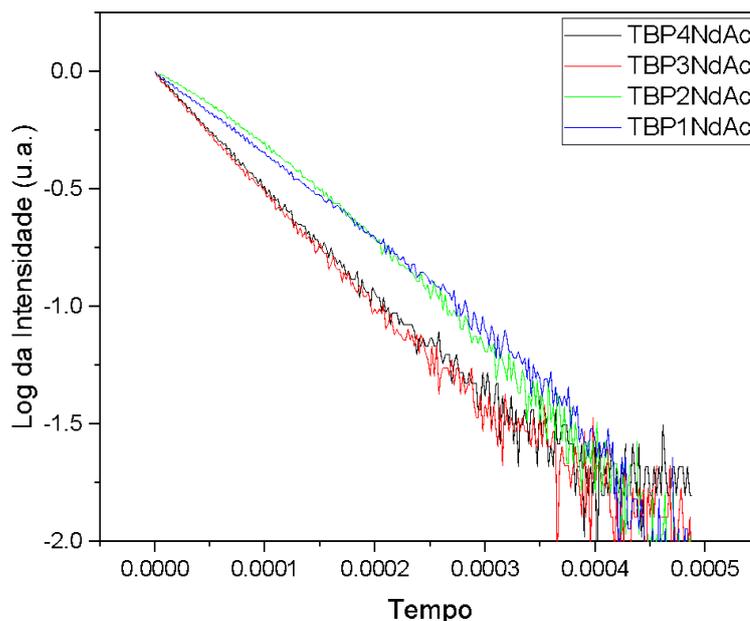
**Fig. 12:** Amostra TBP1Nd-AC e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.

Observando as Figuras 9 a 12, é possível observar que as amostras apresentam um comportamento de PL muito semelhante. O pico mais intenso observado na faixa analisada em 880 nm mostra uma queda de intensidade ao mesmo tempo em que o pico em 808 nm apresenta um aumento de intensidade, indicando um grau de relação entre ambos.

O último pico, que é uma transição não ocorrente à temperatura ambiente, na faixa dos 750 nm, começa a ser percebido quando as amostras estão à 200°C. Esse decaimento representa a transição mais energética observada nesses espectros à altas temperaturas e pode ser explicada pelo fato de que os íons dopantes, quando estimulados à altas temperaturas, naturalmente vão estar em níveis de maior energia

e realizar transições mais energéticas, embora não tenham sido detectadas emissões com um comprimento de onda menor que a banda 750 nm nessas amostras.

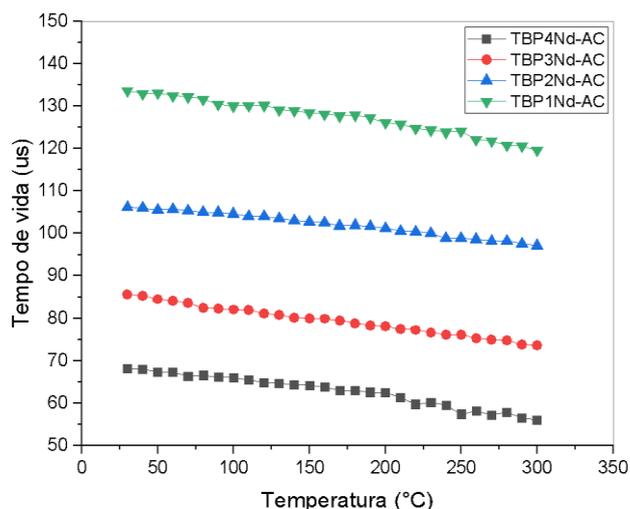
De modo a obter informações adicionais sobre a dinâmica da fluorescência, medidas de tempo de vida foram realizadas em função da concentração e da temperatura no intervalo entre 300 e 600 K. A Figura 13 mostra os transientes para as amostras estudadas. As curvas de decaimento da fluorescência, foram ajustadas com uma exponencial de decaimento simples. Isto é possível, uma vez que, no caso do  $\text{Nd}^{3+}$  todas as emissões são provenientes do mesmo subnível eletrônico.



**Fig. 13:** Queda da intensidade do tempo de vida (em ms) das amostras de atmosfera controlada apresentando uma única reta quando linearizadas.

A taxa de decaimento exponencial observada em sólidos dopados com terras raras é dada pela soma das contribuições radiativas ( $T_{\text{rad}}$ ) e não radiativas ( $T_{\text{nr}}$ ), de modo que  $T_{\text{exp}}^{-1} = T_{\text{rad}}^{-1} + T_{\text{nr}}^{-1}$ . O decréscimo do tempo de vida com a concentração (Figura 14), geralmente observado em sólidos dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ , é atribuído a processos de relaxação não radiativos. Neste caso, um íon excitado transfere parte de sua energia para um íon vizinho, que está inicialmente no estado fundamental, promovendo-o para um estado excitado, de onde ambos decaem de modo não radiativo para o estado fundamental [20].

