



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA

ALAN DE OLIVEIRA COUTINHO

**Termometria óptica em vidros fosfatos dopados com
 Sm^{3+} e Ho^{3+} : transferência de energia e modelo LIR de
múltiplos processos**

Uberlândia-MG

2026

ALAN DE OLIVEIRA COUTINHO

Termometria óptica em vidros fosfatos dopados com Sm^{3+} e Ho^{3+} : transferência de energia e modelo LIR de múltiplos processos

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

Orientador:

Prof. Dr. Gustavo Foresto Brito de Almeida

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Física - INFIS

Uberlândia-MG

2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

-
- C871t
2026
- Coutinho, Alan de Oliveira, 1991-
Termometria óptica em vidros fosfatos dopados com Sm^{3+} e Ho^{3+}
[recurso eletrônico] : transferência de energia e modelo LIR de múltiplos
processos / Alan de Oliveira Coutinho. -- 2026.
- Orientador: Gustavo Foresto Brito Almeida.
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.11015>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.
1. Física. I. Almeida, Gustavo Foresto Brito, 1988-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em
Física. III. Título.

CDU: 53



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	27 de julho de 2026	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:55
Matrícula do Discente:	12422FIS001				
Nome do Discente:	Alan de Oliveira Coutinho				
Título do Trabalho:	<i>Caracterização termo-óptica da matriz PANK dopada com íons terras-raras Sm³⁺ e Ho³⁺</i>				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Óptica e Fotônica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Investigação termo-óptica de materiais para microdispositivos fotônicos (APQ-03480-25)				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU, José Carlos da Silva Filho - IFNMG e Gustavo Foresto Brito de Almeida - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Gustavo Foresto Brito de Almeida, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do 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):

Aprovado

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 28/07/2026, às 07:56, 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 **JOSE CARLOS DA SILVA FILHO, Usuário Externo**, em 28/07/2026, às 10:42, 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 28/07/2026, às 12:04, 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 **7527919** e o código CRC **247ADF2C**.

Referência: Processo nº 23117.050559/2026-16

SEI nº 7527919

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me criado para alcançar o pleno conhecimento da Verdade, sem a qual o universo não pode subsistir. Esta é, certamente, a glória que mais almejo em minha vida.

À Virgem Santíssima, Maria, Mãe de Deus, porque é também Mãe da Igreja e minha Mãe. À mulher coroada de Sol, com a Lua sob seus pés, cuja beleza perpétua, doçura e amor me ensinam, todos os dias, a contemplar as estrelas do céu.

Ao meu santo Anjo da Guarda, a quem me confiou a piedade divina. Porque sempre me guarda, me governa e me ilumina.

À minha família, em especial à minha esposa, Yasmin, pelo incondicional apoio; e aos nossos filhos, Alice, Henrique e Maria Teresa. Como afirmou C. S. Lewis: “As crianças não são uma distração do nosso trabalho principal. Elas são o trabalho principal”. Nossa família superou inúmeras dificuldades ao longo da minha trajetória acadêmica, e cada uma delas contribuiu para o meu crescimento pessoal, para o fortalecimento do meu caráter e para a compreensão do que realmente possui valor nesta vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gustavo Foresto Brito de Almeida, por me acolher como aluno e acreditar no meu potencial, mesmo diante dos desafios de uma jornada múltipla, conciliando os papéis de estudante, trabalhador, pai e chefe de família. Sou grato pelas conversas, pelos valiosos ensinamentos, pela ética profissional, pela sinceridade e por ter aceitado o desafio de realizarmos este trabalho.

Aos professores Acácio e José Carlos, por aceitarem o convite para compor a banca examinadora e pelas sugestões que enriqueceram o trabalho.

Ao técnico Guilherme, da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM), pela realização das medidas de espectroscopia Raman e pela disposição em auxiliar no desenvolvimento desta pesquisa.

Por fim, agradeço aos amigos que fiz durante o mestrado: aos colegas do LLOA,

especialmente ao Giovanni, pela troca de conhecimentos, estudos em grupo e companheirismo; e aos colegas do grupo GPOTM — Nilmar, Jorge e Luís pelo auxílio, solicitude e ensinamentos sobre as técnicas experimentais. Compartilhamos momentos de aprendizado, desafios e conquistas que tornaram esta caminhada mais leve e significativa. Desejo a todos pleno sucesso, tanto na vida profissional quanto na vida pessoal.

*“O louco não é o homem que perdeu a
razão, mas o homem que perdeu tudo,
exceto a razão.” G.K. Chesterton*

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades espectroscópicas e termo-ópticas de vidros fosfatos do sistema PAN10K ($40P_2O_5 - 15Al_2O_3 - 35Na_2O - 10K_2O$) dopados com íons Sm^{3+} e co-dopados com Ho^{3+} , com ênfase na compreensão dos mecanismos de transferência de energia e sua aplicação em termometria óptica. As amostras foram obtidas pelo método de fusão e caracterizadas por espectroscopia de absorção óptica, fotoluminescência e tempo de vida em função da temperatura e por espectroscopia Raman. Os espectros de absorção evidenciaram a incorporação eficiente dos íons terras-rara na matriz vítrea, enquanto os espectros Raman permitiram correlacionar a estrutura da rede fosfato com os processos ópticos observados. A análise das emissões do Sm^{3+} revelou a influência da concentração de dopantes sobre os fenômenos de *quenching* por concentração e sobre a dinâmica dos processos radiativos e não radiativos. Nas amostras dopadas com Sm^{3+} e co-dopadas com Ho^{3+} , observou-se que o íon Ho^{3+} atua como modulador da estrutura de níveis eletrônicos do Sm^{3+} , favorecendo mecanismos de transferência de energia e alterando a resposta térmica do sistema. A dependência da intensidade luminescente com a temperatura foi descrita pelo modelo de Arrhenius modificado, envolvendo múltiplos processos ativados termicamente, permitindo a obtenção de energias de ativação associadas aos mecanismos de desativação não radiativa e ativação radiativa. Com base nesses resultados, foi desenvolvido um modelo multiprocessos de termometria óptica fundamentado na razão entre intensidades luminescentes (LIR), capaz de descrever adequadamente a resposta térmica das amostras em diferentes condições de dopagem. A amostra contendo 0.5% de Sm^{3+} e 3% de Ho^{3+} apresentou a maior sensibilidade relativa, atingindo $1.90\%K^{-1}$ em 300 K. Os resultados obtidos evidenciam que a resposta termométrica de sistemas co-dopados não pode ser descrita exclusivamente pelo modelo simplificado de populações térmicas acopladas, uma vez que os processos de transferência de energia e relaxação não radiativa podem desempenhar papel relevante na dinâmica populacional

dos níveis emissores. Dessa forma, este trabalho contribui para uma compreensão mais abrangente dos mecanismos físicos envolvidos na termometria óptica baseada em luminescência.

Palavras-chave: termometria óptica; vidros fosfatos; Sm^{3+} ; Ho^{3+} ; transferência de energia; Arrhenius modificado, *quenching* térmico, LIR.

Abstract

This study investigated the spectroscopic and thermo-optical properties of phosphate glasses belonging to the PAN10K system ($40P_2O_5 - 15Al_2O_3 - 35Na_2O - 10K_2O$), doped with Sm^{3+} ions and co-doped with Ho^{3+} , with a focus on understanding energy transfer mechanisms and their application in optical thermometry. The samples were prepared via the melt-quenching method and characterized using optical absorption spectroscopy, photoluminescence (including temperature-dependent lifetime measurements), and Raman spectroscopy. Absorption spectra demonstrated the efficient incorporation of rare-earth ions into the glass matrix, while Raman spectra allowed for correlating the phosphate network structure with the observed optical processes. Analysis of Sm^{3+} emissions revealed the influence of dopant concentration on concentration quenching phenomena and on the dynamics of radiative and non-radiative processes. In samples doped with Sm^{3+} and co-doped with Ho^{3+} , the Ho^{3+} ion was observed to modulate the Sm^{3+} electronic energy level structure, thereby facilitating energy transfer mechanisms and altering the system's thermal response. The temperature dependence of luminescence intensity was described using a modified Arrhenius model involving multiple thermally activated processes, enabling the determination of activation energies associated with non-radiative deactivation and radiative activation mechanisms. Based on these results, a multi-process optical thermometry model—grounded in the luminescence intensity ratio (LIR)—was developed; this model is capable of accurately describing the thermal response of the samples under various doping conditions. The sample containing 0.5% Sm^{3+} and 3% Ho^{3+} exhibited the highest relative sensitivity, reaching $1.90\% K^{-1}$ at 300 K. The results demonstrate that the thermometric response of co-doped systems cannot be described exclusively by the simplified model of coupled thermal populations, since energy transfer and non-radiative relaxation processes can play a significant role in the population dynamics of the emitting levels. Thus, this work contributes to a more comprehensive understanding of the physical

mechanisms involved in luminescence-based optical thermometry.

Keywords: optical thermometry; phosphate glasses; Sm^{3+} ; Ho^{3+} ; energy transfer; modified Arrhenius; thermal *quenching*; LIR.

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática de um termômetro óptico. <i>Fonte:</i> elaborada pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).	2
2.1	Representação esquemática de um íon terra-rara. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).	7
2.2	Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia devido a ação do campo cristalino. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).	8
2.3	Representação do fenômeno de absorção óptica. (a) Ilustração da absorção óptica. (b) Esquematização do processo físico de transição eletrônica entre níveis de energia quantizados. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).	11
2.4	Diagrama de níveis de energia Sm^{3+} . <i>Fonte:</i> adaptado de [28]	12
2.5	Diagrama dos níveis de energia do íon Ho^{3+} . <i>Fonte:</i> retirado de [28]	13
2.6	Ilustração esquemática do processo de PL. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).	15
2.7	Espectro de emissão do íon terra-rara Sm^{3+} em matrizes vítreas. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	16
2.8	Esquematização dos possíveis processos de decaimento não radiativo termicamente ativados. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).	16
2.9	Representação esquematizada da excitação eletrônica mediada por portadores desarmadilhados. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).	21

2.10	Representação esquemática dos principais processos envolvidos na espectroscopia Raman. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).	24
2.11	Exemplificação do fenômeno de deslocamento e deformação de banda produzido pela incorporação de íons aceitadores na matriz vítrea. Tanto o <i>redshift</i> (figura (a)) quanto o <i>blueshift</i> (figura (b)) podem ocorrer dependendo de qual componente é preferencialmente suprimida. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).	29
4.1	Espectros de absorção óptica para amostras PAN10K + Sm ³⁺ . <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	34
4.2	Espectros de absorção das amostras dopadas apenas com Ho ³⁺ . <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	36
4.3	Espectros de absorção das amostras co-dopadas. (a): amostras com concentração de Ho ³⁺ fixa em 1% e concentração de Sm ³⁺ variando de 0.5 a 5%. (b) amostras com concentração de Sm ³⁺ fixa em 0.5% e concentração de Ho ³⁺ variando de 0.5% a 5%. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	38
4.4	Espectro de fotoluminescência de amostras dopadas com Sm ³⁺ , análise em função da concentração de dopagem a temperatura ambiente. (a): espectros normalizados pelo valor máximo global para verificar a variação de intensidade com a mudança de concentração. <i>Inset:</i> representa a supressão da intensidade de luminescência do pico centrado em 650 nm em função da concentração. (b): espectros normalizados pelo valor máximo de cada curva, evidenciando a manutenção do formato do espectro para cada concentração. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	40
4.5	Áreas integradas das bandas de emissão do Sm ³⁺ em diferentes regiões espectrais em função da concentração de dopagem, evidenciando a redução progressiva da intensidade luminescente devido ao fenômeno de <i>quenching</i> por concentração. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	42
4.6	Espectros de luminescência em função da temperatura para amostras dopadas somente com Sm para várias concentrações: (a) [Sm] = 0.5%, (b) [Sm] = 1%, (c) [Sm] = 2%, (d) [Sm] = 3%, (e) [Sm] = 4%, (f) [Sm] = 5%. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	43

4.7	Espectros de emissão fotoluminescente das amostras co-dopadas com Sm^{3+} e Ho^{3+} , mantendo-se fixa a concentração de Ho^{3+} em 1% e variando a concentração de Sm^{3+} sob excitação em 405 nm. (a) espectros normalizados pelo valor máximo global. (b) espectros sobrepostos devido à normalização individual de cada curva. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	44
4.8	Espectros de emissão fotoluminescente das amostras co-dopadas mantendo-se fixa a concentração de Sm^{3+} em 0,5% e variando a concentração de Ho^{3+} sob excitação em 405 nm. <i>Inset:</i> variação da intensidade de luminescência do pico em 650 nm em função da concentração de Ho. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	45
4.9	Sobreposição espectral entre as bandas de emissão do Sm^{3+} (linha azul) e absorção do Ho^{3+} (linha vermelha). <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026). . .	46
4.10	Espectros de luminescência em função da temperatura para amostras co-dopadas, Ho^{3+} fixo em 1%. As figuras de (a) a (f) representam as variações na concentração de Sm^{3+} , sendo (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% e (f) 5%. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	46
4.11	Espectros de luminescência em função da temperatura para amostras co-dopadas, Sm^{3+} fixo em 0,5%. As figuras de (a) a (f) representam as variações na concentração de Ho^{3+} , sendo (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% e (f) 5%. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	47
4.12	Área integrada de cada banda de luminescência para todas as concentrações de Ho^{3+} . Sm^{3+} fixo em 0,5%. (a) banda de 565 nm, (b) banda em 600 nm, (c) banda centrada em 650 nm, (d) banda de 700 nm. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	48
4.13	Área integrada de cada banda de luminescência para todas as concentrações de Sm^{3+} . Ho^{3+} fixo em 1%. (a) banda de 565 nm, (b) banda em 600 nm, (c) banda centrada em 650 nm, (d) banda de 700 nm. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	49

- 4.14 Evolução do espectro de luminescência em função da temperatura. Banda do Sm^{3+} em 650 nm apresenta deslocamento espectral pronunciado pelo aumento da concentração de Ho^{3+} , evoluindo de acordo com a concentração deste último. De (a) a (f), concentração de Sm^{3+} mantida fixa em 0.5%, e concentração de Ho^{3+} variando. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026). 51
- 4.15 Curvas ajustadas pelo modelo de Arrhenius de dois processos, com duas energias de ativação para as áreas normalizadas dos espectros em 650 nm da séries de amostras codopadas em que a concentração de Sm^{3+} é fixa em 0.5% e a concentração de Ho^{3+} varia de (a) 0.5% até (f) 5%. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026). 52
- 4.16 Curvas ajustadas pelo modelo de Arrhenius de dois processos, com duas energias de ativação para as áreas normalizadas dos espectros em 650 nm das duas séries de amostras codopadas em que a concentração de Ho^{3+} se mantem fixa em 1% e a concentração de Sm^{3+} varia de (a) 0.5% a 5%. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026). 52
- 4.17 Evolução do tempo de vida com o aumento de temperatura para as amostras co-dopadas e amostras com Sm^{3+} puro. (a) amostras com Sm^{3+} fixo em 0.5% e Ho^{3+} variando, (b) amostras com Ho^{3+} fixo em 1% e Sm^{3+} variando, (c) amostras com variação apenas da concentração de Sm^{3+} . *Fonte:* elaborado pelo autor (2026). 57
- 4.18 Comparação do tempo de vida de luminescência em função da concentração de dopantes para todos os tipos de amostras. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026). 58
- 4.19 Taxa de decaimento não radiativo W_{NR} em função da temperatura para cada série de amostras. (a) amostras possuindo apenas Sm^{3+} como dopante, (b) $\text{Sm}^{3+}=0.5\%$ e Ho^{3+} varia, (c) concentração de Ho^{3+} fixa em 1% e concentração de Sm^{3+} variando. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026). . . . 61
- 4.20 Taxa de decaimento não radiativo W_{NR} em 300K. (a) concentração de Ho^{3+} fixa em 1% e concentração de Sm variando, (b) $\text{Sm}^{3+}=0.5\%$ e Ho^{3+} varia, (c) amostras possuindo apenas Sm^{3+} como dopante. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026). 63

4.21	Eficiência quântica de luminescência em função da temperatura. (a) amostras dopadas apenas com Sm^{3+} , (b) somente Ho^{3+} varia, Sm^{3+} permanece fixo em 0.5%, (c) Somente Sm^{3+} varia, Ho^{3+} permanece fixo em 1%. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	64
4.22	Eficiência quântica de luminescência em função da concentração de dopantes a 300K. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	65
4.23	Espectros Raman para as amostras (a) PAN10K pura, (b) dopada com 5% de Ho^{3+} e co-dopada com 0.5% de Sm^{3+} e 5% de Ho^{3+} e (c) dopada com 5% de Sm^{3+} <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	67
4.24	Principais modos vibracionais da amostra PAN10K. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).	68
4.25	Espectro de luminescência normalizado da amostra Sm fixo em 0,5% e Ho 5%.	70
4.26	Deconvolução da banda de 650nm em 3 gaussianas. O ajuste tem alta qualidade e visivelmente descreve a banda estudada. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	71
4.27	Ajuste dos dados experimentais de área de intensidade integrada com o modelo LIR (distribuição de Boltzmann).	72
4.28	Sensitividade relativa em função da temperatura para a amostra $[\text{Sm}=0,5\%]$ + $[\text{Ho}=5\%]$. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	73
4.29	Ajuste linear da temperatura calculada em função da temperatura medida. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	74
4.30	Curva de incerteza na temperatura calculada.	75
4.31	Ajuste da LIR usando 2 exponenciais. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	77
4.32	Sensitividade relativa em função da temperatura, utilizando o modelo proposto. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	79
4.33	Ajuste linear e temperatura calculada em comparação com a temperatura real. <i>Fonte:</i> elaborado pelo autor (2026).	80
4.34	Curva de incerteza na temperatura calculada utilizando-se a LIR com 2 exponenciais.	81

- 4.35 Resultados da análise de termometria óptica para a amostra PAN10K05Sm05Ho.
 Modelo de uma exponencial. (a) ajuste da LIR, (b) sensibilidade relativa
 em função da temperatura, (c) ajuste linear da temperatura medida em
 função da temperatura calculada, (d) incerteza na temperatura. 82
- 4.36 Resultados da análise de termometria óptica para a amostra PAN10K05Sm05Ho.
 Modelo de duas exponenciais. (a) ajuste da LIR, (b) sensibilidade relativa
 em função da temperatura, (c) ajuste linear da temperatura medida em
 função da temperatura calculada, (d) incerteza na temperatura. 83
- 4.37 Resultados da análise de termometria óptica para a amostra PAN10K05Sm3Ho.
 Modelo de uma exponencial. (a) ajuste da LIR, (b) sensibilidade relativa
 em função da temperatura, (c) ajuste linear da temperatura medida em
 função da temperatura calculada, (d) incerteza na temperatura. 86
- 4.38 Resultados da análise de termometria óptica para a amostra PAN10K05Sm3Ho.
 Modelo de duas exponenciais. (a) ajuste da LIR, (b) sensibilidade relativa
 em função da temperatura, (c) ajuste linear da temperatura medida em
 função da temperatura calculada, (d) incerteza na temperatura. 87

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iv
Abstract	vi
Lista de Figuras	viii
1 Introdução	1
1.1 Contexto e justificativa	3
1.2 Objetivos	4
2 Fundamentos teóricos	5
2.1 Vidros fosfatos e a matriz PANK	5
2.2 Transições eletrônicas nos íons terras-rara	6
2.2.1 Efeito Stark e subníveis de campo cristalino	8
2.2.2 O íon trivalente Sm^{3+}	9
2.2.3 O íon trivalente Ho^{3+}	9
2.2.4 Absorção óptica	10
2.2.5 Espectros de absorção do Sm^{3+} e Ho^{3+} na matriz PAN10K	11
2.3 Fundamentos da luminescência e processos termicamente ativados	14
2.3.1 Fotoluminescência (PL)	14
2.3.2 <i>Quenching</i> térmico e modelo de Arrhenius	17
2.3.3 <i>Anti-quenching</i> térmico	19
2.3.4 Tempo de vida de luminescência	21
2.4 Espectroscopia Raman	23
2.5 Método LIR e distribuição de Boltzmann	25

2.5.1	O ΔE e sua interpretação física	26
2.5.2	O problema da divergência entre ΔE_{ajuste} e ΔE_{real}	27
2.5.3	Modulação da emissão por transferência de energia	29
3	Materiais e métodos	30
3.1	Síntese das amostras	30
3.2	Técnicas de caracterização	31
3.2.1	Espectroscopia de absorção óptica	31
3.2.2	Espectroscopia Raman	31
3.2.3	Fotoluminescência em função da temperatura	31
3.2.4	Medidas de tempo de vida de luminescência	32
4	Resultados e discussões	33
4.1	Espectroscopia de absorção óptica	33
4.2	Fotoluminescência	39
4.2.1	Análise do <i>quenching</i> térmico da banda de emissão em 650 nm	51
4.3	Tempo de vida, W_{NR} e $\eta(T)$	56
4.3.1	Tempo de vida (τ)	56
4.3.2	Taxa de decaimento não-radiativo (W_{NR})	59
4.3.3	Eficiência quântica de luminescência ($\eta(T)$)	63
4.4	Espectroscopia Raman	66
4.5	Termometria óptica	69
5	Conclusões e perspectivas	91

Capítulo 1

Introdução

A medição precisa de temperatura é uma necessidade fundamental em praticamente todos os domínios da ciência e da tecnologia. Em aplicações convencionais, termômetros de contato, como termopares e termistores, cumprem esse papel com eficiência. Entretanto, um número crescente de situações tecnologicamente relevantes exige medição de temperatura em condições em que o contato físico direto é impossível, indesejável ou insuficiente: componentes eletrônicos em operação sujeitos a campos eletromagnéticos intensos, ambientes biologicamente ativos como células vivas e tecidos, superfícies em movimento, ambientes corrosivos ou de difícil acesso, e sistemas em escala nanométrica onde a presença de um sensor convencional perturbaria o próprio sistema a ser medido [1, 2].