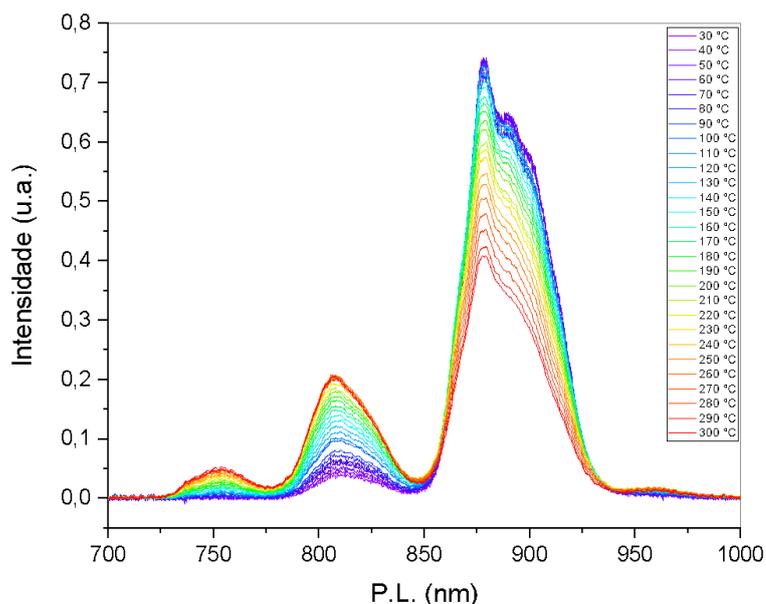
A Figura 14, também mostra o tempo de vida para as amostras em função da temperatura. Como pode ser visto, todas as concentrações possuem uma clara dependência com a temperatura no range estudado, decrescendo linearmente com o aumento da temperatura.



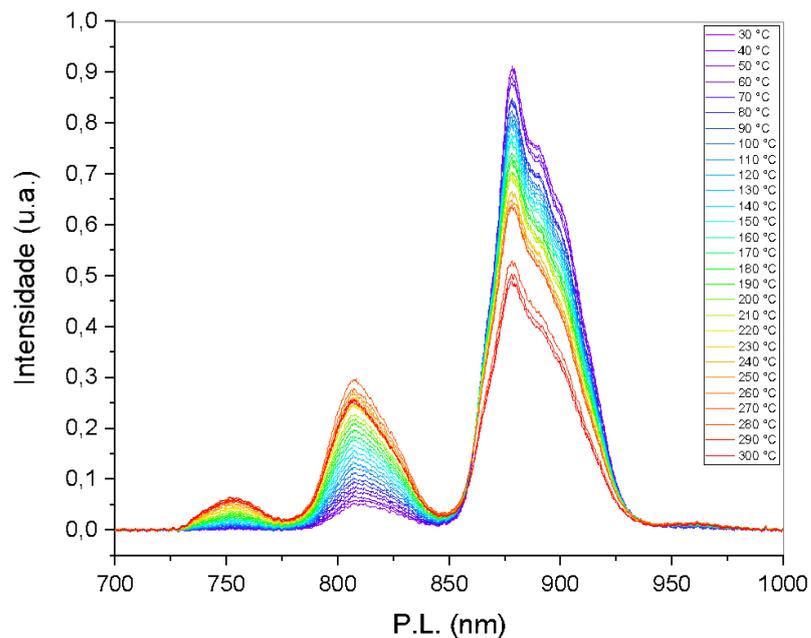
**Fig. 14:** Comportamento do tempo de vida de luminescência das amostras AC quando expostas à altas temperaturas.