Nesse contexto, a termometria óptica emerge como alternativa de particular interesse. Ao se explorar a dependência com a temperatura das propriedades de emissão de materiais luminescentes, torna-se possível medir temperatura sem qualquer contato com o sistema e com alta resolução espacial [3, 4]. A termometria óptica é uma técnica não invasiva, que permite a medição de temperatura em escalas de tempo muito curtas, e que pode ser implementada em sistemas miniaturizados e integrados. A Figura 1.1 ilustra o princípio de funcionamento de um termômetro óptico, onde a emissão de um material luminescente é coletada e analisada para inferir a temperatura do ambiente ou do objeto em estudo.

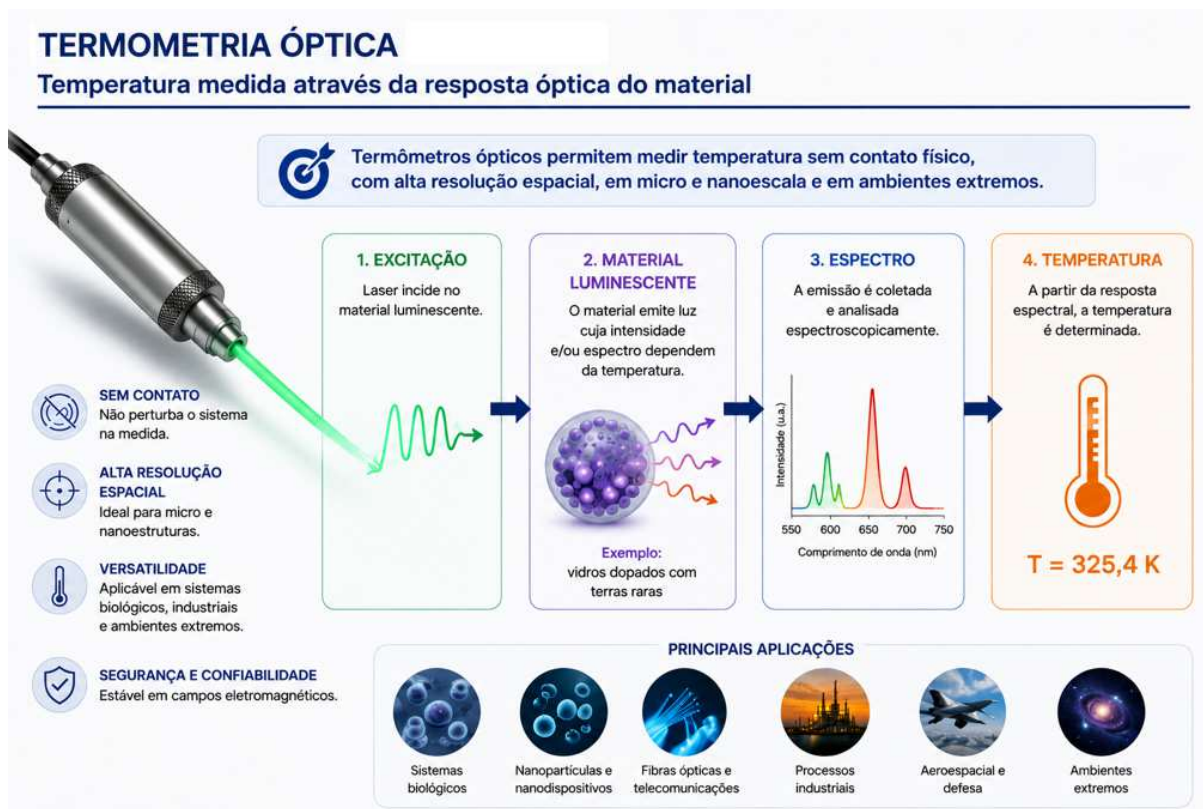


Figura 1.1: Representação esquemática de um termômetro óptico. *Fonte:* elaborada pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).

Os materiais vítreos dopados com íons terras-rara são estudados para esta finalidade. Resultados experimentais têm demonstrado que essa classe de materiais apresenta excelente potencial para aplicações em sensores, incluindo medição de temperatura, combinando estabilidade química e térmica, facilidade de processamento e fabricação, versatilidade composicional para ajuste das propriedades ópticas, e capacidade de incorporar simultaneamente múltiplos dopantes [5, 6]. Estas características tornam os vidros dopados com terras-rara materiais privilegiados para o desenvolvimento de sensores ópticos de temperatura com desempenho competitivo.

O método mais amplamente utilizado em termometria óptica com terras-rara é a razão das intensidades de luminescência (LIR), baseado na dependência térmica das intensidades de emissão de dois níveis de energia termicamente acoplados [7, 8]. Este método reside em uma razão entre duas intensidades coletadas no mesmo espectro, onde flutuações de potência do laser, variações de alinhamento óptico e instabilidades do detector são automaticamente canceladas, conferindo robustez experimental superior à leitura de intensidade absoluta [2]. Esse cancelamento ocorre porque o método LIR utiliza a

razão entre duas intensidades de emissão medidas no mesmo espectro. Dessa forma, fatores experimentais que afetam igualmente ambas as emissões, como variações na potência do laser, eficiência de coleta óptica e resposta global do detector, aparecem tanto no numerador quanto no denominador da razão e são eliminados matematicamente.

Contudo, uma limitação fundamental e sistematicamente negligenciada na literatura de termometria óptica compromete a interpretação física dos parâmetros termométricos: ao se realizar o ajuste da LIR, obtém-se o parâmetro ΔE , o qual frequentemente diverge de forma significativa da separação energética real entre os subníveis espectrais utilizados na razão. Esta discrepância foi recentemente formalizada por Pessoa *et al.* [9], que demonstraram que o ΔE efetivo do ajuste incorpora ponderações e pode ser distorcido por múltiplos mecanismos adicionais como transferência de energia inter-iônica, acoplamento elétron-fônon e desaprisionamento de portadores de armadilhas. Na prática, isso implica que termômetros reportados como primários na literatura — por apresentarem bons coeficientes de ajuste R^2 e coeficientes angulares $m \approx 1$ na verificação da temperatura calculada em função da temperatura medida — podem, na realidade, operar como termômetros secundários sem que essa inconsistência seja detectada ou discutida [4, 9, 10].

Esta lacuna motiva a busca por modelos termométricos fundamentados na descrição completa dos fenômenos físicos envolvidos, que conectem os parâmetros do ajuste LIR às grandezas espectroscópicas reais e mensuráveis, e que permitam identificar e quantificar as contribuições individuais dos diferentes mecanismos que provocam a variação do LIR em função da temperatura.

1.1 Contexto e justificativa

O sistema $\text{Sm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ em matriz vítrea fosfato apresenta características de particular interesse para investigar a influência de múltiplos processos não radiativos sobre o caráter termométrico de materiais. O íon Ho^{3+} não emite radiativamente sob excitação em 405 nm — comprimento de onda absorvido pelo Sm^{3+} — mas atua como aceitador de energia na transferência não-radiativa $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$. Esta separação de papéis — Sm^{3+} como íon emissor e Ho^{3+} como íon modulador da emissão do Sm^{3+} — permite estudar isoladamente como a presença de um íon aceitador modifica as propriedades de emissão do íon doador e, em particular, como essa modificação cria ou altera o potencial termométrico

do material.

Este cenário motiva a proposta de um termômetro óptico baseado em materiais codopados, onde um íon (aceitador) seja o mediador da estrutura de bandas de luminescência do outro íon (doador), relacionadas à população de estados excitados, tal que as modificações espectrais causadas tornem possível a utilização do modelo LIR, considerando-se ΔE como a contribuição energética dos fenômenos envolvidos. A hipótese central é que este modelo, ao incorporar explicitamente a estrutura de subníveis Stark do íon doador e a energia de ativação da transferência entre os pares aceitador-doador, produziria parâmetros ΔE distintos da separação real entre os níveis observados. Isto se daria pelo fato de que vários mecanismos não radiativos estariam participando e contribuindo para uma energia efetiva (ΔE_{eff}). Por isso, para capturar os parâmetros fisicamente interpretáveis e consistentes com as grandezas mensuráveis é proposto um modelo complementar da LIR.

1.2 Objetivos

Investigar as propriedades espectroscópicas e termo-ópticas da matriz vítrea fosfato PAN10K codopada com íons Sm^{3+} e Ho^{3+} , com ênfase na interação entre os dois íons dopantes, nos mecanismos que governam o *anti-quenching* térmico (aumento da intensidade de emissão com a temperatura) e o *quenching* térmico (supressão da intensidade de emissão) da emissão do Sm^{3+} , e na avaliação do potencial termométrico do sistema mediante proposição e validação de um modelo LIR de múltiplas exponenciais.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

Neste capítulo serão apresentados os principais aspectos teóricos que fundamentam este estudo de caracterização termo-óptica de materiais. Inicialmente apresentou-se uma visão geral da classe de materiais conhecidos como vidros, especificando algumas propriedades relevantes da matriz vítrea PAN10K. Também foram apresentadas as principais características dos íons terras-raras. Por fim, realizou-se um tratamento dos fundamentos teóricos das principais técnicas experimentais utilizadas na caracterização termo-óptica de materiais.

2.1 Vidros fosfatos e a matriz PANK

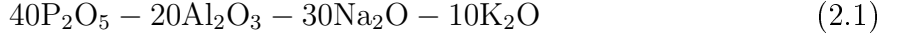
Os vidros são materiais sólidos não cristalinos caracterizados pela ausência de ordem periódica de longo alcance em sua estrutura atômica. Diferente dos materiais cristalinos, os vidros apresentam distribuição desordenada dos constituintes estruturais, o que resulta em propriedades ópticas e térmicas particulares, como transparência, isotropia óptica e alargamento não homogêneo de bandas espectrais [11, 12].

Entre as diferentes famílias de vidros, os vidros fosfatos têm despertado grande interesse em aplicações fotônicas devido à sua elevada solubilidade para íons terras-raras, baixa temperatura de fusão e boas propriedades ópticas [12, 13]. Além disso, esses materiais apresentam energia máxima de fônon relativamente alta, tipicamente em torno de $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, característica importante na análise de processos não radiativos multi-fônon [14, 15].

A matriz vítrea PANK utilizada neste trabalho pertence à família dos vidros fosfa-

tos, cujo nome deriva da composição nominal baseada em óxidos de fósforo (P), alumínio (Al), sódio (Na) e potássio (K). Essa matriz foi inicialmente desenvolvida e estudada pelo Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM), apresentando propriedades favoráveis para aplicações ópticas envolvendo íons terras-rara [16, 17].

A composição PAN10K utilizada neste trabalho corresponde ao sistema:



sendo posteriormente dopada com os íons Sm^{3+} e Ho^{3+} .

Estudos anteriores mostraram que a matriz PANK apresenta ampla janela óptica na região do visível, na qual, íons terras-rara apresentam elevada eficiência quântica de luminescência [16, 17]. Além disso, essa matriz apresenta boa estabilidade térmica e elevada capacidade de incorporação de dopantes sem cristalização significativa da rede vítrea [18].

Outra característica importante dos vidros PANK está relacionada à elevada sensibilidade estrutural às modificações induzidas pelos dopantes. A incorporação de íons terras-rara pode alterar o ambiente local da rede, modificando o campo cristalino efetivo ao redor dos íons luminescentes e influenciando diretamente as propriedades espectroscópicas do sistema [19, 20]. Tal característica é particularmente relevante neste trabalho devido à forte dependência estrutural observada nos processos de luminescência e termometria óptica investigados.

2.2 Transições eletrônicas nos íons terras-rara

Os íons terras-rara trivalentes (TR^{3+}) possuem configuração eletrônica do tipo $[\text{Xe}]4f^n 5s^2 5p^6$, com a subcamada $4f$ parcialmente preenchida e opticamente ativa. As transições eletrônicas de maior interesse ocorrem entre níveis desta subcamada, sendo denominadas transições $4f-4f$ [21]. A Figura 2.1 apresenta uma ilustração de um íon terra-rara no qual é possível visualizar a distribuição eletrônica e a blindagem do orbital $4f$.

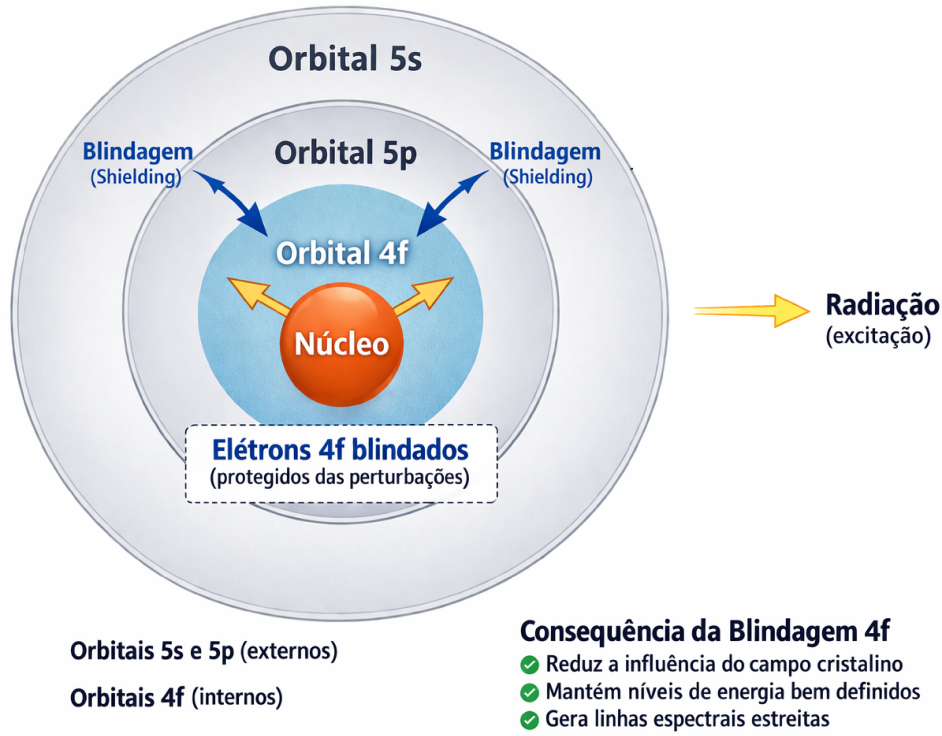


Figura 2.1: Representação esquemática de um íon terra-rara. *Fonte:* elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).

Uma característica fundamental desses íons é a *blindagem* dos elétrons $4f$ pelas camadas eletrônicas externas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Essa blindagem reduz significativamente a interação dos elétrons $4f$ com o campo elétrico da rede hospedeira (campo cristalino), resultando em duas consequências espectroscópicas: *(i)* as bandas de absorção dos TR^{3+} são estreitas, com largura típica de poucos nanômetros, em contraste com as bandas largas de íons de metais de transição; e *(ii)* as posições energéticas das transições são praticamente invariantes com a matriz hospedeira, permitindo a identificação do íon por seu espectro característico [22, 23].

Os níveis de energia dos TR^{3+} são descritos pelo acoplamento spin-órbita no esquema de Russell-Saunders, sendo rotulados pela notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$, onde S é o número quântico de spin total, L é o momento angular orbital total (representado pelas letras S, P, D, F, G, H, ... para $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$) e $J = |L \pm S|$ é o momento angular total [6].

2.2.1 Efeito Stark e subníveis de campo cristalino

Embora blindados, os elétrons $4f$ sofrem uma pequena perturbação do campo cristalino da matriz hospedeira. Em um meio com simetria local, onde cada íon ocupa um sítio com geometria própria, o campo cristalino remove parcialmente a degenerescência do nível $^{2S+1}L_J$, desdobrando-o em até $2J+1$ subníveis de energia denominados *subníveis Stark* [14]. Em vidros, onde a distribuição de sítios é estatística e contínua, a contribuição energética desses subníveis não é observada como linhas espectrais discretas, mas no alargamento da distribuição gaussiana das bandas de emissão.

A separação energética entre os subníveis Stark de um dado nível $^{2S+1}L_J$ é tipicamente da ordem de $50\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ em matrizes vítreas [7], valor pequeno comparado à separação entre multipletos distintos ($10^3\text{--}10^4\text{ cm}^{-1}$). Esta escala de energia dos subníveis Stark é relevante para os fenômenos de redistribuição de população por fônons e de *quenching* e *anti-quenching* térmicos discutidos nas seções seguintes.

A Figura 2.2 é uma representação esquemática do desdobramento Stark para um íon terra-rara hipotético, evidenciando a formação de múltiplos subníveis energéticos separados por uma energia ΔE .

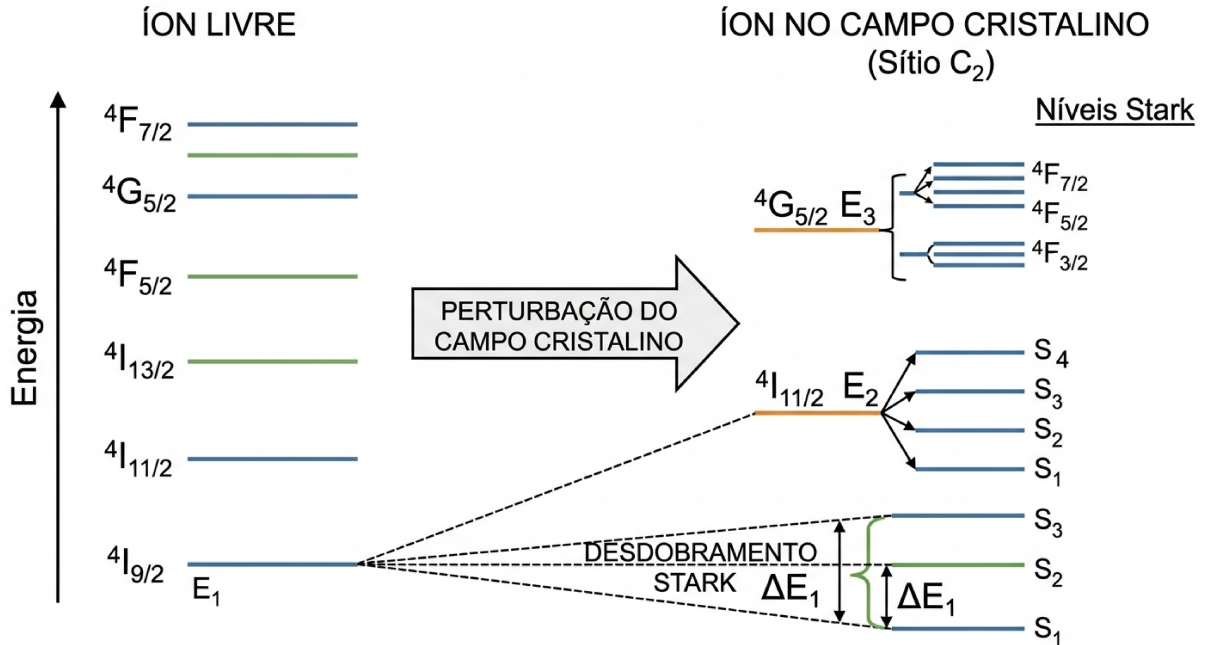


Figura 2.2: Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia devido a ação do campo cristalino. *Fonte:* elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).

2.2.2 O íon trivalente Sm^{3+}

O samário (Sm) é um elemento do grupo dos lantanídeos, com número atômico $Z = 62$. Em sua forma elementar, apresenta configuração eletrônica $[Xe] 4f^6 6s^2$. No estado de oxidação trivalente — o mais estável e prevalente em matrizes vítreas — a configuração se torna $[Xe] 4f^5$, o que caracteriza o Sm^{3+} como um íon de meia camada com cinco elétrons na subcamada $4f$.