## 4.2 Amostras tratadas em atmosfera normal (AN)

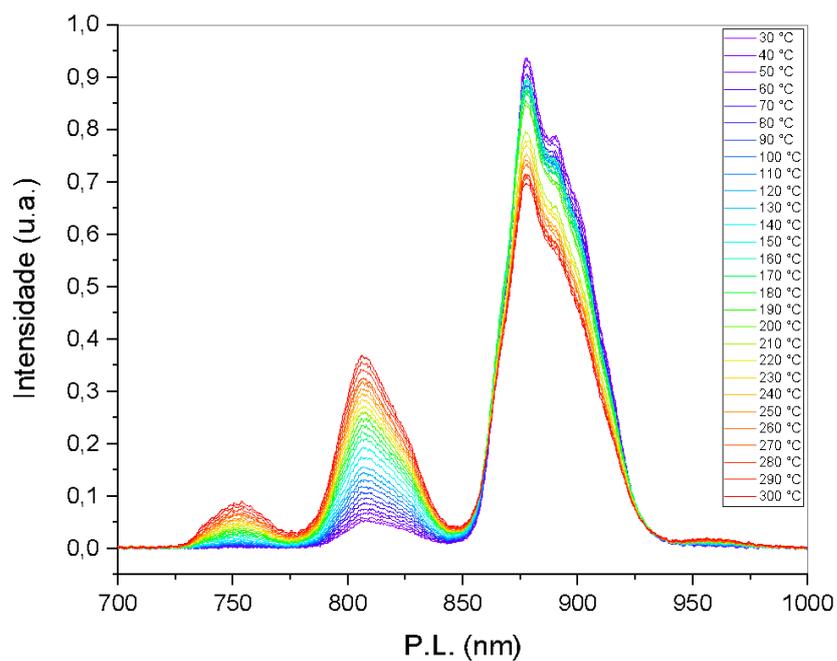
Como o esperado, o comportamento individual dos espectros das amostras, nas Figuras 15 a 18, se mostrou muito semelhante ao primeiro conjunto de amostras com atmosfera controlada, porém com algumas peculiaridades. O pico mais intenso observado em 880 nm, apresentou uma queda de quase 50% da sua intensidade original, indicando que as outras transições mais energéticas, como a do pico 808 nm e do 750 nm, são mais recorrentes e conseqüentemente apresentam uma intensidade maior nessas altas temperaturas.



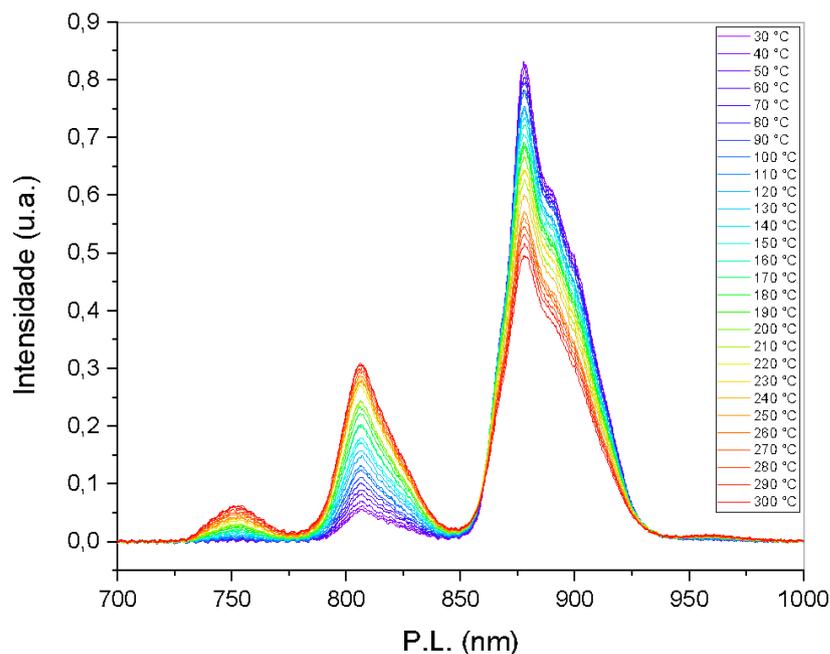
**Fig. 15:** Amostra TBP4Nd-AN e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.