O íon Sm^{3+} destaca-se dentre os íons terras-raras pela emissão intensa na região visível laranja-avermelhada, em aproximadamente 650 nm, originada a partir do nível metaestável $^4G_{5/2}$, apresentando alta probabilidade radiativa [5, 24, 25], além da elevada eficiência quântica e a reduzida taxa de relaxação não radiativa.

Suas principais aplicações tecnológicas incluem lasers de estado sólido na região visível, dispositivos de iluminação (LEDs laranja e vermelho), painéis de plasma e tubos de raios catódicos (CRT), dispositivos de armazenamento óptico de alta densidade, sistemas de comunicação subaquática e lasers de alta potência utilizados como fontes controladas de emissão laranja-avermelhada em radioterapia de microfeixes (MRT) [14, 21].

O Sm^{3+} apresenta boa solubilidade em diferentes matrizes vítreas, tais como fosfatos, boratos, teluretos e silicatos [5].

2.2.3 O íon trivalente Ho^{3+}

O hólmio (Ho), de número atômico $Z = 67$, foi descoberto em 1878 por Marc Delafontaine e Jacques-Louis Soret. A configuração eletrônica do átomo neutro é $[Xe] 4f^{11} 6s^2$, enquanto no estado trivalente, Ho^{3+} possui a estrutura $[Xe] 4f^{10}$. Com dez elétrons na subcamada $4f$, o íon Ho^{3+} apresenta uma configuração acima da meia ocupação, de modo que, de acordo com a terceira regra de Hund, o estado fundamental é caracterizado por $J = L + S = 8$, resultando no termo espectroscópico 5I_8 .

O íon Ho^{3+} é amplamente reconhecido como um dos terras-raras mais ricos do ponto de vista espectral, apresentando um grande número de níveis excitados associados à configuração $4f$, distribuídos ao longo das regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Essa elevada densidade de estados eletrônicos confere ao Ho^{3+} potencial candidato a ser utilizado em aplicações fotônicas.

Dentre as principais aplicações do Ho^{3+} destacam-se os lasers de estado sólido

na região verde (~ 550 nm) e no infravermelho médio ($\sim 2,0\text{--}2,1\ \mu\text{m}$), esta última correspondente à faixa denominada *eye-safe*, de grande interesse em aplicações médicas e em sistemas de sensoriamento remoto, LiDAR (Light Detection and Ranging). Adicionalmente, o Ho^{3+} é empregado em amplificadores de fibra óptica, termometria óptica e dispositivos fotônicos para detecção de gases, como CO_2 . A emissão do Ho^{3+} no infravermelho sobrepõe-se às bandas de absorção de gases como o CO_2 , permitindo sua detecção e quantificação por meio da absorção seletiva da radiação emitida [5].

2.2.4 Absorção óptica

A absorção óptica é um fenômeno físico em que a radiação eletromagnética incidente sobre um material é parcialmente transferida para o sistema eletrônico deste, promovendo transições de elétrons entre o estado fundamental de energia e os níveis excitados. Em materiais dopados com íons terras-raras, esse processo está diretamente relacionado às transições eletrônicas $4f\text{--}4f$ do íon dopante, que definem as bandas espectrais de absorção do material e os comprimentos de onda adequados para excitação óptica [6].

A Figura 2.3 é uma representação esquemática do processo físico que ocorre na absorção óptica. Ao atravessar um meio material, parte do feixe luminoso é absorvido e sua intensidade transmitida é menor do que a intensidade incidente. A relação entre as intensidades incidente e transmitida é descrita pela Lei de Beer-Lambert, que também considera a espessura b do meio percorrido [27]:

$$I = I_0 e^{-\alpha b} \quad (2.2)$$

onde I_0 é a intensidade incidente e α é o coeficiente de absorção (cm^{-1}), que depende do comprimento de onda da radiação e das propriedades do material. Na forma logarítmica, utilizada em espectrofotometria, a mesma lei é expressa como:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon b c \quad (2.3)$$

onde A é a absorbância (grandeza adimensional), ε é a absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) e c é a concentração molar do absorvedor. A Equação 2.3 prevê que a absorbância varia linearmente com a concentração de íons absorvedores na amostra.

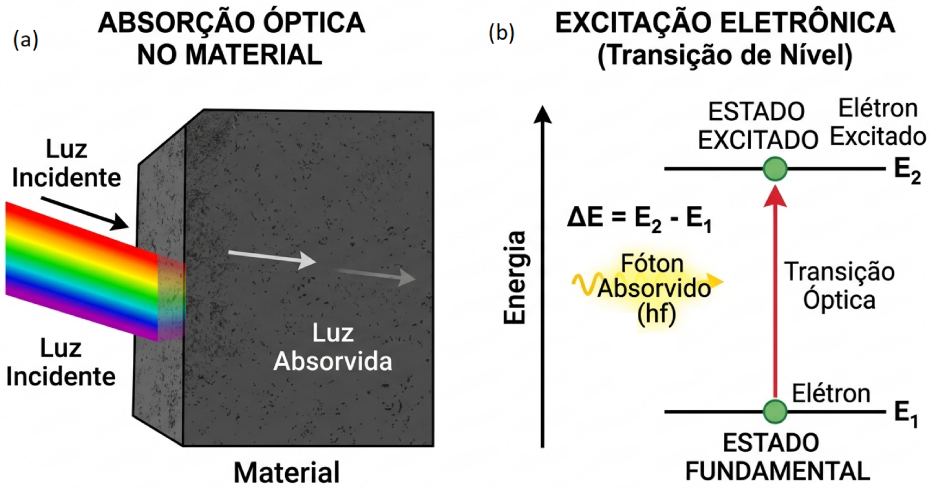


Figura 2.3: Representação do fenômeno de absorção óptica. (a) Ilustração da absorção óptica. (b) Esquematização do processo físico de transição eletrônica entre níveis de energia quantizados. *Fonte:* elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).

2.2.5 Espectros de absorção do Sm^{3+} e Ho^{3+} na matriz PAN10K

O íon Sm^{3+} possui configuração $4f^5$ e estado fundamental $^6H_{5/2}$. Como pode ser visualizado no diagrama da Figura 2.4, a principal transição eletrônica observada a partir da excitação deste estado no espectro visível/ultravioleta corresponde ao multipletto superior $^4F_{7/2}$ (~ 402 nm) [7]. Essa transição coincide com o comprimento de onda do laser de excitação utilizado neste trabalho (405 nm), garantindo acoplamento eficiente entre a radiação incidente e o nível $^4F_{7/2}$ do Sm^{3+} . Após a excitação, ocorre uma relaxação não-radiativa ao nível metaestável $^4G_{5/2}$, de onde ocorre a emissão de luminescência característica do Sm^{3+} a partir do decaimento de elétrons excitados para estados de menor energia.

O íon Ho^{3+} possui configuração $4f^{10}$ e estado fundamental 5I_8 . Apresenta múltiplas bandas de absorção na região visível, com as transições mais intensas para os multipletos 5F_1 (~ 480 nm) e $^5S_2 + ^5F_4$ (~ 535 nm) e 5F_5 (~ 640 nm) [21], vide Figura 2.5. A banda de absorção do Ho^{3+} em ~ 642 nm possui particular importância neste trabalho, pois apresenta sobreposição espectral significativa com a banda de emissão do Sm^{3+} em ~ 650 nm (transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$), constituindo a base física para a transferência de energia não-radiativa entre os dois íons, o que será discutido no capítulo 4.

As Figuras 2.4 e 2.5 apresentam os diagramas das principais transições eletrônicas do Sm^{3+} e de Ho^{3+} , respectivamente e as Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam as principais

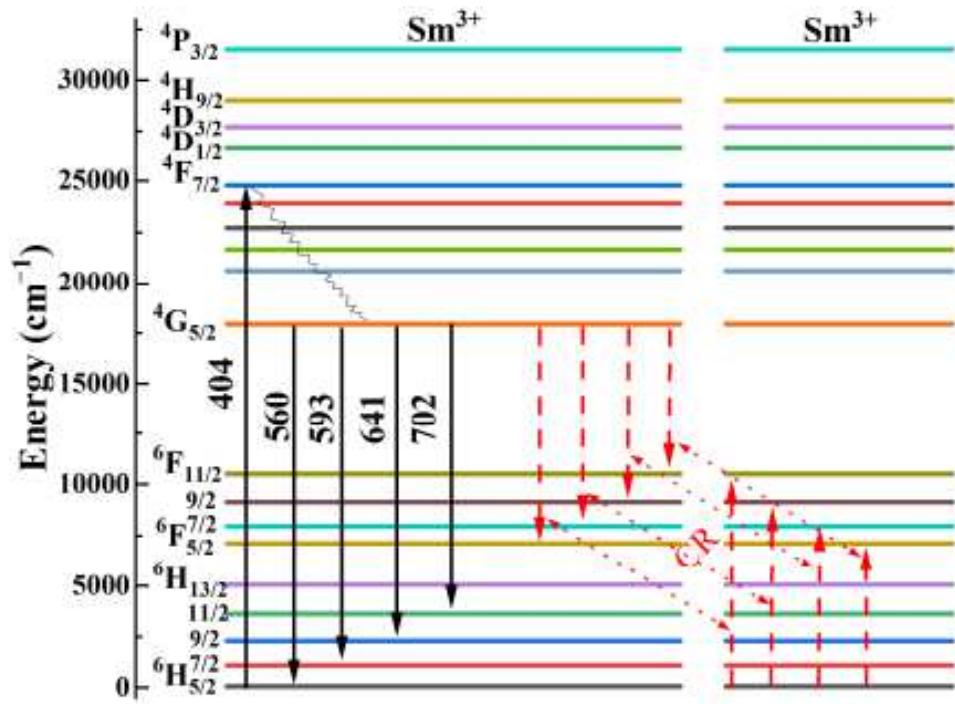


Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia Sm^{3+} . Fonte: adaptado de [28]

transições emissoras associadas aos íons dois íons.

Tabela 2.1: Principais transições emissoras do íon Sm^{3+} a partir do nível excitado $^4G_{5/2}$.

Transição	λ (nm)	Cor	Caráter
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	$\sim 562\text{--}565$	Amarelo-esverdeado	Dipolo magnético (MD) dominante
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	$\sim 595\text{--}602$	Laranja-avermelhado	Dipolo elétrico (ED) + MD
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	$\sim 643\text{--}650$	Vermelho	Dipolo elétrico (ED)
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	$\sim 703\text{--}710$	Vermelho escuro	Dipolo elétrico (ED)

Tabela 2.2: Principais transições emissoras do íon Ho^{3+} observadas em matrizes vítreas.

Transição	λ (nm)	Cor	Caráter
$^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$	$\sim 540\text{--}550$	Verde	Dipolo elétrico (ED) + magnético (MD)
$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$	$\sim 645\text{--}660$	Vermelho	Dipolo elétrico (ED)
$^5I_5 \rightarrow ^5I_8$	$\sim 750\text{--}760$	Vermelho-alaranjado	Dipolo elétrico (ED)
$^5I_6 \rightarrow ^5I_8$	$\sim 1150\text{--}1220$	–	Dipolo elétrico (ED)
$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$	$\sim 1900\text{--}2100$	–	Dipolo elétrico (ED)

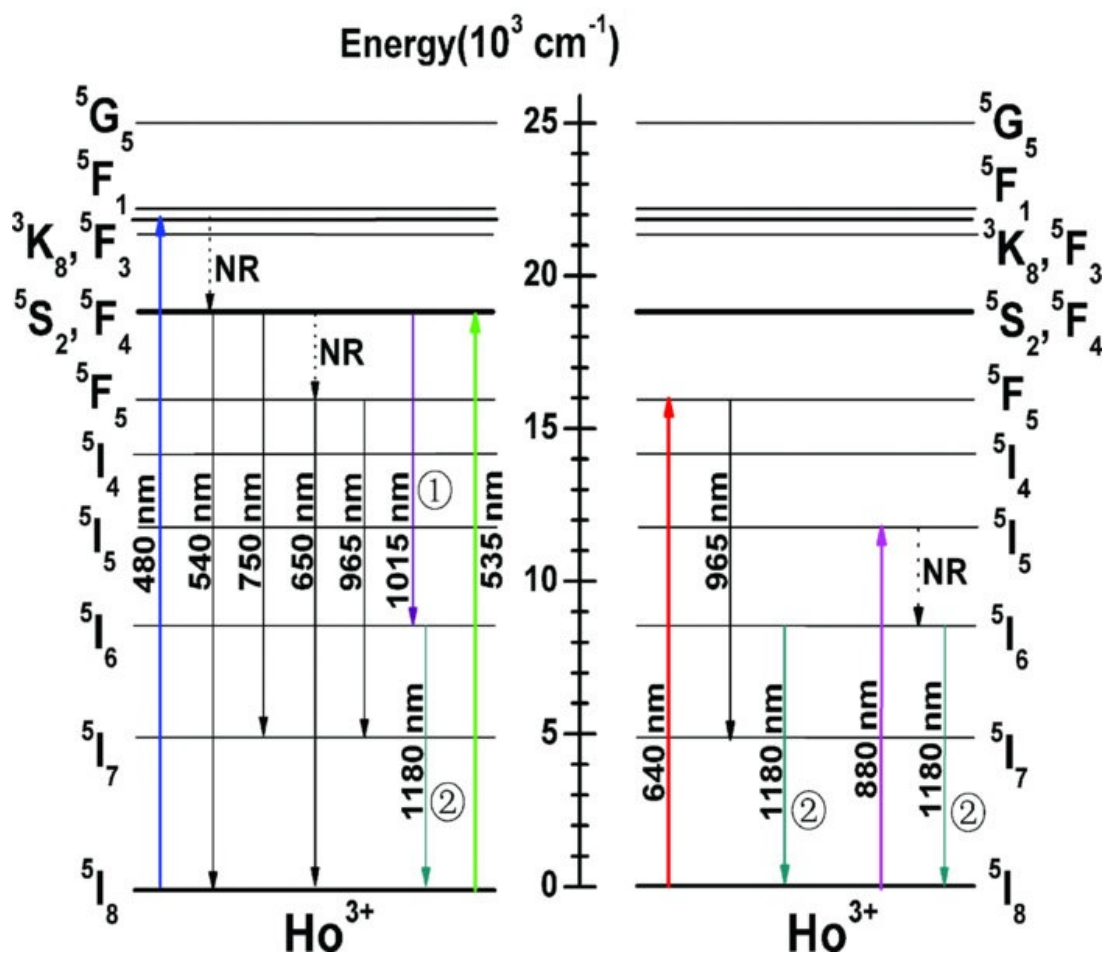


Figura 2.5: Diagrama dos níveis de energia do íon Ho^{3+} . Fonte: retirado de [28]

2.3 Fundamentos da luminescência e processos termicamente ativados

A luminescência de íons terras-raras em matrizes vítreas é governada por uma complexa interação entre processos radiativos e não-radiativos, fortemente influenciados pela estrutura da rede hospedeira e pela temperatura. Em sistemas codopados, mecanismos adicionais, como transferência de energia entre íons e redistribuição populacional entre subníveis Stark, tornam a dinâmica espectroscópica ainda mais complexa. Nesta seção serão apresentados os principais fundamentos físicos relacionados aos processos de emissão luminescente, *quenching* térmico, *anti-quenching* e termometria óptica utilizados na interpretação dos resultados experimentais deste trabalho.

2.3.1 Fotoluminescência (PL)

Quando um material absorve a radiação eletromagnética, os fótons absorvidos promovem os elétrons do estado fundamental aos níveis de energia superiores (estados excitados). Ao relaxarem energeticamente e retornarem ao estado fundamental, os íons terras-raras emitem fótons cujos comprimentos de onda são definidos pela diferença entre as posições dos níveis envolvidos. A diferença entre o comprimento de onda emitido e o comprimento de onda da radiação absorvida é conhecida como deslocamento Stokes. A Figura 2.6 apresenta uma ilustração deste processo conhecido como fotoluminescência (PL) em que o deslocamento de Stokes é a diferença de comprimento de onda entre a banda de absorção e a banda de emissão de um material. Ele ocorre porque, após a absorção da luz, parte da energia é dissipada por processos não radiativos (como relaxação vibracional), fazendo com que a emissão aconteça em maior comprimento de onda.

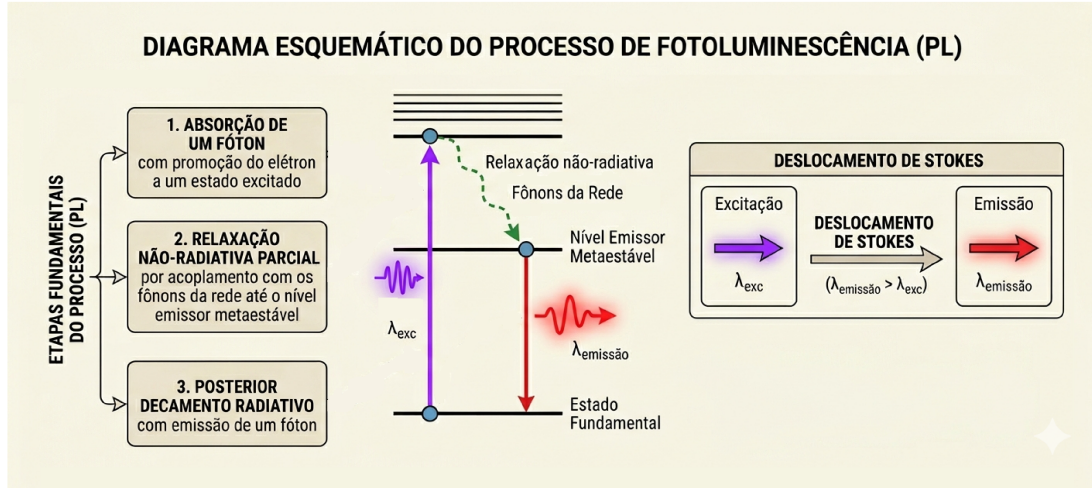


Figura 2.6: Ilustração esquemática do processo de PL. *Fonte:* elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).

Então, a fotoluminescência pode ser compreendida como um processo físico em três etapas fundamentais: absorção de um fóton com promoção do elétron a um estado excitado, relaxação não-radiativa parcial por acoplamento com os fônons da rede até o nível emissor metaestável, e posterior decaimento radiativo com emissão de um fóton [5].

Nos íons terras-rara trivalentes, após a excitação óptica para um nível superior, o elétron relaxa rapidamente de forma não-radiativa até o nível metaestável mais baixo do mesmo multipeto ou de multipetos inferiores, de onde ocorre a emissão. Para o Sm^{3+} , a excitação em ~ 405 nm promove o elétron ao nível $^4F_{7/2}$, com subsequente relaxação multifônon ao nível $^4G_{5/2}$, responsável pelas quatro bandas de emissão características do Sm^{3+} no visível descritas na Tabela 2.1 [21].

A Figura 2.7 corresponde ao espectro de fotoluminescência do íon Sm^{3+} quando excitado com laser 405 nm. Cada banda de emissão, com intensidades relativas distintas, corresponde a um nível de energia característico. O alargamento das bandas se dá em razão da quebra de degenerescência e desdobramento Stark dos níveis de energia devido à interação dos íons com a rede vítrea.

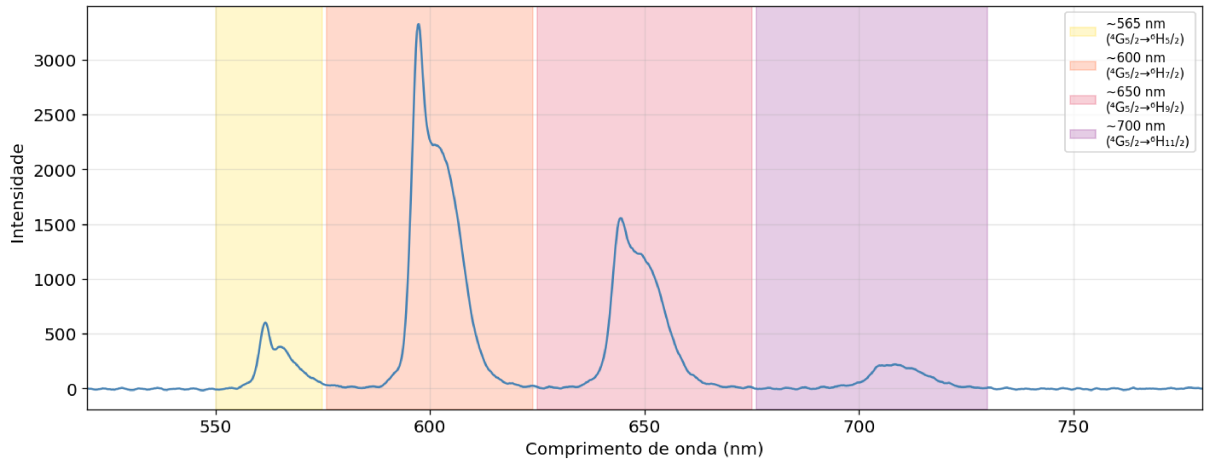


Figura 2.7: Espectro de emissão do íon terra-rara Sm^{3+} em matrizes vítreas. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

A intensidade de emissão dos íons terras-raras em matrizes vítreas apresenta forte dependência com a temperatura devido à competição entre processos radiativos e mecanismos não-radiativos de relaxação. Em temperaturas mais elevadas, o aumento da população de fônons da rede favorece processos de relaxação multifônon, transferência de energia entre íons e migração de excitação para defeitos estruturais, reduzindo a probabilidade de emissão radiativa e promovendo o fenômeno conhecido como *quenching* térmico [14, 15]. A Figura 2.8 apresenta esquematicamente a relaxação por processos não radiativos.