**Fig. 16:** Amostra TBP3Nd-AN e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.

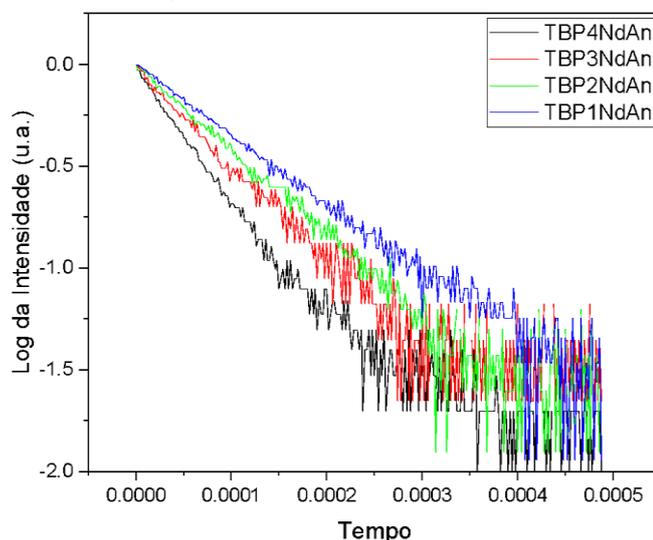


**Fig. 17:** Amostra TBP2Nd-AN e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.



**Fig. 18:** Amostra TBP1Nd-AN e seus espectros de PL conforme o aumento da temperatura do sistema vítreo.

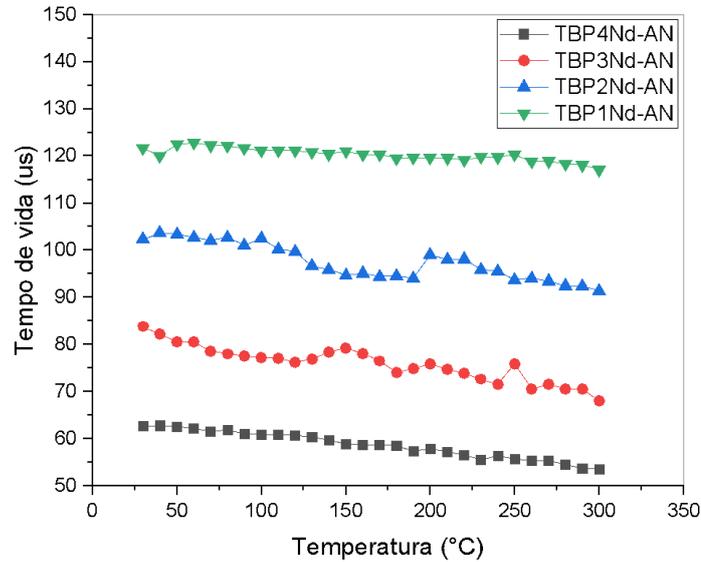
A mesma análise de tempos de decaimento também foi feita para o conjunto de amostras AN, e como esperado, também foi observado um mesmo decaimento único, uma vez que o íon dopante é o mesmo, independente do tratamento. Nesse caso é observado uma quantidade maior de ruído no final do tempo de caimento, o que indica uma quantidade maior de flutuações para esse conjunto de amostras.



**Fig. 19:** Queda da intensidade do tempo de vida (em ms) das amostras de atmosfera normal apresentando uma única reta quando linearizadas.

Na Figura 20 estão apresentados os valores de tempo de vida obtidos para este conjunto de amostras. Quando comparado com os valores obtidos para o conjunto de amostras com atmosfera controlada, nota-se uma ligeira diferença nos valores de tempo de vida. As amostras com atmosfera controlada apresentaram um valor de tempo de vida ligeiramente maior quando comparado nas mesmas concentrações com as amostras em atmosfera normal. Possivelmente, o processo de produção das

amostras com atmosfera normal faz com que os processos de decaimento não radiativos sejam mais favorecidos reduzindo assim o tempo de vida do nível emissor.



**Fig. 20:** Comportamento do tempo de vida de luminescência das amostras AN quando expostas à altas temperaturas.

### 4.3 LIR em função da temperatura das amostras

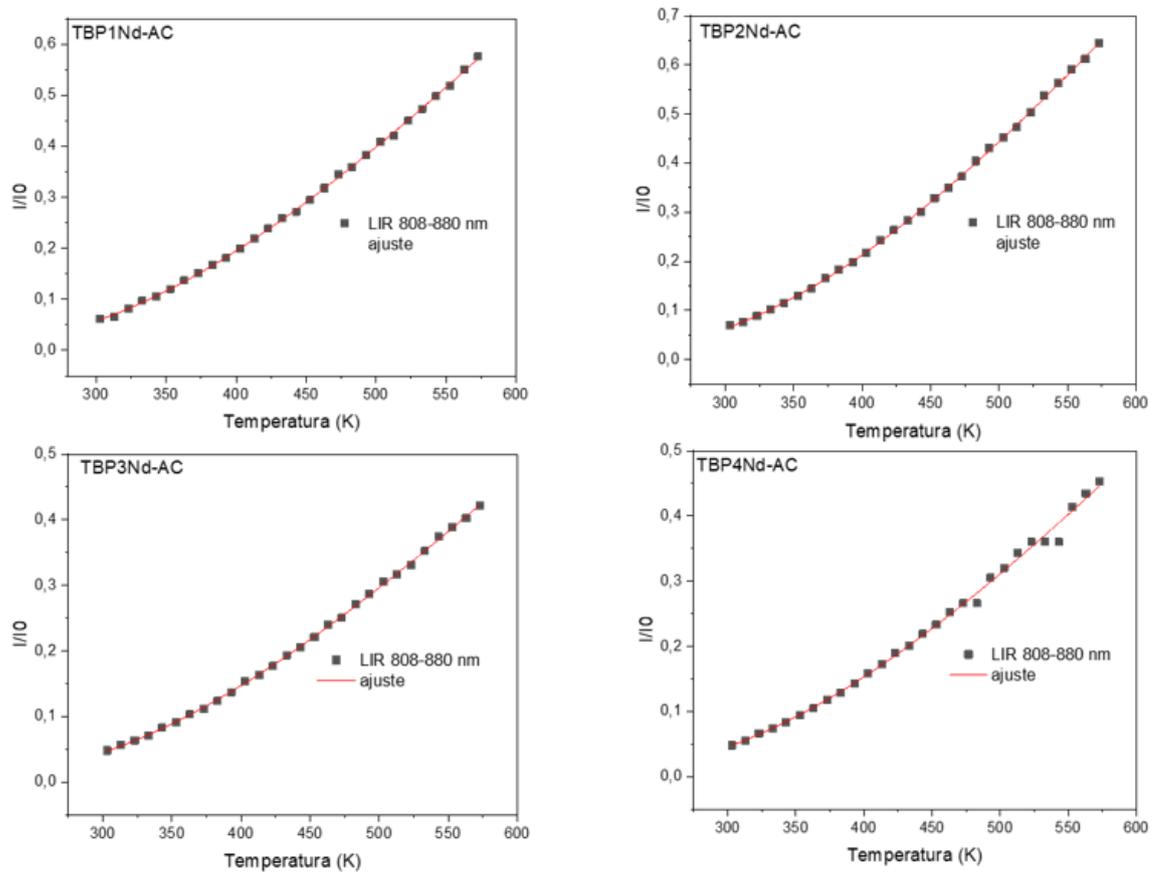
Neste item será apresentado os resultados do estudo da razão de intensidade de luminescência (LIR). O método de LIR permite o monitoramento apenas das mudanças relativas de intensidade, reduzindo as flutuações de outras emissões, potência da fonte de excitação, espalhamento de luz e outros eventos externos. O parâmetro LIR é definido como a mudança relativa na razão de intensidade de duas transições ( $I/I_0$ ) conforme variam com a mudança de temperatura [14] [21].