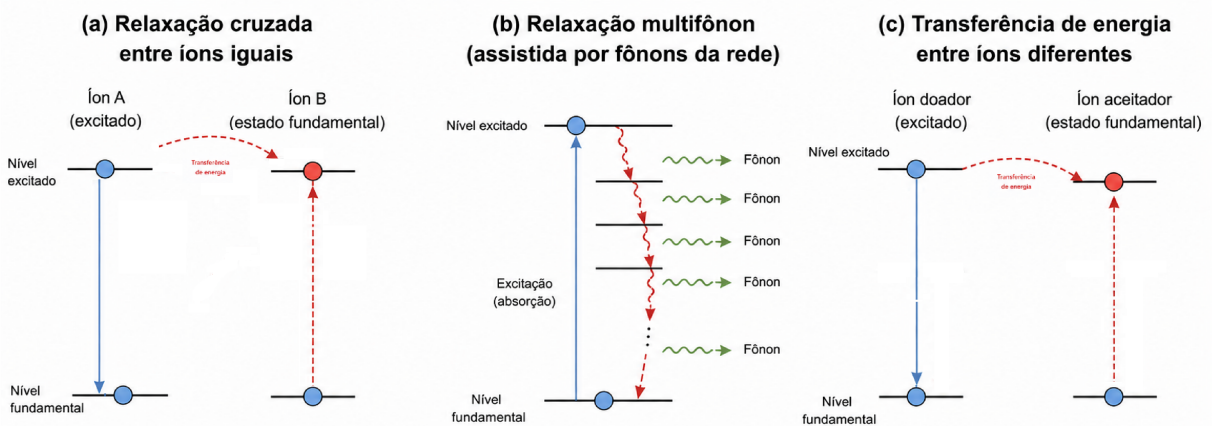


Figura 2.8: Esquematização dos possíveis processos de decaimento não radiativo termicamente ativados. *Fonte:* elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).

A relaxação cruzada é um processo não radiativo no qual um íon excitado transfere parte de sua energia para outro íon do mesmo tipo que se encontra no estado fundamental, promovendo sua excitação e reduzindo a população do estado emissor original. Esse

mecanismo torna-se mais provável com o aumento da concentração de dopantes, devido à menor distância média entre os íons.

A relaxação multifônon consiste na desexcitação não radiativa de um íon por meio da transferência de sua energia para a rede hospedeira na forma de múltiplos fônons, sem emissão de fótons. A probabilidade desse processo aumenta quando a diferença de energia entre os níveis eletrônicos é pequena e quando a energia máxima de fônon da matriz é elevada.

A transferência de energia entre doador e aceitador é um processo não radiativo em que um íon doador excitado transfere sua energia para um íon aceitador próximo, promovendo sua excitação. A eficiência desse mecanismo depende da distância entre os íons e da sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do aceitador.

Em matrizes fosfato, a elevada energia máxima de fônon ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) favorece particularmente os processos de relaxação multifônon quando comparadas a matrizes de menor energia vibracional, como fluoretos (600 cm^{-1}) e teluretos (800 cm^{-1}). Dessa forma, pequenas variações estruturais da rede vítrea ou alterações na concentração dos íons dopantes podem modificar significativamente a eficiência luminescente e a estabilidade térmica da emissão.

Além da variação da área sob a curva de intensidade integrada, a temperatura também pode induzir alterações espectrais nas bandas de emissão, como alargamento, deslocamento espectral e redistribuição de intensidade entre componentes associadas a diferentes subníveis Stark. Esses efeitos decorrem principalmente do acoplamento elétron-fônon e da redistribuição térmica populacional entre estados eletrônicos próximos em energia [29].

2.3.2 *Quenching* térmico e modelo de Arrhenius

O fenômeno de *thermal quenching* (TQ) ou *quenching térmico* corresponde à redução da intensidade de emissão luminescente com o aumento da temperatura, sendo um dos principais mecanismos limitantes da eficiência óptica de materiais luminescentes. Em íons terras-raras inseridos em matrizes vítreas, o TQ está associado ao aumento da probabilidade de processos não-radiativos termicamente ativados, tais como relaxação cruzada e relaxação multifônon, transferência de energia entre íons e migração de excitação para centros de defeito ou armadilhas da matriz hospedeira [14, 15].

De maneira geral, o aumento da temperatura favorece a ocupação térmica de modos vibracionais da rede, elevando a taxa não-radiativa $W_{NR}(T)$ e reduzindo a eficiência quântica de emissão. Experimentalmente, o *quenching* térmico é observado como uma diminuição da área sob a curva de intensidade integrada de emissão ou do tempo de vida de luminescência em função da temperatura.

A dependência térmica da intensidade de emissão pode ser descrita pelo modelo de Arrhenius, amplamente utilizado para estimar a energia de ativação associada aos processos não-radiativos [30]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (2.4)$$

onde I_0 é a intensidade extrapolada para baixas temperaturas, A é um fator pré-exponencial associado à razão entre taxas radiativas e não-radiativas, E_a é a energia de ativação do processo de *quenching*, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Fisicamente, a energia E_a representa a barreira energética necessária para ativar um canal não-radiativo dominante. Valores elevados de E_a indicam maior estabilidade térmica da emissão luminescente, enquanto valores reduzidos indicam maior susceptibilidade ao *quenching térmico*.

Em sistemas vítreos dopados com íons terras-raras, múltiplos canais não-radiativos podem coexistir simultaneamente, impossibilitando frequentemente a descrição adequada dos dados experimentais por meio de um único processo ativado termicamente. Nesses casos, utiliza-se uma forma modificada do modelo de Arrhenius considerando dois canais independentes de *quenching* [31]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)} \quad (2.5)$$

onde E_1 e E_2 representam energias de ativação associadas a diferentes mecanismos não-radiativos.

Devido às interações entre íons terras-raras e aos mecanismos de transferência de energia, observa-se também o fenômeno de *quenching* por concentração. Em baixas concentrações de dopante, o aumento da quantidade de íons ativos favorece a absorção óptica e, conseqüentemente, a intensidade de luminescência. Entretanto, acima de uma concentração crítica, a distância média entre os íons diminui significativamente, aumentando

a probabilidade de interações interiônicas não radiativas, tais como relaxação cruzada e transferência ressonante de energia. Esses processos promovem a dissipação da energia de excitação sem emissão de fótons, reduzindo a eficiência quântica e a intensidade de emissão do material [5, 26].

Segundo a teoria proposta por Dexter [26], o *quenching* por concentração em íons terras-raras é geralmente governado por interações multipolares de longo alcance, especialmente do tipo dipolo–dipolo, cuja eficiência aumenta rapidamente com a redução da separação média entre os íons dopantes [26]. Em matrizes vítreas, esse fenômeno é particularmente relevante devido à distribuição estatística dos sítios ocupados pelos íons terras-raras e à presença de desordem estrutural intrínseca ao vidro.

2.3.3 Anti-*quenching* térmico

Em contraste com o *thermal quenching* clássico, alguns sistemas de terras-raras exibem um aumento da intensidade de emissão com a temperatura em determinada faixa, fenômeno denominado *anti-thermal quenching* (ATQ) [8, 33]. Dois mecanismos principais são identificados na literatura para o ATQ: redistribuição de população entre subníveis Stark [33] e Desaprisionamento de portadores de armadilhas [34].

Redistribuição de população Stark

O nível emissor $^{2S+1}L_J$ dos íons terras-raras sofre desdobramento em vários subníveis Stark devido ao campo cristalino gerado pela matriz hospedeira. Esses subníveis apresentam pequenas diferenças de energia, tipicamente entre algumas dezenas e centenas de cm^{-1} , permitindo que suas populações variem com a temperatura segundo a distribuição de Boltzmann:

$$p_n(T) \propto e^{-E_n/k_B T} \quad (2.6)$$

onde E_n representa a energia do subnível Stark e k_B é a constante de Boltzmann.

Com o aumento da temperatura, os fônons da rede promovem a redistribuição populacional entre esses subníveis, aumentando a ocupação dos estados Stark de maior energia. Caso esses estados apresentem maior probabilidade de emissão radiativa, a intensidade total de luminescência pode aumentar com a temperatura, produzindo o fenômeno

conhecido como *anti-thermal quenching* (ATQ).

De forma simplificada, a intensidade total de emissão pode ser escrita como:

$$I(T) \propto \sum_n p_n(T) \quad (2.7)$$

indicando que a emissão observada depende diretamente da população térmica dos diferentes subníveis Stark [33].

Desaprisionamento de armadilhas

Em matrizes vítreas, defeitos estruturais e impurezas residuais criam estados localizados dentro do gap óptico do material, especialmente aqueles relacionados aos oxigênios não ligantes (NBOs) formados pela incorporação de óxidos modificadores, e estes são denominados armadilhas. A probabilidade de escape de um portador aprisionado aumenta com a temperatura T . Conforme a temperatura aumenta, portadores são liberados e transferem energia aos íons emissores, aumentando a taxa de excitação efetiva e, portanto, a intensidade de emissão [34]. Este mecanismo é caracterizado experimentalmente pelo comportamento quasi-constante do tempo de vida τ com a temperatura, mesmo com a intensidade crescendo — pois a taxa intrínseca de decaimento do íon não se altera, apenas mais íons são excitados por unidade de tempo (vide Figura 2.9).

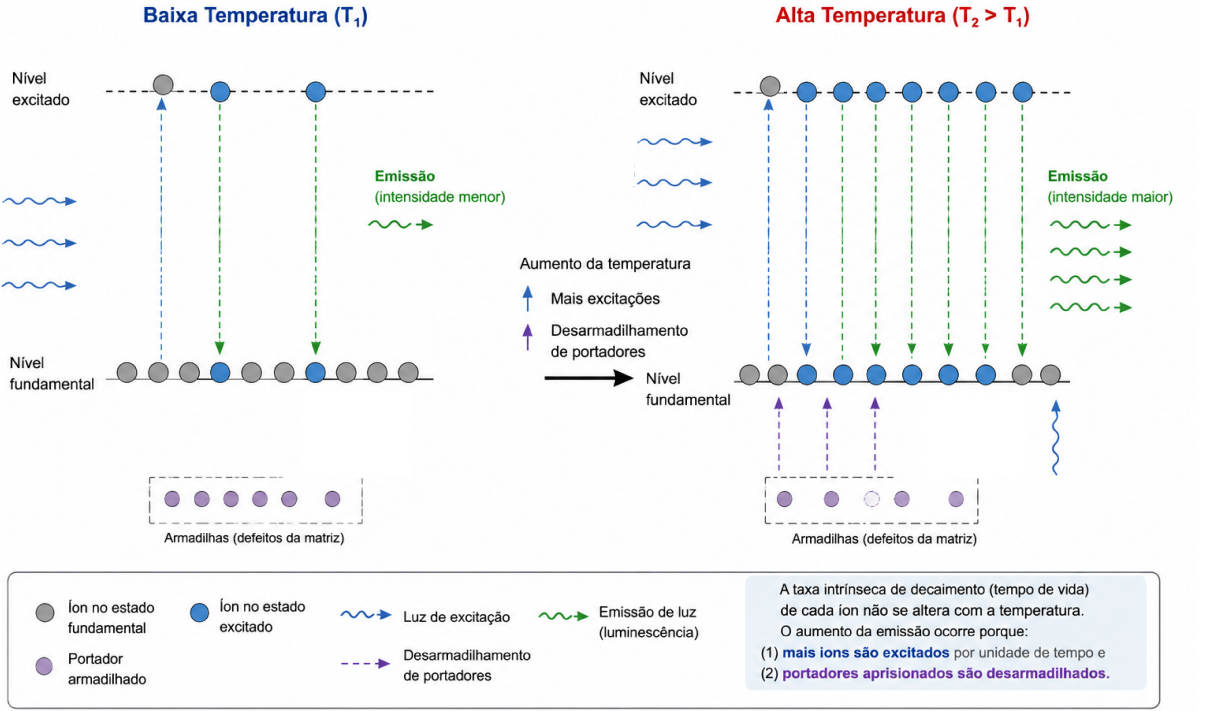


Figura 2.9: Representação esquematizada da excitação eletrônica mediada por portadores desarmadilhados. *Fonte:* elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).

2.3.4 Tempo de vida de luminescência

O tempo de vida de luminescência τ é o tempo necessário para que a população eletrônica do estado excitado decaia de $\frac{1}{e}$. Após a excitação, a intensidade de emissão evolui como [6]:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (2.8)$$

onde I_0 é a intensidade imediatamente após o pulso de excitação. O tempo de vida observado experimentalmente τ é determinado pela soma de todas as taxas de decaimento disponíveis ao íon excitado:

$$\frac{1}{\tau} = W_R + W_{NR} \quad (2.9)$$

onde W_R é a taxa de decaimento radiativo e W_{NR} é a soma de todas as taxas não-radiativas. Cada canal de desativação contribui independentemente para a taxa total, e o canal mais rápido domina o decaimento [35].

A taxa radiativa W_R descreve a probabilidade de emissão espontânea de um fóton

por unidade de tempo. Para transições intraconfiguracionais $4f-4f$ de terras-raras, W_R é determinada pelas regras de seleção de dipolo elétrico e dipolo magnético, e pode ser calculada, pela teoria de Judd-Ofelt, a partir dos parâmetros de Judd-Ofelt Ω_t ($t = 2, 4, 6$) [22, 23].

Porém, na prática, W_R é estimada a partir do limite de menor concentração de íons dopante, onde canais não-radiativos inter-iônicos são desprezíveis, $\tau \approx \tau_0 = 1/W_R$, e o tempo de vida medido fornece diretamente a taxa radiativa intrínseca [35].

A taxa não-radiativa total W_{NR} recebe contribuições de mecanismos distintos que podem ser separados experimentalmente a partir das dependências com a temperatura e com a concentração dos íons dopantes, por exemplo:

$$W_{NR} = W_{\text{fônons}} + W_{Sm-Sm} + W_{Sm \rightarrow Ho} \quad (2.10)$$

De acordo com a Figura 2.8, vários são os mecanismos de decaimento não radiativo. A relaxação multifônon ocorre quando o gap energético entre o nível emissor e o nível imediatamente inferior é coberto por p fônons de alta energia da rede.

Uma observação experimental fundamental que distingue os mecanismos de *quenching* é a dependência de τ com a temperatura. Se o *quenching* térmico da intensidade for causado pelo aumento de $W_{NR}(T)$ com a temperatura, então τ também deve diminuir com T . Se, ao contrário, τ for quasi-constante com T enquanto a intensidade varia, então o *quenching* ou o anti-*quenching* observado não se deve à variação das taxas intrínsecas de decaimento do íon, mas à variação da taxa de excitação efetiva — mecanismo típico de desaprisionamento de portadores de armadilhas [34].

Eficiência quântica de luminescência

A eficiência quântica η representa a fração de íons excitados que decai por via radiativa, ou equivalentemente, a fração da energia absorvida que é convertida em emissão:

$$\eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.11)$$

A segunda igualdade segue diretamente da Equação 2.9: como $\tau_0 = 1/W_R$ e $\tau = 1/(W_R + W_{NR})$, tem-se $\eta = \tau/\tau_0$. Esta relação permite obter a eficiência quântica relativa sem necessidade de medidas absolutas de emissão, apenas a partir dos tempos de vida observado

e radiativo. Em matrizes com baixa eficiência quântica, a maior parte da energia absorvida é dissipada como calor na rede vítrea por meio dos canais não-radiativos descritos acima.

2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização estrutural baseada no espalhamento inelástico de luz por modos vibracionais de uma rede cristalina ou vítrea. Quando um fóton incidente de frequência ν_0 interage com a matéria, a maior parte da luz é espalhada elasticamente na mesma frequência (espalhamento Rayleigh). Uma fração pequena, porém detectável, é espalhada inelasticamente: com frequência $\nu_0 - \nu_v$ (espalhamento Stokes, o mais intenso em temperatura ambiente) ou $\nu_0 + \nu_v$ (espalhamento Anti-Stokes), onde ν_v é a frequência de um modo vibracional da rede. O espectro Raman resultante mapeia os modos vibracionais ativos, fornecendo uma impressão digital estrutural do material [37].

A Figura 2.10 apresenta uma representação esquemática dos principais processos envolvidos na espectroscopia Raman. Na parte superior da Figura é mostrado como os diferentes mecanismos de espalhamento aparecem experimentalmente no espectro em função do deslocamento Raman. O pico central, localizado em $\Delta\nu = 0$, corresponde ao espalhamento Rayleigh, processo elástico no qual o fóton espalhado possui a mesma energia do fóton incidente. Esse sinal é tipicamente muito intenso — podendo ser até 10^6 – 10^8 vezes mais intenso que o sinal Raman — sendo normalmente bloqueado experimentalmente por filtros ópticos.

As bandas deslocadas para números de onda positivos correspondem ao espalhamento Raman Stokes, enquanto aquelas localizadas em deslocamentos negativos representam o espalhamento anti-Stokes. No processo Stokes, o fóton incidente transfere parte de sua energia para a rede do material, promovendo excitações vibracionais (fônons), de modo que o fóton espalhado emerge com menor energia. Já no processo anti-Stokes ocorre o inverso: um fônon previamente excitado termicamente é aniquilado durante a interação, resultando em um fóton espalhado com energia maior que a incidente.

A região inferior esquerda da Figura apresenta o diagrama simplificado de níveis vibracionais envolvidos nos processos Raman. A interação entre o fóton incidente e o

sistema ocorre por meio de estados virtuais, característicos do espalhamento Raman, diferentemente das transições eletrônicas reais observadas em processos de absorção óptica. As setas verticais ilustram os processos Stokes e anti-Stokes associados às transições entre níveis vibracionais da rede.

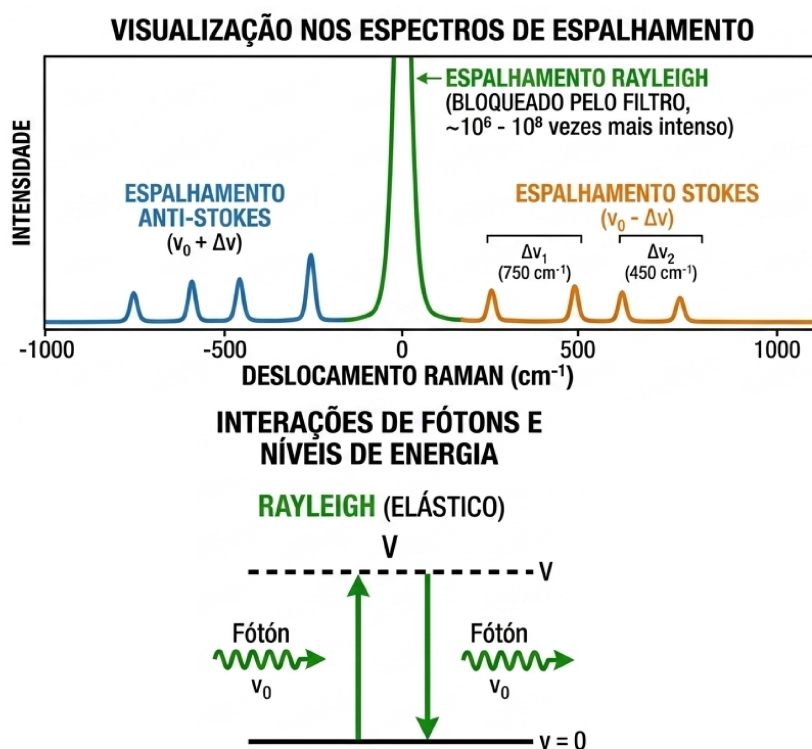


Figura 2.10: Representação esquemática dos principais processos envolvidos na espectroscopia Raman.
Fonte: elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).

Em vidros fosfato, as bandas Raman são atribuídas aos modos vibracionais das unidades estruturais $[\text{PO}_n]$ que compõem a rede. As principais atribuições para a matriz PAN10K são descritas na Tabela 2.3 [38, 39].