A razão de populações dos centros ópticos nos níveis energeticamente mais alto e mais baixos é proporcional a distribuição de Boltzmann [22], sendo a equação da LIR expressa pela equação (1):

$$LIR = \frac{I}{I_0} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + y_0 \quad (1)$$

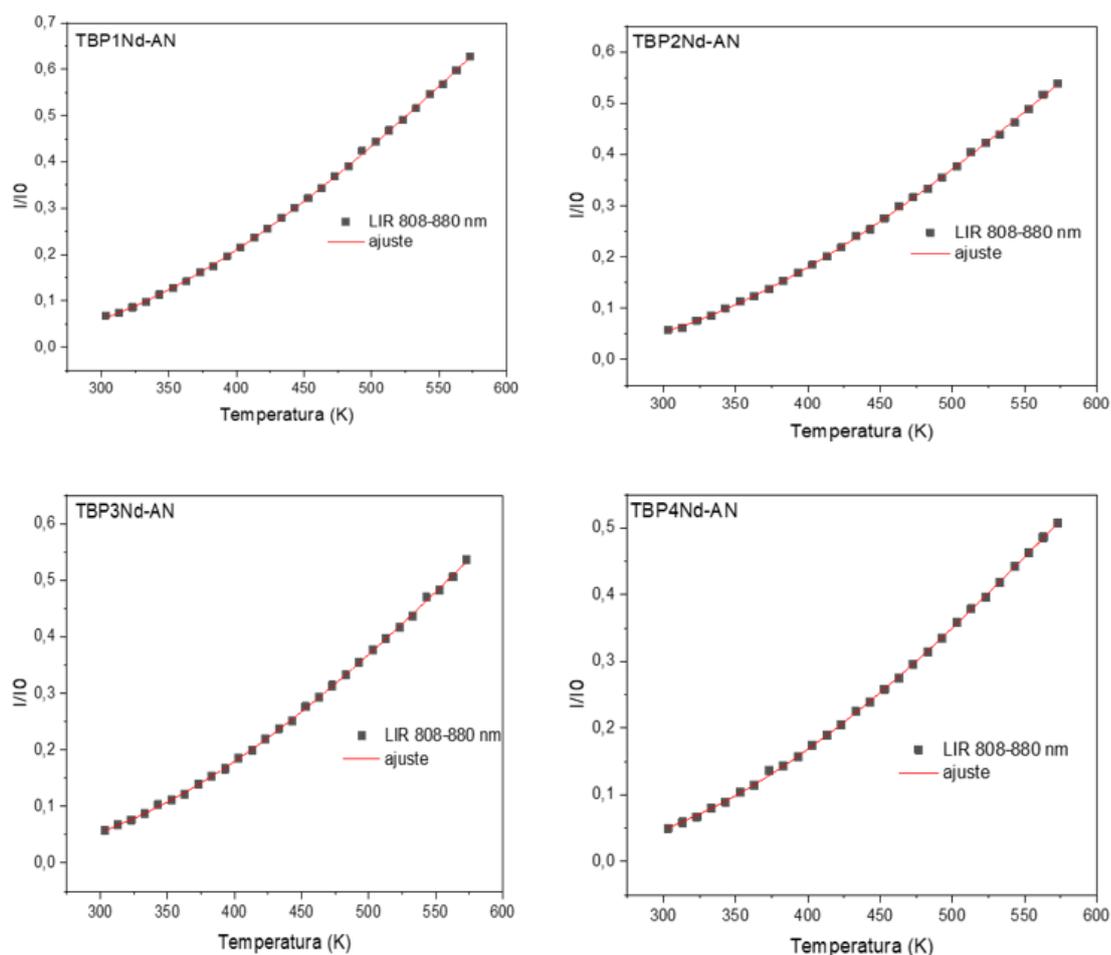
Em que  $I$  e  $I_0$  são as intensidades da luminescência correspondentes às transições observadas que mudam com a temperatura. Os parâmetros  $A$  e  $y_0$  são ajustáveis,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os níveis estudados,  $k_B = 0,695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura absoluta.

Inicialmente para o primeiro conjunto de amostras, em atmosfera controlada, são obtidas as intensidades relativas ( $I/I_0$ ) e seus respectivos ajustes usando a equação (1), para as amostras entre 1 e 4% de  $\text{Nd}^{3+}$  como visto na Figuras 21.



**Fig. 21:** LIR e ajuste das amostras com 1, 2, 3 e 4% de  $\text{Nd}^{3+}$  tratadas à atmosfera controlada.

As intensidades relativas apresentaram o mesmo comportamento, conforme ilustrado na Figura 22. Isso indica que, independentemente da concentração do íon dopante nas amostras, existe uma relação entre os decaimentos para altas temperaturas. Embora os resultados tenham sido mais evidentes para a razão entre 808 nm e 880 nm, também é possível observar que, para a razão entre 750 nm e 880 nm, de forma discreta, o comportamento da intensidade relativa também se manteve o mesmo em todas as concentrações.



**Fig. 22:** LIR e ajuste das amostras com 1, 2, 3 e 4% de  $\text{Nd}^{3+}$  tratadas à atmosfera normal.

As amostras em atmosfera normal, de forma semelhante às amostras com atmosfera controlada, exibem um comportamento de LIR bem definido tanto para a razão entre 808 nm e 880 nm quanto para razão entre 750 nm e 880 nm, conforme ilustrado na Figura 22. O crescimento consistente das razões com o aumento da temperatura reforça a viabilidade do uso desse dispositivo como um termômetro óptico dentro da faixa estudada. É importante ressaltar que todos esses decaimentos têm origem no mesmo subnível, o que contribui para a manifestação de uma LIR claramente definida.

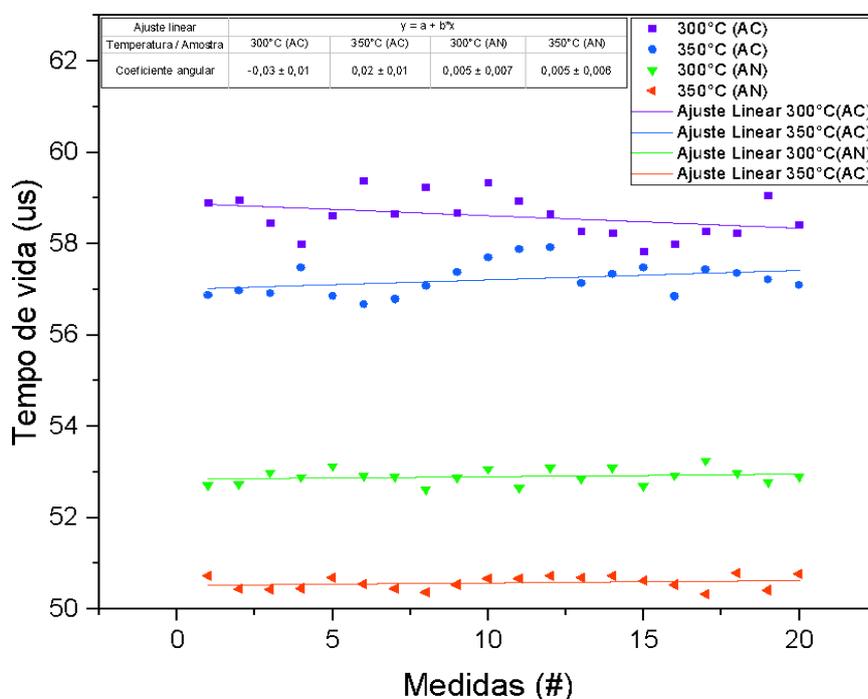
Finalmente, utilizando a Equação (1), foram determinados os parâmetros  $\Delta E$  e  $A$ . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1 e são consistentes com os valores encontrados na literatura [7].

Tabela 1: parâmetros  $\Delta E$  e A obtidos a partir da equação(1) para cada amostra em estudo.