Tabela 2.3: Principais bandas Raman características de matrizes vítreas fosfato e suas respectivas atribuições vibracionais.

Faixa Raman (cm^{-1})	Atribuição vibracional
$\sim 400\text{--}500$	Deformação angular simétrica $\delta(\text{O-P-O})$ dos tetraedros PO_4 .
~ 580	Estiramento simétrico P–O associado a grupos Q^0 (unidades fosfato isoladas).
$\sim 700\text{--}750$	Estiramento simétrico $\nu_s(\text{P-O-P})$ das ligações de ponte entre tetraedros fosfato.
$\sim 950\text{--}1000$	Estiramento simétrico $\nu_s(\text{PO}_4)$ associado a oxigênios não ligantes (NBO — <i>non-bridging oxygens</i>).
$\sim 1050\text{--}1200$	Estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{PO}_4)$, correspondente à banda mais intensa da rede fosfato, dominada por unidades Q^1 e Q^2 .
$\sim 3000\text{--}3600$	Modo de estiramento $\nu(\text{O-H})$ associado a grupos P–OH residuais incorporados durante a síntese do vidro.

2.5 Método LIR e distribuição de Boltzmann

A razão das intensidades de luminescência (LIR) é um método ratiométrico dominante em termometria óptica. Quando dois níveis de energia $|1\rangle$ e $|2\rangle$ de um íon terra-rara estão suficientemente próximos em energia para trocar população via fônons da rede, suas populações relativas obedecem à distribuição de Boltzmann e o LIR assume a forma [4, 7]:

$$\text{LIR}(T) = \frac{I_2}{I_1} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + y_0 \quad (2.12)$$

onde I_1 e I_2 são as intensidades integradas dos dois níveis, A incorpora as degenerescências e forças de oscilador, ΔE é a separação energética entre os estados termicamente acoplados, k_B é a constante de Boltzmann e y_0 é um parâmetro de *offset*. A natureza auto-referenciada do LIR — a razão cancela flutuações comuns de excitação e detecção — é a razão fundamental para sua adoção como método padrão em termometria óptica [2].

A qualidade de um termômetro óptico é caracterizada pela sensibilidade relativa S_R , definida como a variação relativa do LIR por Kelvin:

$$S_R(T) = \left| \frac{1}{\text{LIR}} \frac{d(\text{LIR})}{dT} \right| \times 100\% = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \times 100\% \quad (2.13)$$

A temperatura calculada pelo termômetro a partir do LIR experimental é obtida a partir da Equação 2.12, realizando-se a inversão algébrica para T e alguns passos matemáticos, resultando na Equação 2.14 [8, 10]:

$$T_{calc} = \left[\frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{\Delta E} \ln \left(\frac{\text{LIR}(T) - y_0}{\text{LIR}_0 - y_0} \right) \right]^{-1} \quad (2.14)$$

e a incerteza na temperatura, por propagação de incerteza a partir do erro relativo no LIR, é [8, 10]:

$$\delta T(T) = \frac{1}{S_R(T)} \cdot \frac{\delta \text{LIR}}{\text{LIR}} \quad (2.15)$$

onde $\delta \text{LIR}/\text{LIR}$ é o desvio padrão relativo obtido de medidas repetidas na mesma temperatura. Quando T_{calc} em função de T_{medida} apresenta ajuste linear com coeficiente angular $m \approx 1$ e $R^2 \approx 1$, o termômetro é classificado como *primário* — utilizável sem calibração externa. Caso contrário, é classificado como *secundário*, requerendo calibração prévia [8, 10].

2.5.1 O ΔE e sua interpretação física

O parâmetro ΔE da Equação 2.12 deveria, em princípio, corresponder à separação energética real entre os dois estados cujas populações relativas são utilizados no ajuste da LIR. Para sistemas baseados em níveis termicamente acoplados de um único íon terra-rara — como os pares $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ do Er^{3+} ou os subníveis Stark de um dado multipletto — o ΔE tem correspondência física direta e mensurável no espectro de absorção ou emissão. Sua magnitude governa diretamente a sensibilidade: $S_R \propto \Delta E/k_B T^2$, portanto maior ΔE implica maior sensibilidade, com a ressalva de que ΔE excessivamente grande compromete a termalização dos dois níveis e invalida o modelo de Boltzmann [4, 33].

Nos resultados obtidos por Melo [40] em seu estudo de termometria óptica para a matriz vítrea fluoroborotелureto dopada com Nd^{3+} , verifica-se que as bandas centrais em aproximadamente 876 nm e 896 nm estão termicamente acopladas, enquanto a luminescência de uma banda é suprimida pelo aumento da temperatura, a outra banda aumenta de intensidade, evidenciando a troca de população entre os níveis de energia

característicos.

Como pode ser verificado no trabalho citado, ao aplicar o ajuste da LIR, Melo [41] obtém valores de ΔE_f muito próximos de ΔE_m , onde ΔE_f corresponde ao valor do ajuste e ΔE_m ao valor da separação real entre os níveis acoplados termicamente. Nesse caso, a sensibilidade relativa reportada por Melo [41] foi de $1,58\%K^{-1}$.

Contudo, esse comportamento é o esperado para sistemas nos quais a LIR é governada predominantemente pela redistribuição térmica de população entre estados eletrônicos acoplados termicamente, sem contribuição significativa de processos adicionais de transferência de energia ou mecanismos não-radiativos complexos. Segundo Wade *et al.* [7], o modelo de Boltzmann apresenta validade física quando os dois níveis utilizados na LIR estão em equilíbrio térmico e a dinâmica populacional é dominada exclusivamente por processos intrínsecos de relaxação entre esses estados. De forma semelhante, Liu *et al.* [42] destacam que discrepâncias entre o ΔE ajustado experimentalmente e a separação espectroscópica real dos níveis podem surgir quando existem mecanismos concorrentes, como transferência de energia, relaxação multifônon, migração de excitação ou processos envolvendo defeitos estruturais da matriz hospedeira.

A termometria óptica baseada em terras-rara tem avançado rapidamente, com valores de S_R competitivos reportados na literatura recente. A Tabela 2.4 apresenta uma seleção de sistemas com alta sensibilidade, contextualizando os resultados deste trabalho:

Tabela 2.4: Exemplos de termômetros ópticos de alta sensibilidade baseados em íons terras-rara.

Material	Íon	Transição	$S_{R,max}$ (% K ⁻¹)	Ref.
TeO ₂ -BaF ₂ -B ₂ O ₃ :Nd ³⁺	Nd ³⁺	$^4F_{5/2}/^4F_{3/2}$	1,58 (300 K)	[40]
TiO ₂ :Er ³⁺ ,Nd ³⁺	Er ³⁺	$^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$	1,40 (300 K)	[59]
SrF ₂ :Sm ²⁺	Sm ²⁺	Stark	>2,0 (criogênico)	[60]
Ca ₃ LiMgV ₃ O ₁₂ :Sm ³⁺	Sm ³⁺	$^4G_{5/2}$	1,99 (357 K)	[63]
Y ₂ O ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	Er ³⁺	Stark	1,22 (100 K)	[9]

2.5.2 O problema da divergência entre ΔE_{ajuste} e ΔE_{real}

Uma limitação fundamental e sistematicamente subestimada na literatura de termometria óptica é a discrepância entre o ΔE obtido por ajuste da curva LIR em função de T e o ΔE medido diretamente do espectro de emissão ou absorção. Wang et al. [4] explicitamente identificam os erros na diferença de energia entre níveis termicamente acoplados como um dos principais desafios a serem superados na termometria óptica com

terras-rara, reconhecendo que o processo de ajuste da curva LIR frequentemente retorna valores de ΔE inconsistentes com as separações espectroscópicas reais.

Esta discrepância foi recentemente formalizada teoricamente por Pessoa et al. [9], que demonstraram que o ΔE_{eff} obtido por ajuste não corresponde à separação entre baricentros das bandas, mas incorpora ponderações pelas forças de oscilador individuais de cada componente Stark, resultando em um valor efetivo que pode diferir substancialmente da separação energética mensurável no espectro. Mais importante, os autores demonstram que em muitos sistemas reportados na literatura, os parâmetros de calibração obtidos diferem significativamente de seus equivalentes microscópicos, e este desvio é rotineiramente ignorado [9].

A raiz do problema reside no fato de que o modelo de Boltzmann da Equação 2.12 é matematicamente flexível o suficiente para ajustar qualquer curva LIR monotônica com boa qualidade estatística (R^2 elevado), independentemente de o mecanismo subjacente ser ou não uma redistribuição de Boltzmann pura entre dois níveis bem definidos. Quando outros mecanismos contribuem para a variação do LIR com a temperatura — como transferência de energia entre íons, modificação assimétrica das bandas por reabsorção, acoplamento elétron-fônon diferencial, ou desaprisionamento de portadores de armadilhas — o ΔE_{ajuste} captura uma energia efetiva que mistura todas essas contribuições, sem correspondência com nenhuma grandeza física individualmente mensurável.

Para quantificar esta discrepância, Liu *et. al* [58] definiu a métrica de incerteza paramétrica:

$$\delta = \frac{|\Delta E_{ajuste} - \Delta E_{sep}|}{\Delta E_{sep}} \quad (2.16)$$

onde ΔE_{sep} é a separação energética obtida diretamente dos centros médios das bandas utilizadas no cálculo do LIR. Valores $\delta \approx 0$ indicam que o modelo de Boltzmann é consistente com a estrutura espectral real e o termômetro pode ser classificado como primário genuíno; valores elevados de δ indicam que mecanismos adicionais distorcem o ΔE efetivo, e o termômetro deve ser classificado como secundário, independentemente da qualidade do ajuste.

2.5.3 Modulação da emissão por transferência de energia

Em sistemas codopados com íons terras-raras, a presença de um íon aceitador de energia pode induzir não apenas redução da intensidade de emissão do doador, mas também alterações no perfil espectral das bandas — incluindo deslocamento do centroide, alargamento assimétrico e redistribuição de intensidade entre as componentes gaussianas associadas a diferentes subníveis Stark. Esses efeitos decorrem da supressão diferencial das componentes espectrais do doador pelo canal de transferência, cuja eficiência varia com a sobreposição espectral de cada componente em relação à banda de absorção do aceitador. Fenômenos análogos foram reportados em sistemas $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ em vidros germanato, onde a transferência quasi-ressonante entre os dois íons modifica o perfil espectral da emissão do Er^{3+} em função da concentração de Tm^{3+} [43], em pares $\text{Tb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ em vidros fosfato [44], e em sistemas $\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em teluretos, onde a eficiência de transferência de até 76% foi acompanhada de deformação visível das bandas de emissão do Sm^{3+} [45]. A Figura 2.11 ilustra esquematicamente o fenômeno de deformação e deslocamento de banda induzido pela transferência de energia.

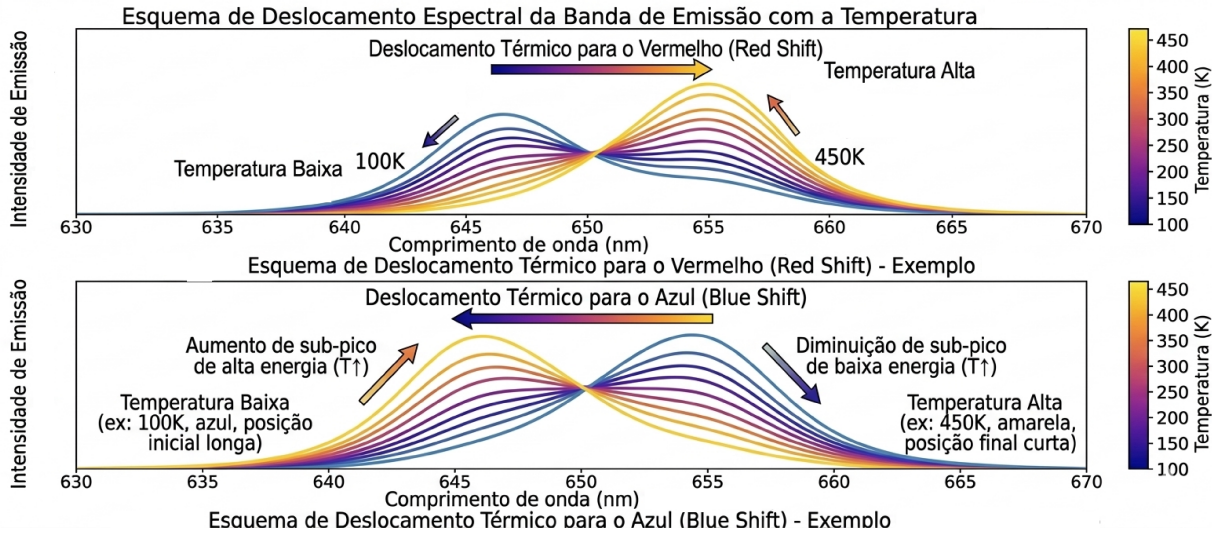


Figura 2.11: Exemplificação do fenômeno de deslocamento e deformação de banda produzido pela incorporação de íons aceitadores na matriz vítrea. Tanto o *redshift* (figura (a)) quanto o *blueshift* (figura (b)) podem ocorrer dependendo de qual componente é preferencialmente suprimida. *Fonte:* elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).

Capítulo 3

Materiais e métodos

Neste capítulo serão abordados os materiais e métodos do presente trabalho. Após formulação da hipótese, proposta de um modelo de análise e definição dos objetivos principais, conduziram-se medidas experimentais, tratamento computacional de dados, entre outras abordagens práticas a fim de se obter os resultados apresentados no capítulo seguinte.

3.1 Síntese das amostras

As amostras vítreas estudadas neste trabalho foram preparadas a partir da composição base do vidro fosfato, denominado PAN10K. Todo o processo de síntese foi realizado pelo Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas da Universidade Federal de Alagoas.

Três séries de amostras foram produzidas com porcentagem de peso x tal que: (i) amostras dopadas apenas com Sm^{3+} com $x = 0,5\%$, 1% , 2% , 3% , 4% e 5% ; (ii) amostras dopadas com Sm^{3+} fixo em $0,5\%$ e codopadas com Ho^{3+} variando em $x = 0,5\%$, 1% , 2% , 3% , 4% e 5% ; e (iii) amostras dopadas com Ho^{3+} fixo em 1% e codopadas Sm^{3+} variando nas mesmas porcentagens.

As amostras vítreas do sistema fosfato PAN10K foram preparadas pelo método de fusão e resfriamento rápido (*melt-quenching*). A matriz hospedeira foi composta pelos óxidos P_2O_5 , Al_2O_3 , Na_2O e K_2O , formando o sistema vítreo $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ (PAN10K).

Os reagentes utilizados na síntese foram P_2O_5 (99,9%), Al_2O_3 (99,5%), Na_2CO_3 (99,5%) e K_2CO_3 (99%), empregados como matérias-primas para obtenção da matriz

vítrea. As amostras dopadas foram obtidas pela adição controlada dos óxidos de terras raras Sm_2O_3 e Ho_2O_3 , de acordo com as concentrações nominais especificadas para cada composição.

A escolha da composição PAN10K deve-se à combinação das propriedades individuais de seus constituintes. O P_2O_5 atua como principal formador de rede, proporcionando elevada transparência óptica e alta solubilidade para íons terras raras. Os óxidos alcalinos Na_2O e K_2O atuam como modificadores de rede, reduzindo a temperatura de fusão e favorecendo a homogeneidade estrutural do vidro. Já o Al_2O_3 atua como óxido intermediário, aumentando a durabilidade química, a resistência mecânica e a estabilidade térmica da matriz vítrea [19].

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Espectroscopia de absorção óptica

Para a análise de Absorção Óptica (AO), foi utilizado o espectrômetro Shimadzu UV3600, no intervalo de 340 nm a 1000 nm, absorção no UV-Vis-NIR. A absorbância A é registrada diretamente pelo equipamento em função do comprimento de onda, conforme definido pela Lei de Beer-Lambert (Equação 2.3). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos por meio de um espectrômetro LabRAM HR Evolution (Horiba Scientific), equipado com laser de excitação em 532 nm. A subtração da linha de base (*baseline subtraction*) foi aplicada a todos os espectros para remoção da fluorescência residual de fundo, e os espectros foram normalizados pela banda mais intensa para comparação entre amostras. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente no RELAM (Rede de Laboratório Multiusuários) do INFIS-UFU.

3.2.3 Fotoluminescência em função da temperatura

As medidas de fotoluminescência (PL) em função da temperatura foram realizadas no intervalo de 77 a 480 K, com passo de 10 K. O resfriamento das amostras foi obtido

por um criostato de fluxo de nitrogênio líquido modelo Janis VPF-100, com controlador de temperatura Lake Shore modelo 331, capaz de operar no intervalo de 77 a 500 K com estabilidade de $\pm 0,1$ K. As amostras foram fixadas sobre o dedo-frio do criostato com pasta condutora de calor para garantir bom contato térmico, e o conjunto foi mantido sob vácuo durante todas as medidas para evitar condensação de umidade sobre a amostra.

A excitação óptica foi realizada com um laser de diodo contínuo em $\lambda_{exc} = 405$ nm. A potência do laser incidente sobre a amostra foi monitorada continuamente com um medidor de potência óptico e mantida estável durante toda a sequência de medidas. A luz emitida pela amostra foi coletada em geometria de espalhamento lateral a 90° em relação ao feixe de excitação, colimada por lentes e focalizada na fenda de entrada de um espectrômetro compacto Thorlabs CCS200, com resolução espectral de ~ 4 pixels/nm no intervalo de 200 a 1000 nm. Um filtro passa-longa (*long-pass filter*) com borda em 450 nm foi inserido no caminho óptico de detecção para rejeitar a luz espalhada do laser de excitação. O tempo de integração foi ajustado para maximizar a relação sinal-ruído sem saturação do detector. Os espectros brutos foram corrigidos pela resposta espectral do sistema de detecção e normalizados pelo produto potência $\times$ tempo de integração.

3.2.4 Medidas de tempo de vida de luminescência

As medidas de tempo de vida de luminescência do estado excitado $^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} foram realizadas utilizando o mesmo criostato Janis VPF-100, no mesmo intervalo de temperatura de 77 a 480 K. O laser de excitação em 405 nm foi modulado em modo pulsado por um *chopper*, gerando pulsos de excitação com duração suficientemente curta em relação ao tempo de decaimento da emissão ($\tau \sim 10 \mu\text{s}$). A emissão da amostra foi detectada por um fotodetector de silício de alta sensibilidade e o sinal foi registrado por um osciloscópio digital. Os dados de decaimento $I(t)$ foram ajustados por uma função monoexponencial (Equação 2.8), e o tempo de vida τ foi extraído como parâmetro livre do ajuste.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no período de desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente são apresentados os resultados da espectroscopia de absorção das amostras estudadas, seus principais níveis de transição eletrônica e destacadas as bandas de absorção mais relevantes. Em seguida foram apresentados os resultados obtidos para as medições de fotoluminescência em função da temperatura. Ainda dentro da abordagem da PL, introduziram-se os ajustes realizados por meio do modelo de Arrhenius, no intuito de se obter uma compreensão mais refinada sobre o *quenching* e anti-*quenching* térmico. Na sequência, os resultados para o tempo de vida de luminescência, espectroscopia Raman e termometria óptica são apresentados.

4.1 Espectroscopia de absorção óptica

Os espectros de absorção das amostras PAN10K dopadas com o íon Sm^{3+} são apresentados na Figura 4.1. Para todas as bandas de absorção, verifica-se que, com o aumento da concentração, a intensidade de absorbância apresenta uma variação crescente. Neste caso, quanto maior a concentração de íons dopantes presentes na amostra, maior será a absorção de radiação incidente, o que está em conformidade com a lei de Beer-Lambert.