Amostra (TBPx%Nd <sup>3+</sup> AN/AC)	$\Delta E$ (eV)	A
4 AC	971 ± 50	5,15 ± 0,57
3 AC	965 ± 15	4,79 ± 0,16
2 AC	1019 ± 13	8,33 ± 0,24
1 AC	975 ± 15	6,68 ± 0,22
4 AN	1002 ± 11	6,33 ± 0,16
3 AN	1010 ± 14	6,69 ± 0,21
2 AN	999 ± 13	6,62 ± 0,19
1 AN	987 ± 11	7,53 ± 0,19

#### 4.4 Repetibilidade dos resultados usando tempo de vida

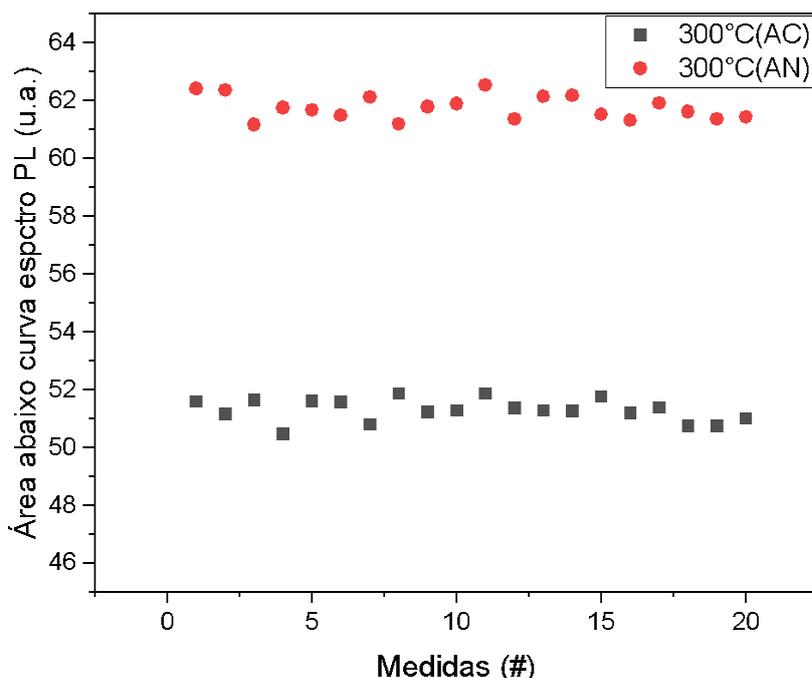
Por fim, para avaliar a repetibilidade dos resultados obtidos, foram realizadas várias medições a fim de verificar o desvio em relação a um valor médio esperado. Inicialmente, analisamos os valores para o tempo de vida, conforme ilustrado na Figura 23.



**Fig. 23:** Repetibilidade das medidas a duas temperaturas diferentes para os dois conjuntos de amostras dopadas com 4% de Nd<sup>3+</sup>, juntamente com as regressões lineares para cada grupo de dados.

Ao observar a dispersão das medições do tempo de vida, pode-se notar que todas elas apresentam um coeficiente angular muito próximo de zero, indicando um comportamento praticamente constante. No entanto, é possível observar que as medições se tornam mais estáveis em temperaturas mais altas. Além disso, é razoável considerar que as amostras selecionadas (representando seus respectivos conjuntos AN ou AC) apresentam um tempo de vida com baixa variação em relação à média. Parte da dispersão nas medições pode ser atribuída ao próprio detector utilizado, que possui um erro instrumental de 5  $\mu$ s. Embora esse erro não tenha sido mostrado graficamente, ele contribui para as medidas consideradas nessa análise.

No caso da fotoluminescência (PL), utilizou-se o método de quantificar a área sob a curva dos espectros de interesse, medidos no intervalo de 700 nm a 1000 nm, conforme mostrado na Figura 24. Como essa medida é baseada em unidades arbitrárias e difere do tempo de vida, que possui um valor imediato em segundos, e que possui uma forte dependência da potência do laser de excitação, foram selecionadas apenas uma temperatura e duas amostras (TBP4Nd-AN e TBP4Nd-AC) para verificar a repetibilidade dos resultados. Podemos observar que os pontos da PL apresentaram valores praticamente constantes ao longo das diferentes medições.



**Fig. 24:** Repetibilidade das medidas a uma única temperatura para os dois conjuntos de amostras dopadas com 4% de Nd<sup>3+</sup>.

## 5. Considerações Finais

Este estudo conclui que a matriz vítrea TBP dopada com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  demonstrou ser um excelente hospedeiro, independentemente da atmosfera utilizada no processo de síntese das amostras. Isso se deve à linearidade observada entre a temperatura e o sinal emitido pelo íon  $\text{Nd}^{3+}$ . Além disso, os resultados obtidos foram altamente repetíveis em diferentes medições, evidenciando a estabilidade do sistema ao longo do tempo. A durabilidade térmica dos vidros também foi comprovada, tornando-os adequados para aplicações em dispositivos de termometria óptica. Os resultados obtidos neste estudo foram consistentes com as referências utilizadas, confirmando a eficácia do comportamento do LIR (*Luminescence Intensity Ratio*) para todas as amostras analisadas. Isso indica que é possível correlacionar diretamente a intensidade dos picos de emissão com a temperatura do sistema, proporcionando um método confiável de medição da temperatura óptica, e dando bons indícios do seu uso para biomarcadores, considerando a estabilidade e constância dos resultados.

## Referências

- [1] SILVA FILHO, José Carlos et al. Estudo do comportamento atérmico no sistema vítreo fosfato PANK em função da razão  $K_2O/Al_2O_3$ . 2021.
- [2] MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v. 28, p. 111-117, 2005.
- [3] SEMWAL, Kireet; BHATT, S. C. 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.
- [4] FARES, Hssen et al. Radiative parameters of  $Nd^{3+}$ -doped titanium and tungsten modified tellurite glasses for 1.06  $\mu m$  laser materials. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 147, p. 224-232, 2014.
- [5] LIN, Aoxiang et al. Solid-core tellurite glass fiber for infrared and nonlinear applications. *Optics express*, v. 17, n. 19, p. 16716-16721, 2009.
- [6] MELO, Renata dos Santos et al. Estudo da matriz vítrea fluoroborotelureto dopada com íons  $Nd^{3+}$  para uso como termômetro óptico próximo ao infravermelho. 2022
- [7] P. A. Tipler e R. A. Liewellyn, *Física Moderna*, 3a. edição (LTC, Rio de Janeiro, 2001)
- [8] R. Eisberg e R. Resnick, *Física Quântica*, 8a. edição, Editora Campus.
- [9] GSCHNEIDNER, Karl A.; BUNZLI, Jean-Claude G.; PECHARSKY, Vitalij K. (Ed.). Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Elsevier, 2005.
- [10] LAVINSKY, Rob. Monazita. Wikipedia.org. Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Monazita#/media/Ficheiro:Monazite-\(Ce\)-164025.jpg](https://pt.wikipedia.org/wiki/Monazita#/media/Ficheiro:Monazite-(Ce)-164025.jpg)>. Acesso em: 7 abr. 2023.
- [11] LUIZ, Fabricio. Maxwell. Puc-rio.br. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=15676@1>>. Acesso em: 6 abr. 2023.
- [12] GALLEANI, Gustavo et al. Rare-earth doped fluoride phosphate glasses: structural foundations of their luminescence properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 32, p. 21612-21624, 2017.
- [13] Ramos-Lara, F & Lira, Alicia & Ramirez, Mariola & Flores, Marcial & Arroyo, R & Caldiño, U.. (2006). Optical spectroscopy of  $Nd^{3+}$  ions in poly (acrylic acid). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 18. 7951. 10.1088/0953-8984/18/34/008.
- [14] 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.
- [15] RAMOS-LARA, F. et al. Optical spectroscopy of  $Nd^{3+}$  ions in poly (acrylic acid). *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 34, p. 7951, 2006.
- [16] Thorlabs. 2023. Espectrômetro: CCD Compacto. Retirado de: <https://www.thorlabs.com/drawings/a11b7d7e6f125721-7CFA9250-EC82-26F3-BAF99FA5573C7A63/CCS200-Manual.pdf>
- [17] Thorlabs. 2023. FEL700: Longpass filter. Retirado de <https://www.thorlabs.com/catalogpages/obsolete/2022/FEL0700.pdf>

## Referências

- [18] MESSIAS, D. N. et al. Temperature-dependence on the lifetime of Nd<sup>3+</sup>-doped phosphate glass. *Journal of Luminescence*, v. 219, p. 116901, 2020.
- [19] Thorlabs. 2023. DET10A2: Detector de Si de alta velocidade para 200-1100nm. Retirado de <https://www.thorlabs.com/drawings/a11b7d7e6f125721-7CFA9250-EC82-26F3-BAF99FA5573C7A63/DET10A2-Manual.pdf>.
- [20] ANDRADE, A. A. et al. Luminescence quantum efficiency investigation of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by thermal lens spectrometry. *Journal of non-crystalline solids*, v. 352, n. 32-35, p. 3624-3627, 2006.
- [21] BALABHADRA, Sangeetha et al. Upconverting nanoparticles working as primary thermometers in different media. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 25, p. 13962-13968, 2017.
- [22] ĆIRIĆ, Aleksandar; GAVRILOVIĆ, Tamara; DRAMIĆANIN, Miroslav D. Luminescence intensity ratio thermometry with Er<sup>3+</sup>: performance overview. *Crystals*, v. 11, n. 2, p. 189, 2021.

Anexos

## 1. Anexos

## **1. Anexo A - Produções Científicas**

1. ALVES, ASBZ. Estudo das propriedades termométricas do sistema vítreo telureto ( $\text{TeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}_2$ ) dopado com  $\text{Nd}^{3+}$ . Anais II Simpósio de Física Aplicada à Medicina da Universidade Federal de Uberlândia, 2022. v. 2. (Menção Honrosa)