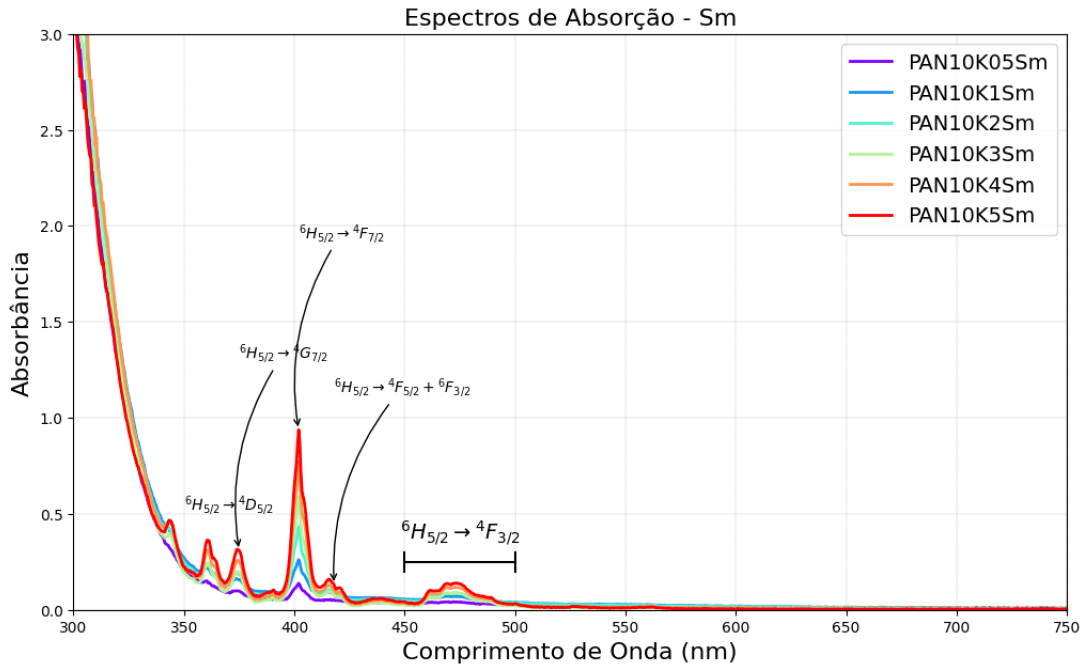


Figura 4.1: Espectros de absorção óptica para amostras PAN10K + Sm^{3+} . Fonte: elaborado pelo autor (2026).

As bandas de absorção observadas são características do íon Sm^{3+} e correspondem a transições eletrônicas do tipo $4f$ a partir do estado fundamental $^6\text{H}_{5/2}$ para diferentes níveis excitados. Essas transições apresentam bandas com um pequeno alargamento, decorrente do fato de os elétrons dos níveis $4f$ estarem blindados da influência do campo cristalino da matriz vítrea pelas camadas eletrônicas $5s^25p^6$.

As posições das bandas são invariáveis com o aumento da concentração, pois a perturbação da matriz vítrea sobre os íons não é significativa. Além disso, as bandas foram relacionadas às suas transições eletrônicas características, como pode ser verificado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Bandas de absorção observadas para as amostras dopadas com Sm^{3+} .

Comprimento de onda (nm)	Transição
~ 365	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4D_{5/2}$
~ 375	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$
~ 405	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$
~ 418	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^6F_{3/2}$
$\sim 465\text{--}480$	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$
~ 520	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^6H_{7/2}$
~ 560	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$
~ 640	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{1/2}$

Destaca-se a banda de absorção centrada em aproximadamente 405 nm, atribuída à transição ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ do Sm^{3+} . Este comprimento de onda coincide com o laser de excitação utilizado nas medidas de fotoluminescência (PL) em função da temperatura e do tempo de vida de luminescência, garantindo absorção eficiente pela amostra.

Os valores de absorbância obtidos para cada amostra no comprimento de onda de 405 nm são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de absorbância das amostras dopadas com Sm^{3+} em 405 nm.

Amostra	Absorbância - 405nm
PAN10K0,5Sm	0.091
PAN10K1Sm	0.172
PAN10K2Sm	0.258
PAN10K3Sm	0.325
PAN10K4Sm	0.429
PAN10K5Sm	0.525

Na Figura 4.2 apresentam-se os espectros de absorção das amostras dopadas com o íon terra-rara Ho^{3+} . As principais bandas de absorção podem ser atribuídas às transições a partir do estado fundamental 5I_8 . Estas foram classificadas de acordo com as transições eletrônicas e as informações correspondentes podem ser verificadas na Tabela 4.3.

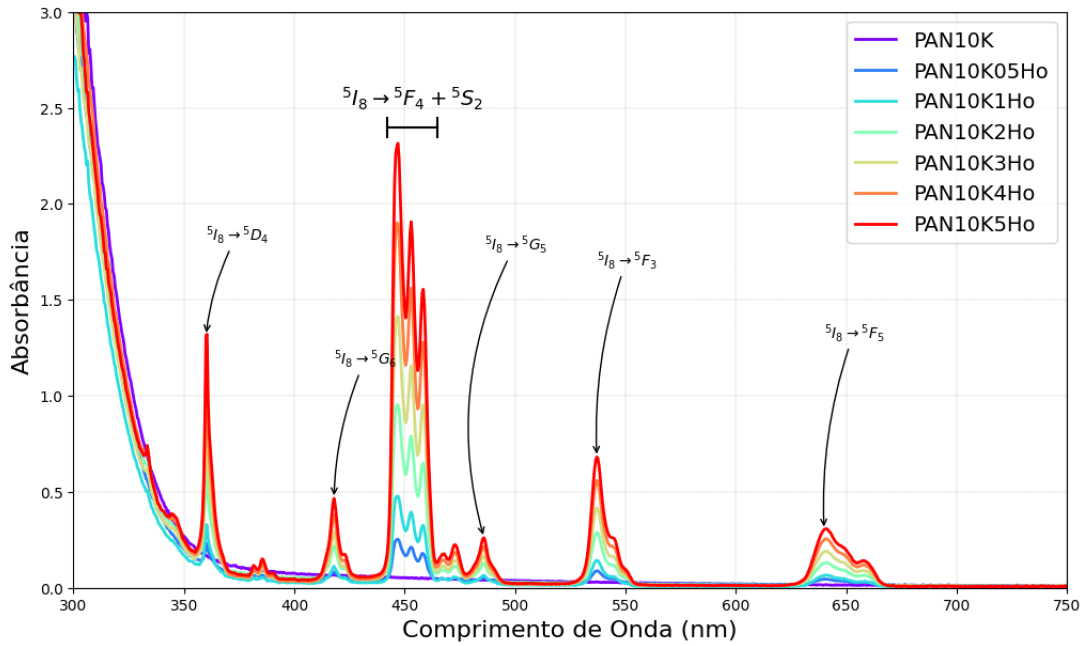


Figura 4.2: Espectros de absorção das amostras dopadas apenas com Ho^{3+} . Fonte: elaborado pelo autor (2026).

Tabela 4.3: Bandas de absorção observadas para as amostras dopadas com Ho^{3+} .

Comprimento de onda (nm)	Transição
~360	$^5I_8 \rightarrow ^5D_4$
~415	$^5I_8 \rightarrow ^5G_6$
~445–460	$^5I_8 \rightarrow ^5F_4 + ^5S_2$
~485	$^5I_8 \rightarrow ^5G_5$
~540	$^5I_8 \rightarrow ^5F_3$
~640–650	$^5I_8 \rightarrow ^5F_5$

Os espectros das amostras dopadas com Ho^{3+} apresentam bandas bem definidas típicas das transições $4f$ - $4f$ dos íons terras raras. Além disso, à medida que a concentração de dopante aumenta, observa-se o crescimento sistemático da intensidade das bandas de absorção, o que é indício de que a incorporação do íon na rede vítrea é eficiente, aumentando a probabilidade de absorção óptica.

Outro aspecto importante é que não há alargamento excessivo nem deformação severa das bandas com o aumento da concentração de Ho, indicando boa dispersão dos íons na matriz.

A banda de absorção observada entre 445 e 460 nm é a mais intensa do íon Ho^{3+} .

Essa característica resulta principalmente da sobreposição das transições para os níveis 5F_4 e 5S_2 , que apresentam pequena separação energética, além da contribuição de estados eletrônicos próximos. A elevada intensidade dessa banda revela uma alta probabilidade de absorção óptica nessa região espectral, favorecendo a excitação eficiente do íon Ho^{3+} . Após a absorção, os níveis 5F_4 e 5S_2 podem atuar como estados intermediários em diferentes processos radiativos e não radiativos, desempenhando papel importante em fenômenos de luminescência, transferência e conversão ascendente de energia.

A banda situada na região de 640–650 nm associada à transição $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ é particularmente importante para este trabalho, porque essa região espectral apresentou sobreposição às emissões do Sm^{3+} nas amostras co-dopadas, favorecendo mecanismos de transferência de energia e distorções espectrais exploradas na análise de termometria óptica (LIR).

A Tabela 4.4 apresenta os valores de absorbância do Ho^{3+} para os comprimentos de onda 640nm e 650nm compreendidos nessa faixa espectral.

Tabela 4.4: Valores de absorbância das amostras dopadas com Ho^{3+} em 640 nm - 650 nm

Amostra	Absorbância - 640 nm	Absorbância - 650 nm
PAN10K0,5Ho	0.046	0.032
PAN10K1Ho	0.065	0.043
PAN10K2Ho	0.129	0.085
PAN10K3Ho	0.188	0.123
PAN10K4Ho	0.250	0.160
PAN10K5Ho	0.303	0.197

A Figura 4.3 apresenta, os espectros de absorção das amostras co-dopadas contendo os dois íons dopantes. Na Figura 4.3-a, as amostras possuem concentração fixa de Ho^{3+} em 1% e as concentrações de Sm^{3+} variam entre 0,5% a 5%. Na Figura 4.3-b ocorre o inverso: a concentração de Sm^{3+} permanece fixa em 0,5% e as concentrações de Ho^{3+} variam entre 0,5% a 5%.

Nas amostras co-dopadas em que a concentração de Ho^{3+} foi mantida constante em 1% (Figura 4.3-a), observou-se que a banda situada em 405 nm, característica do íon Sm^{3+} , aumenta a medida que a concentração de dopantes aumenta, enquanto que a banda de absorção do Ho^{3+} situada em 640 nm permanece estável.

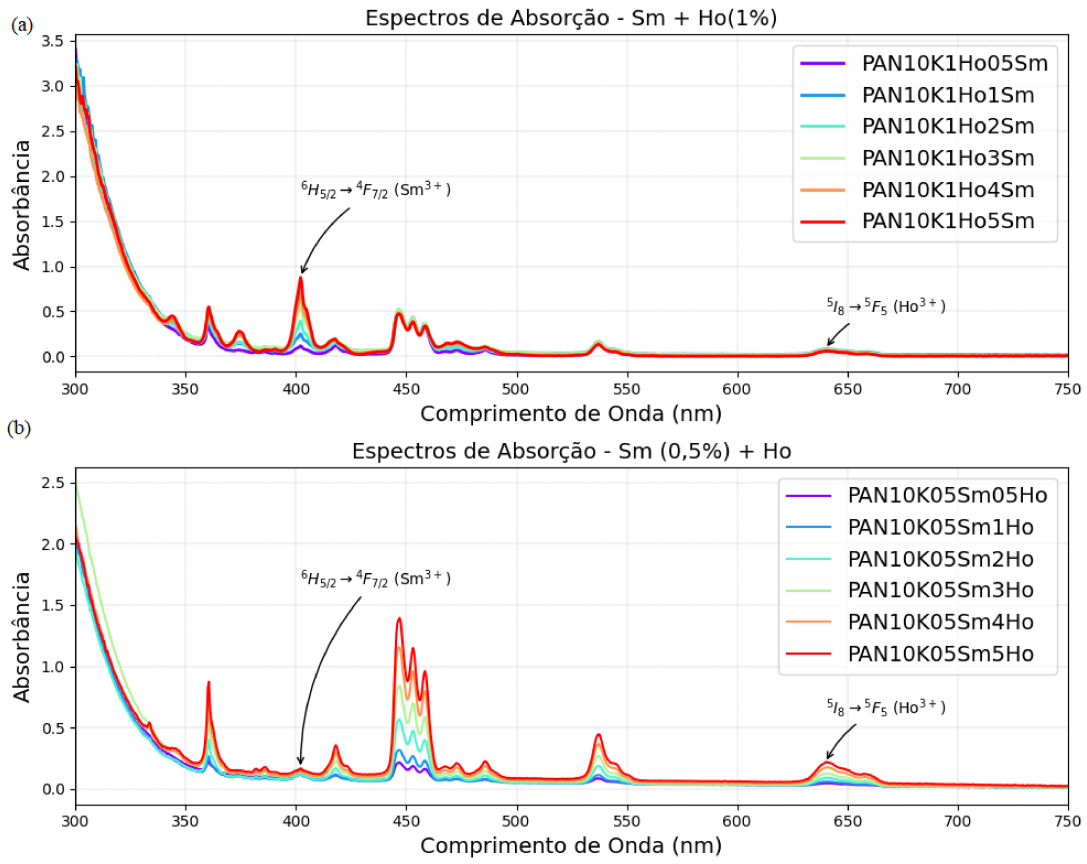


Figura 4.3: Espectros de absorção das amostras co-dopadas. (a): amostras com concentração de Ho^{3+} fixa em 1% e concentração de Sm^{3+} variando de 0.5 a 5%. (b) amostras com concentração de Sm^{3+} fixa em 0.5% e concentração de Ho^{3+} variando de 0.5% a 5%. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

Na Figura 4.3-b observa-se que, nas amostras codopadas contendo concentração fixa de Sm^{3+} (0,5%) e concentrações crescentes de Ho^{3+} , a banda associada ao Sm^{3+} em 405 nm, atribuída à transição ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, permanece relativamente estável, uma vez que a concentração de Sm^{3+} foi mantida constante em todas as amostras. Enquanto que há um aumento progressivo da intensidade das bandas atribuídas ao Ho^{3+} , principalmente na região em torno de 640 nm, correspondente à transição ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_5$.

A proximidade energética entre algumas transições do Sm^{3+} e do Ho^{3+} favorece processos de relaxação cruzada e redistribuição populacional, fenômenos relacionados a processos não radiativos [5, 26].

Um aspecto importante observado nos espectros de absorção das amostras codopadas é a preservação das características espectrais individuais dos íons Sm^{3+} e Ho^{3+} . As bandas associadas a cada terra rara mantêm suas posições espectrais e perfis característicos mesmo com o aumento da concentração do segundo dopante, sem evidências significativas de deslocamentos acentuados das bandas de absorção.

Esse comportamento sugere que a co-dopagem não promove alterações significativas nas bandas de absorção dos íons terras raras, indicando a manutenção das principais características eletrônicas dos dopantes. Contudo, as interações locais entre os íons e a estrutura da matriz hospedeira podem ser afetadas, originando processos de transferência de energia, redistribuição populacional e modificações nos perfis espectrais de emissão não evidentes nos espectros de absorção, o que será discutido na seção de Fotoluminescência.

Esse resultado é particularmente relevante para aplicações em termometria óptica, pois a manutenção das assinaturas espectrais individuais dos íons facilita a identificação das transições envolvidas nos mecanismos de transferência de energia e na razão de intensidades luminescentes (LIR).

4.2 Fotoluminescência

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para as medidas de fotoluminescência das amostras estudadas, obtidos a partir da excitação em 405 nm. As medidas foram realizadas variando-se a temperatura no intervalo de 77 K a 480 K.

A Figura 4.4 apresenta os espectros de emissão das amostras dopadas com íons Sm^{3+} , em diferentes concentrações de dopagem. Observam-se bandas características atri-

buídas às transições radiativas a partir do nível excitado $^4G_{5/2}$ para os níveis centrados aproximadamente em 565, 600, 650 e 710 nm, correspondentes às transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, respectivamente. Dentre as emissões observadas, a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ apresentou maior intensidade relativa, comportamento típico do Sm^{3+} em matrizes vítreas.

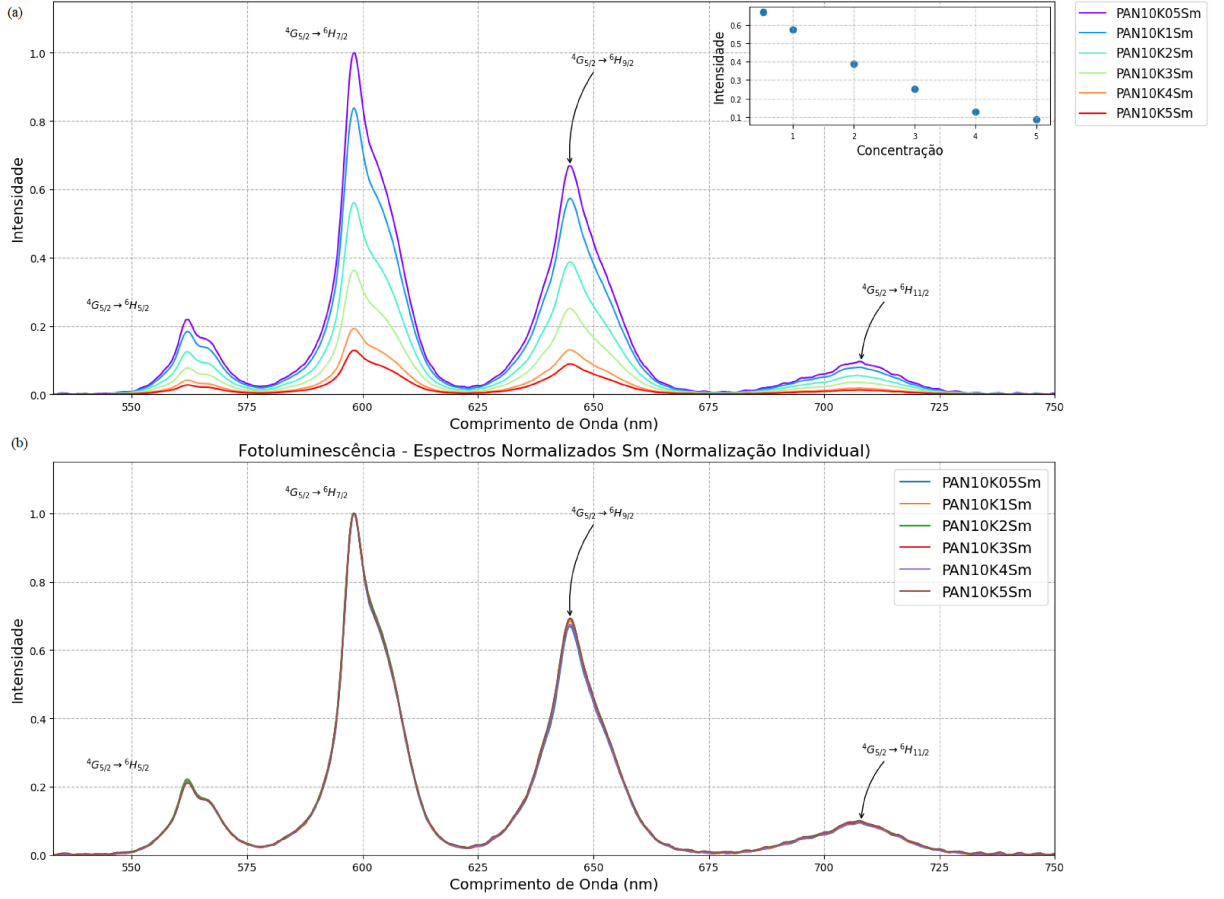


Figura 4.4: Espectro de fotoluminescência de amostras dopadas com Sm^{3+} , análise em função da concentração de dopagem a temperatura ambiente. (a): espectros normalizados pelo valor máximo global para verificar a variação de intensidade com a mudança de concentração. *Inset*: representa a supressão da intensidade de luminescência do pico centrado em 650 nm em função da concentração. (b): espectros normalizados pelo valor máximo de cada curva, evidenciando a manutenção do formato do espectro para cada concentração. *Fonte*: elaborado pelo autor (2026).

Na Figura 4.4-a, nota-se que a intensidade de luminescência para baixas concentrações de Sm^{3+} , apresenta valores mais elevados, seguido de redução progressiva da emissão para concentrações mais altas. O máximo de intensidade ocorre para a amostra PAN10K05Sm, na qual a concentração de Sm^{3+} é 0,5%. Acima desse valor, ocorre uma supressão da intensidade caracterizada por um fenômeno conhecido com *quenching por concentração* [46], no qual parte da energia armazenada no nível emissor $^4G_{5/2}$ é transferida para íons adjacentes, promovendo canais de relaxação não-radiativa e reduzindo a

eficiência quântica de emissão [46, 47].

O *inset* da Figura 4.4-a, referente à intensidade da banda em aproximadamente 650 nm em função da concentração, evidencia quantitativamente o comportamento monotônico de redução da emissão como o aumento da concentração, corroborando a ocorrência de *quenching*.

A Figura 4.4-b, correspondente aos espectros individualmente normalizados, fornece informações importantes sobre a evolução do perfil espectral com o aumento da concentração de Sm^{3+} . Observa-se que os espectros permanecem sobrepostos, sem deslocamentos significativos das bandas de emissão ou alterações expressivas nas larguras espectrais.

Esse resultado sugere que o aumento da concentração não promove alterações estruturais relevantes na vizinhança local dos íons de Sm^{3+} na matriz vítrea. Assim, o principal efeito induzido pela concentração está relacionado ao aumento das interações não-radiativas por interação íon-íon.

Adicionalmente, a natureza desordenada da matriz vítrea pode contribuir para um comportamento gradual do *quenching*, uma vez que a distribuição aleatória dos íons Sm^{3+} produz uma ampla variação de distâncias interiônicas e probabilidades de transferência de energia, diferentemente do que ocorre em sistemas cristalinos altamente ordenados.

Os espectros de emissão apresentados na Figura 4.4 foram previamente corrigidos em relação à absorbância de cada amostra, de modo que as intensidades foram normalizadas pelo respectivo valor de absorbância obtido no comprimento de onda de excitação. Esse procedimento foi realizado com o objetivo de minimizar a influência das diferenças de absorção óptica entre as amostras, permitindo uma comparação mais confiável da eficiência de luminescência em função da concentração de Sm^{3+} .

A Figura 4.5 apresenta a variação das áreas integradas das bandas de emissão do Sm^{3+} em diferentes regiões espectrais em função da concentração de dopagem. Verifica-se que, para todas as bandas, as áreas diminuem à medida que a concentração de íons aumenta. As bandas centradas nas regiões de 580-620 nm e 620-680 nm apresentaram maiores valores absolutos de área, em concordância com a predominância das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ nos espectros de emissão do Sm^{3+} . O comportamento aproximadamente exponencial decrescente sugere o aumento progressivo dos processos não-radiativos associados às interações Sm-Sm, favorecidos pela diminuição da distância

média entre os íons dopantes.

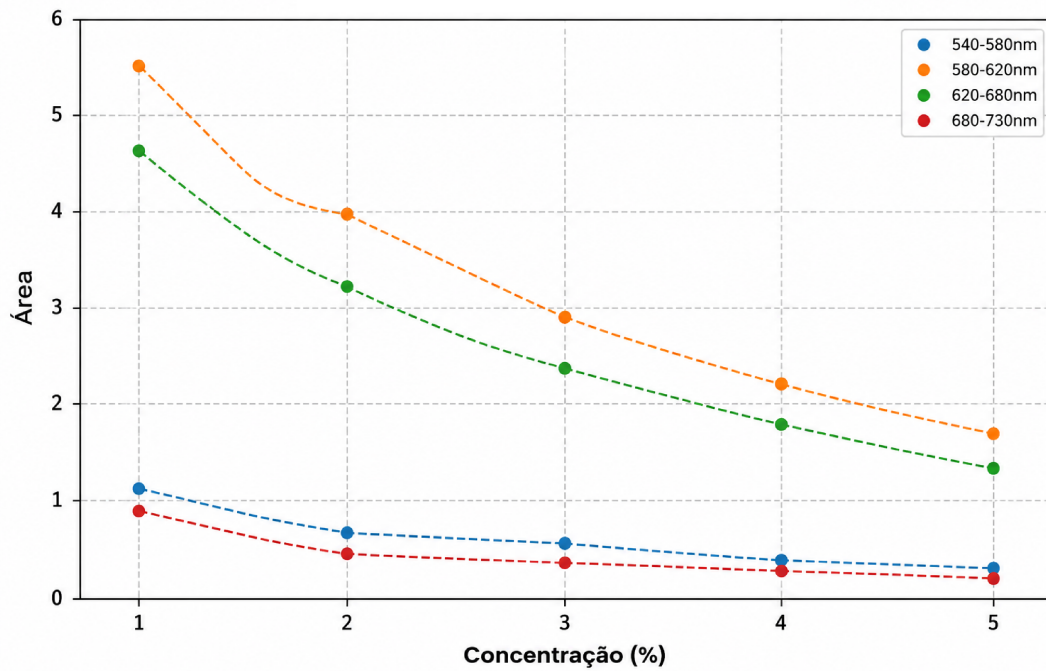


Figura 4.5: Áreas integradas das bandas de emissão do Sm^{3+} em diferentes regiões espectrais em função da concentração de dopagem, evidenciando a redução progressiva da intensidade luminescente devido ao fenômeno de *quenching* por concentração. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

A Figura 4.6 revela os espectros de luminescência em função da temperatura para as amostras dopadas somente com o íon Sm^{3+} . Nota-se a preservação da forma geral do espectro com o aumento da temperatura, sem deformações significativas. Porém, para temperaturas mais elevadas, é notável que a intensidade de luminescência diminui significativamente, devido ao *quenching* térmico. Na concentração de 0.5%, a mais baixa, justifica-se a redução da intensidade (*quenching*) pela redistribuição populacional de níveis Stark, evidenciado também pelo suave alargamento das bandas de luminescência dos espectros. Para concentrações maiores de Sm, como 4% e 5%, a intensidade é suprimida também por possíveis interações entre íons vizinhos.

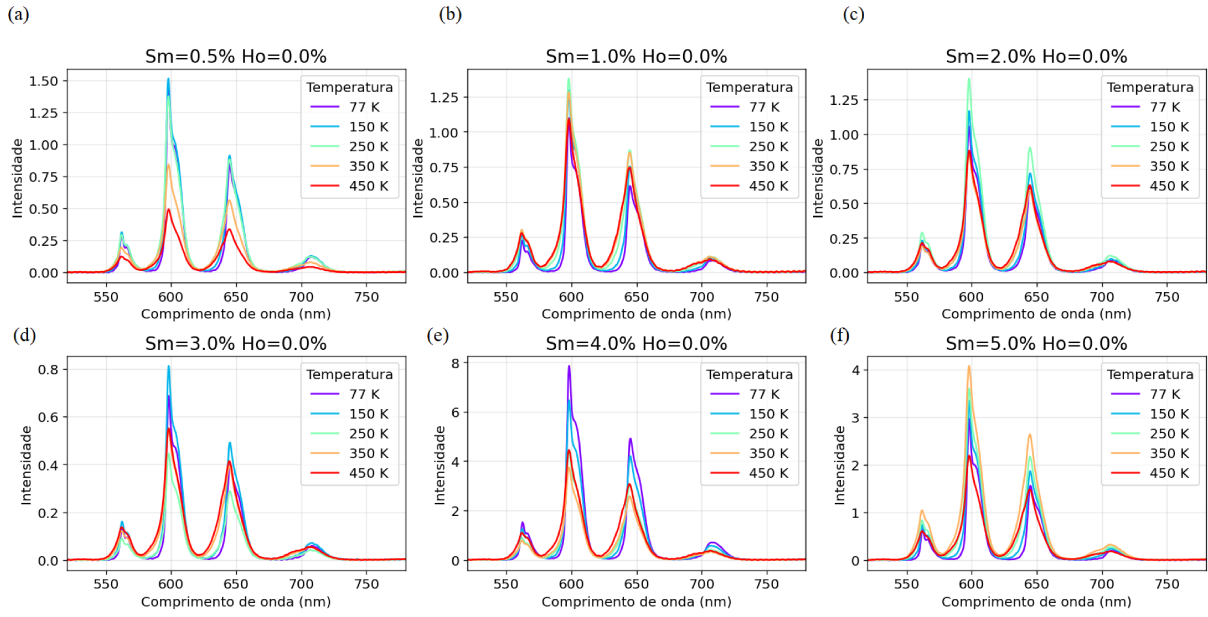


Figura 4.6: Espectros de luminescência em função da temperatura para amostras dopadas somente com Sm para várias concentrações: (a) $[Sm] = 0.5\%$, (b) $[Sm] = 1\%$, (c) $[Sm] = 2\%$, (d) $[Sm] = 3\%$, (e) $[Sm] = 4\%$, (f) $[Sm] = 5\%$. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

Os espectros de luminescência das amostras co-dopadas com Sm^{3+} e Ho^{3+} , em que a concentração de Ho^{3+} permanece fixa em 1% são apresentados na Figura 4.7. O formato dos espectros é idêntico aos espectros das amostras dopadas somente com Sm^{3+} , indicando que a presença do Ho^{3+} não implica em luminescência característica deste, pois esta é suprimida pela luminescência eficiente do Sm^{3+} e também pela baixa eficiência de absorção do Ho^{3+} na região da excitação utilizada (405 nm).

Para as amostras co-dopadas com Sm^{3+} e Ho^{3+} em que a concentração de Sm^{3+} é mantida fixa em 0,5% (Figura 4.8) o formato dos espectros e as posições das bandas são idênticos àqueles das Figuras 4.5 e 4.7 (onde as amostras contêm apenas Sm^{3+} e $Sm^{3+} + Ho^{3+}$ fixo em 1%, respectivamente). Porém, observa-se que, nas amostras co-dopadas, a presença do Ho produz uma redução na intensidade da luminescência da banda centrada em 645nm, correspondente à transição eletrônica $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$.

A Figura 4.8 apresenta este fato a partir de um espectro normalizado pelo valor máximo de intensidade de cada curva, evidenciando a supressão da banda de 645 nm a medida que a concentração de Ho^{3+} aumenta.

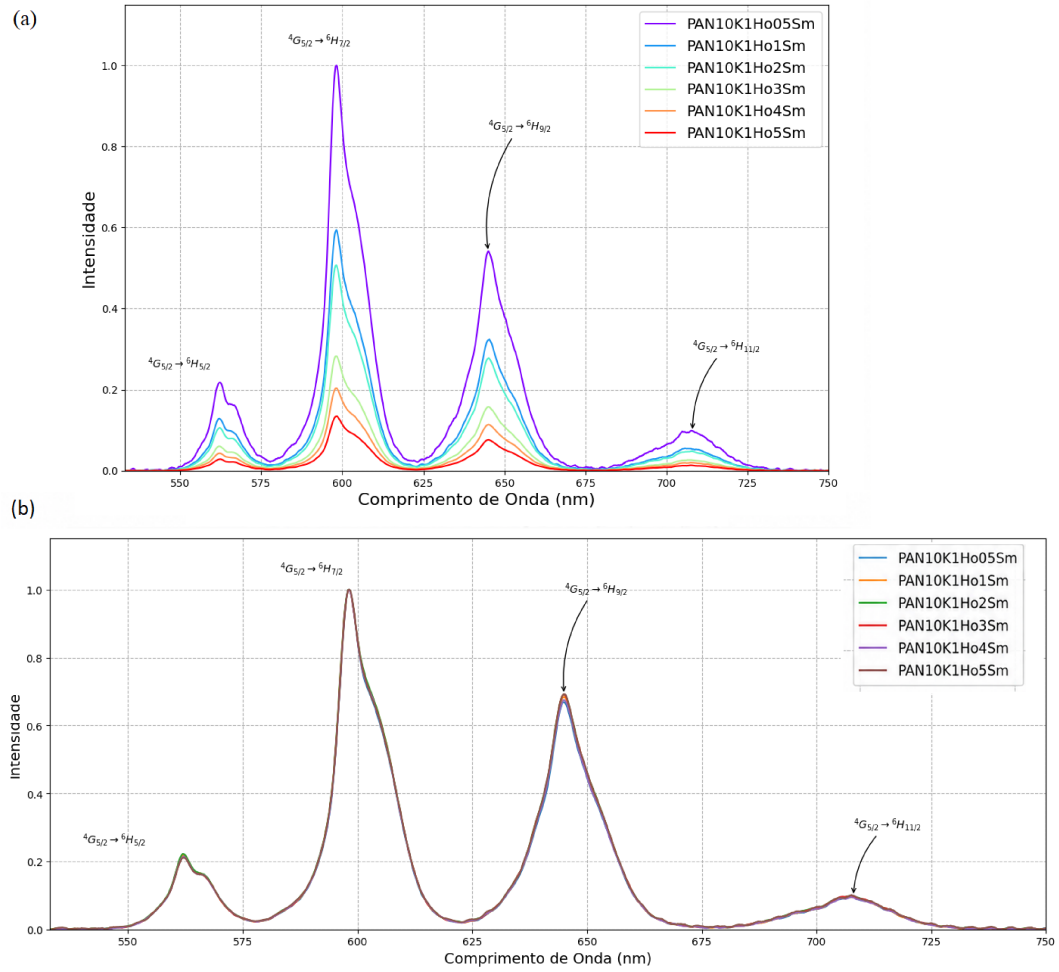


Figura 4.7: Espectros de emissão fotoluminescente das amostras co-dopadas com Sm^{3+} e Ho^{3+} , mantendo-se fixa a concentração de Ho^{3+} em 1% e variando a concentração de Sm^{3+} sob excitação em 405 nm. (a) espectros normalizados pelo valor máximo global. (b) espectros sobrepostos devido à normalização individual de cada curva. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

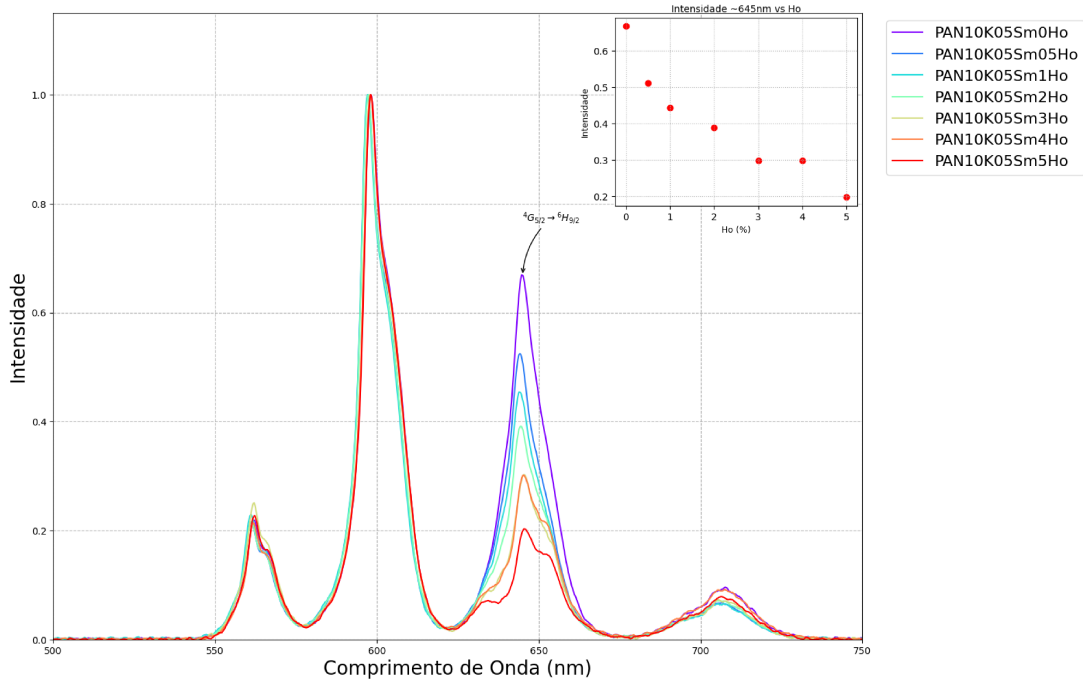


Figura 4.8: Espectros de emissão fotoluminescente das amostras co-dopadas mantendo-se fixa a concentração de Sm^{3+} em 0,5% e variando a concentração de Ho^{3+} sob excitação em 405 nm. *Inset*: variação da intensidade de luminescência do pico em 650 nm em função da concentração de Ho. *Fonte*: elaborado pelo autor (2026).

Com o aumento da concentração de Ho^{3+} na matriz, a distância média entre os íons Sm^{3+} e Ho^{3+} diminui, e os processos de transferência de energia se intensificam. Além disso, como pode ser visto na Figura 4.9, há uma sobreposição espectral entre os picos de absorvância do Ho^{3+} e emissão do Sm^{3+} em 645 nm, indicando transferência de energia ressonante. O que explica a redução progressiva da intensidade no pico centrado em 650 nm mostrado na Figura 4.8.

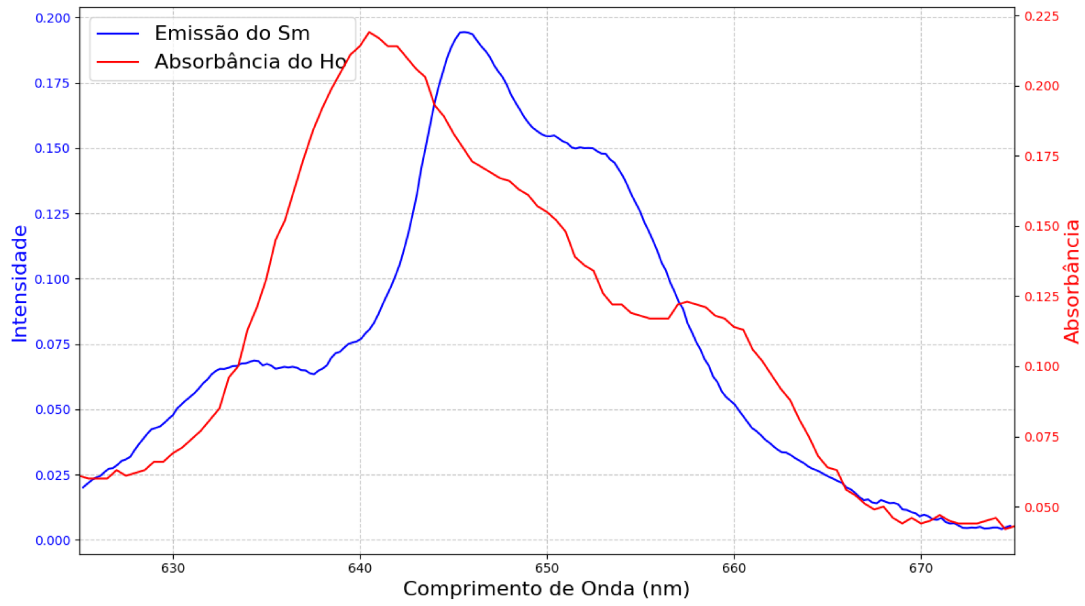


Figura 4.9: Sobreposição espectral entre as bandas de emissão do Sm^{3+} (linha azul) e absorção do Ho^{3+} (linha vermelha). *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

Os resultados de PL em função da temperatura para amostras co-dopadas com diferentes concentrações de Ho^{3+} e Sm^{3+} fixas, respectivamente, são apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11.

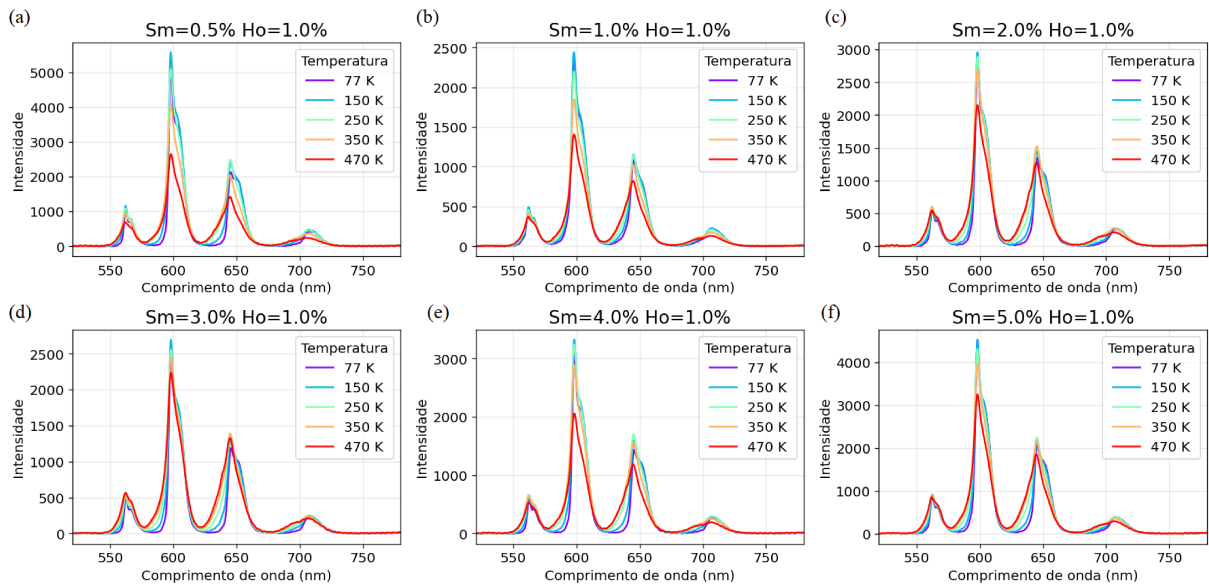


Figura 4.10: Espectros de luminescência em função da temperatura para amostras co-dopadas, Ho^{3+} fixo em 1%. As figuras de (a) a (f) representam as variações na concentração de Sm^{3+} , sendo (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% e (f) 5%. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

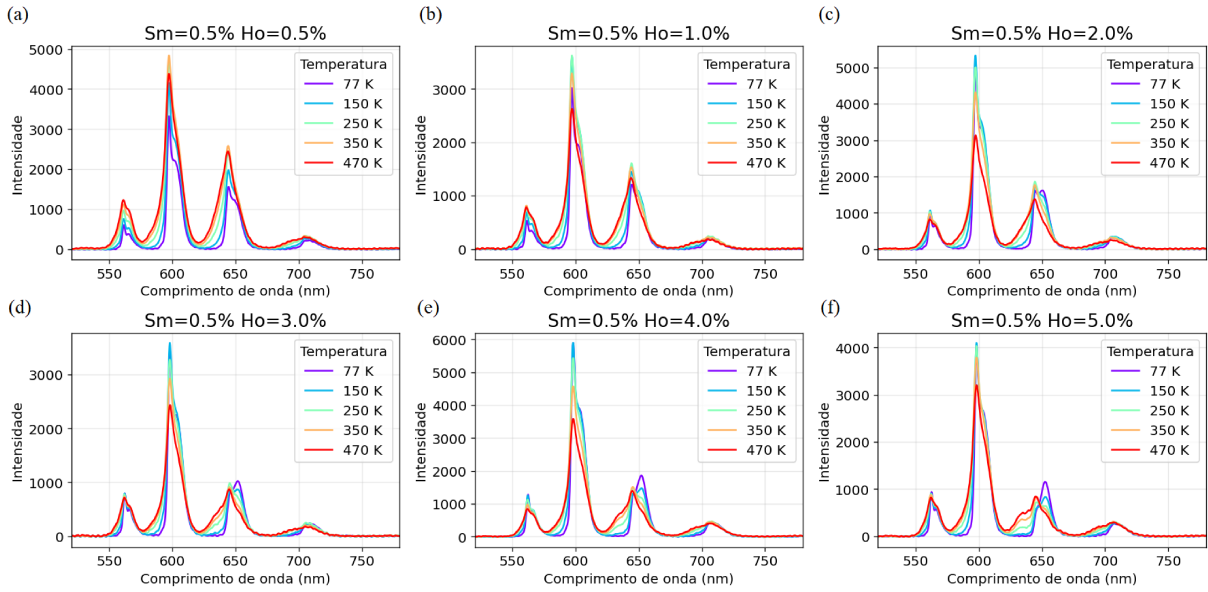


Figura 4.11: Espectros de luminescência em função da temperatura para amostras co-dopadas, Sm^{3+} fixo em 0,5%. As figuras de (a) a (f) representam as variações na concentração de Ho^{3+} , sendo (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% e (f) 5%. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

Nota-se que nas amostras co-dopadas, as intensidades de luminescência aumentam, inicialmente, a medida que a temperatura aumenta, porém, há uma temperatura crítica, a partir da qual o sistema começa a experimentar uma supressão da intensidade de luminescência. Essa temperatura varia de amostra para amostra, mas como pode ser visto na Figura 4.10, a partir de 200 K todas as amostras já estão experimentando esse efeito, de modo que, em média, o *quenching* térmico se manifesta a partir dos 200 K. A medida que a temperatura aumenta, as intensidades dos picos de luminescência são suprimidas.

As vibrações na rede causadas pelo aumento da temperatura podem induzir o desaprisionamento de portadores de carga. Estes podem se encontrar em poços de potencial na matriz hospedeira devido ao campo cristalino. Com as vibrações da rede, os portadores recebem energia suficiente para se desarmadilharem dos poços de potenciais e passam a se comportar como portadores livres, trocando energia com íons emissores e possibilitando um aumento na intensidade de luminescência, gerando um efeito conhecido como *anti-quenching* térmico [48].

Outro fenômeno que pode causar o aumento da intensidade de luminescência com a temperatura, é a redistribuição de subníveis Stark. Os íons terras-raras possuem níveis de energia 4f blindados pelos elétrons das camadas mais externas. Mesmo assim, o campo cristalino local da matriz perturba os níveis de energia causando quebra de dege-

nerescência. Assim, os elétrons podem ocupar diferentes subníveis de energia, a partir do qual podem retornar ao estado fundamental emitindo fótons com comprimentos de onda ligeiramente diferentes, gerando um alargamento da banda de emissão [14, 21].

Com o aumento da temperatura, os elétrons excitados recebem energia extra para ocuparem subníveis cada vez mais energéticos, gerando um aumento da emissão. Estes efeitos são visíveis nos dados de luminescência apresentados nas Figura 4.10 e Figura 4.11.

Nos sistemas co-dopados analisados, a coexistência entre *quenching* e *anti-quenching* térmicos sugere a presença de múltiplos mecanismos competitivos de redistribuição populacional. Como os íons Ho^{3+} apresentam níveis eletrônicos energeticamente próximos das bandas emissoras do Sm^{3+} , torna-se possível a ocorrência de processos de transferência de energia termicamente assistidos, cuja eficiência depende da temperatura. Esse comportamento é particularmente evidente nas amostras com maiores concentrações de Ho^{3+} , nas quais as modificações das intensidades relativas das bandas tornam-se mais pronunciadas.

As Figura 4.12 e a Figura 4.13 apresentam as áreas integradas de cada banda de luminescência, para cada concentração de dopantes, para as amostras co-dopadas onde Sm^{3+} se mantém fixo em 0,5% e Ho^{3+} em 1% respectivamente.

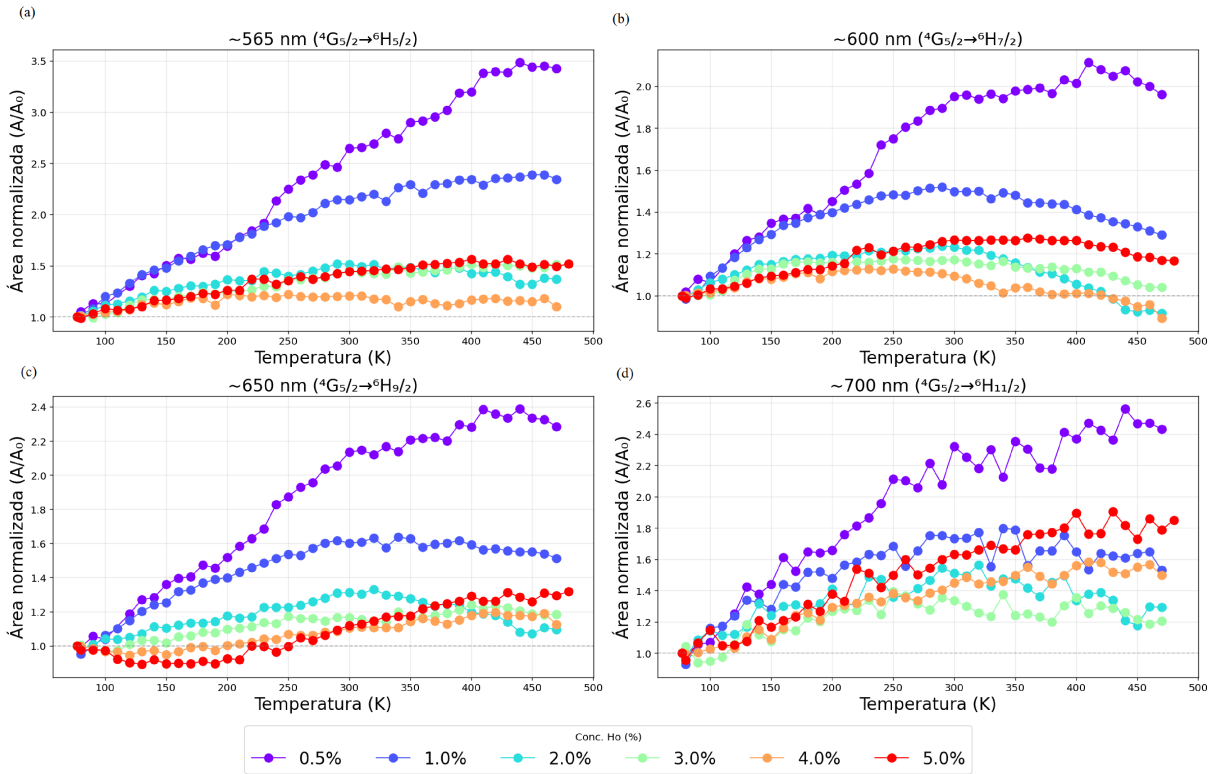


Figura 4.12: Área integrada de cada banda de luminescência para todas as concentrações de Ho^{3+} . Sm^{3+} fixo em 0,5%. (a) banda de 565 nm, (b) banda em 600 nm, (c) banda centrada em 650 nm, (d) banda de 700 nm. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

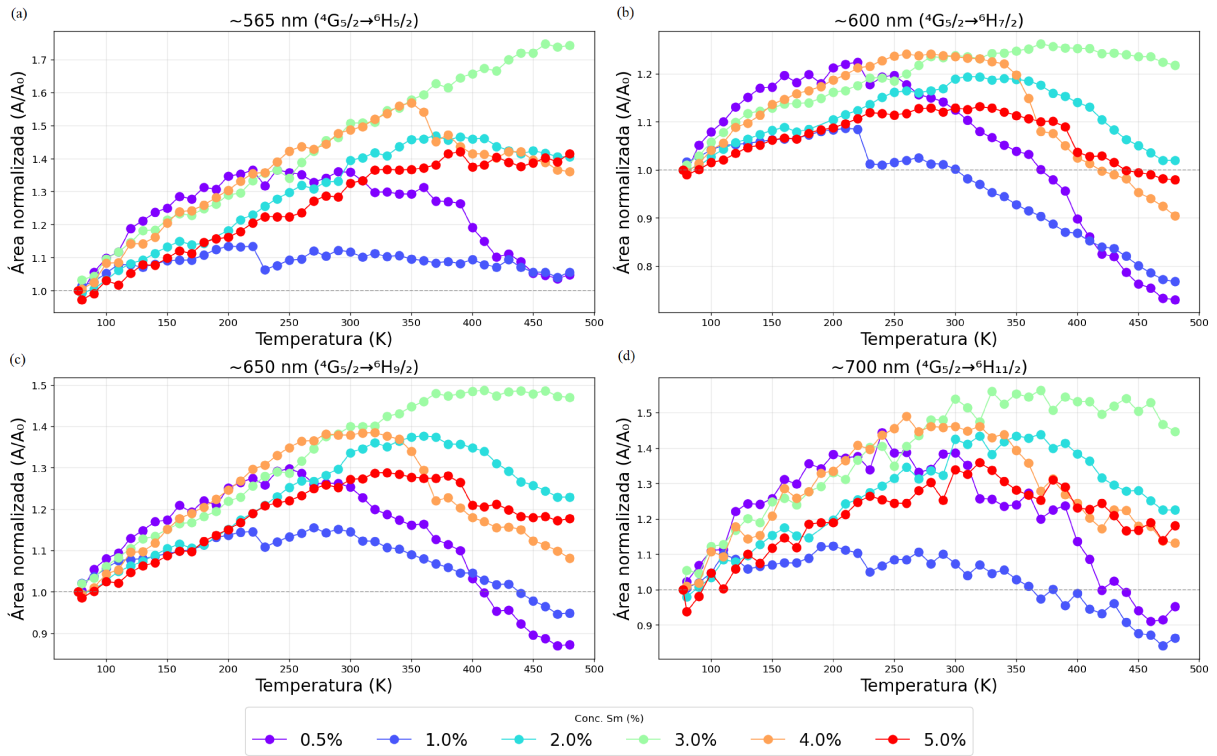


Figura 4.13: Área integrada de cada banda de luminescência para todas as concentrações de Sm^{3+} . Ho^{3+} fixo em 1%. (a) banda de 565 nm, (b) banda em 600 nm, (c) banda centrada em 650 nm, (d) banda de 700 nm. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

As áreas integradas em função da temperatura refletem a evolução da intensidade total de cada banda. É possível notar, na Figura 4.12 que todas as bandas sofrem com um *quenching* térmico para altas temperaturas. Para baixas concentrações de Ho^{3+} , o *anti-quenching* térmico é mais evidente e retarda a diminuição na intensidade da luminescência. Isso decorre do fato de que em altas concentrações de Ho^{3+} , novas rotas de decaimento não-radiativo se tornam mais prováveis, diminuindo a eficiência de emissão do Sm^{3+} , enquanto que em concentrações de Ho^{3+} menores, o Sm^{3+} possui alta eficiência de luminescência devido ao efeito inverso de *quenching* térmico, provavelmente mediado por portadores armadilhados.

Os valores calculados para a área estão normalizados com relação à área de temperatura igual a 77 K. Essa normalização permite uma análise relacional muito relevante, pois na menor temperatura, as vibrações da rede são relativamente menores e os processos térmicos ainda não foram devidamente ativados, portanto, avalia-se a variação da área com relação ao estado de menor energia do sistema no qual apenas processos de transição eletrônica são permitidos.

Nas amostras em que a concentração de Sm^{3+} foi mantida fixa em 0,5% e a concentração de Ho^{3+} foi aumentada (Figura 4.11), observa-se um comportamento particularmente relevante na banda de emissão centrada em aproximadamente 645 nm, atribuída à transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ do Sm^{3+} . Com o aumento da temperatura, essa banda apresenta um deslocamento espectral gradual para menores comprimentos de onda, caracterizando um deslocamento para a esquerda.

Além da dependência térmica, esse efeito torna-se mais evidente à medida que a concentração de Ho^{3+} aumenta, sugerindo forte influência das interações Sm^{3+} - Ho^{3+} sobre a distribuição espectral da emissão. Esse comportamento indica que o perfil da banda em 645 nm é fortemente influenciado pela presença do Ho^{3+} na matriz.

O aumento da concentração de Ho^{3+} intensifica os processos de transferência de energia não-radiativa termicamente ativados. Esse resultado evidencia que a redistribuição populacional entre os subníveis envolvidos não segue um comportamento simples governado exclusivamente pela distribuição de Boltzmann entre dois estados termicamente acoplados. Pelo contrário, o sistema apresenta forte contribuição de mecanismos competitivos de transferência de energia, relaxações multifônon e possíveis processos de relaxação cruzada, cuja eficiência varia simultaneamente com a temperatura e com a concentração de Ho^{3+} .

A observação desse deslocamento térmico dependente da concentração de Ho^{3+} é particularmente importante para a presente proposta termométrica, a qual será discutida detalhadamente nas seções seguintes.

A Figura 4.14 é um recorte da evolução espectral em função da temperatura da banda de 650 nm das amostras dopadas com Sm^{3+} fixo em 0,5% e codopadas com Ho^{3+} , em que o deslocamento da banda e sua deformação podem ser vistos para todas as concentrações de Ho^{3+} . À medida que a concentração de Ho^{3+} aumenta, o deslocamento da banda se torna mais pronunciado, indicando processos de transferência de energia entre os dois íons.

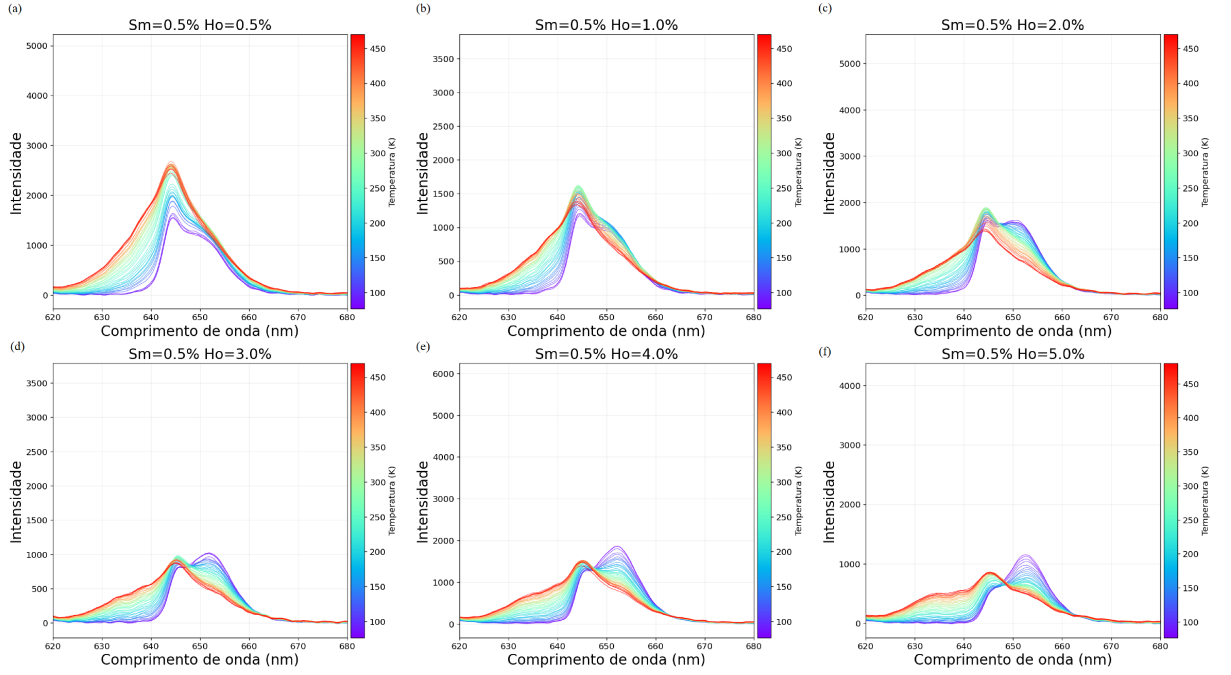


Figura 4.14: Evolução do espectro de luminescência em função da temperatura. Banda do Sm^{3+} em 650 nm apresenta deslocamento espectral pronunciado pelo aumento da concentração de Ho^{3+} , evoluindo de acordo com a concentração deste último. De (a) a (f), concentração de Sm^{3+} mantida fixa em 0.5%, e concentração de Ho^{3+} variando. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

4.2.1 Análise do *quenching* térmico da banda de emissão em 650 nm

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam os resultados obtidos para o ajuste do modelo de Arrhenius utilizado para modelar os *quenching* e *anti-quenching* térmicos dos espectros de luminescência das amostras estudadas. Os ajustes foram realizados apenas para a banda de 650 nm das séries de amostras codopadas, a partir dos resultados de área da intensidade integrada, das figuras 4.12 e 4.13.

A dependência térmica da área sob a curva de intensidade de emissão, da banda em ~ 650 nm, atribuída à transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ do Sm^{3+} , foi analisada por meio do modelo de dois processos de ativação térmica, expresso pela equação [15, 52]:

$$I(T) = \frac{A + B \exp(-E_1/k_B T)}{1 + C \exp(-E_2/k_B T)} \quad (4.1)$$

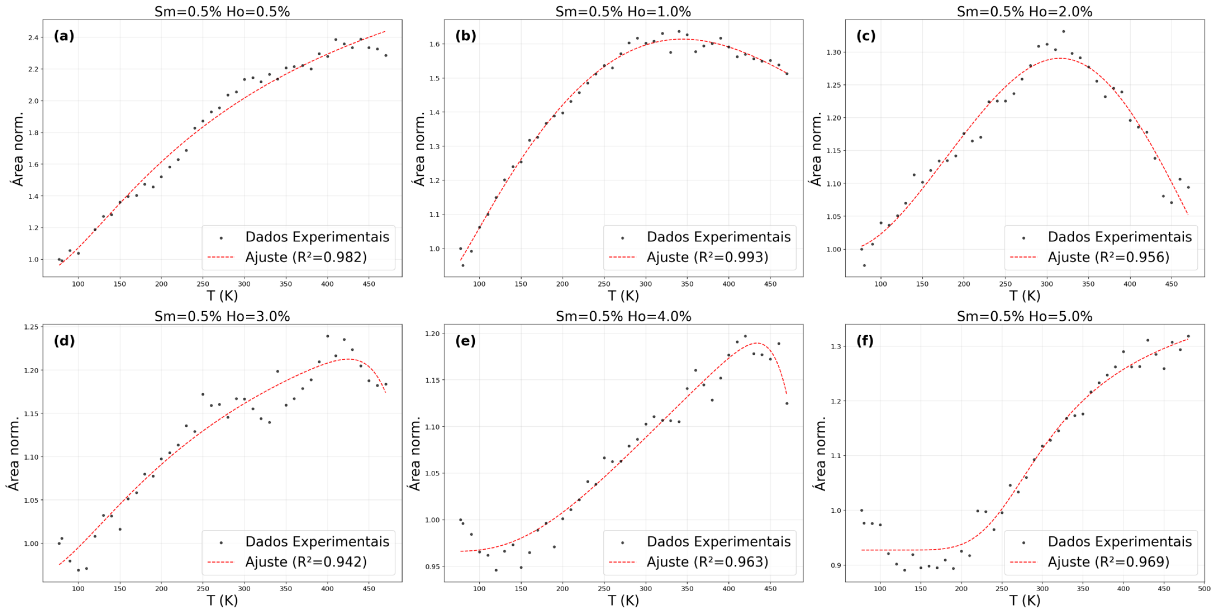


Figura 4.15: Curvas ajustadas pelo modelo de Arrhenius de dois processos, com duas energias de ativação para as áreas normalizadas dos espectros em 650 nm da série de amostras codopadas em que a concentração de Sm^{3+} é fixa em 0.5% e a concentração de Ho^{3+} varia de (a) 0.5% até (f) 5%. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

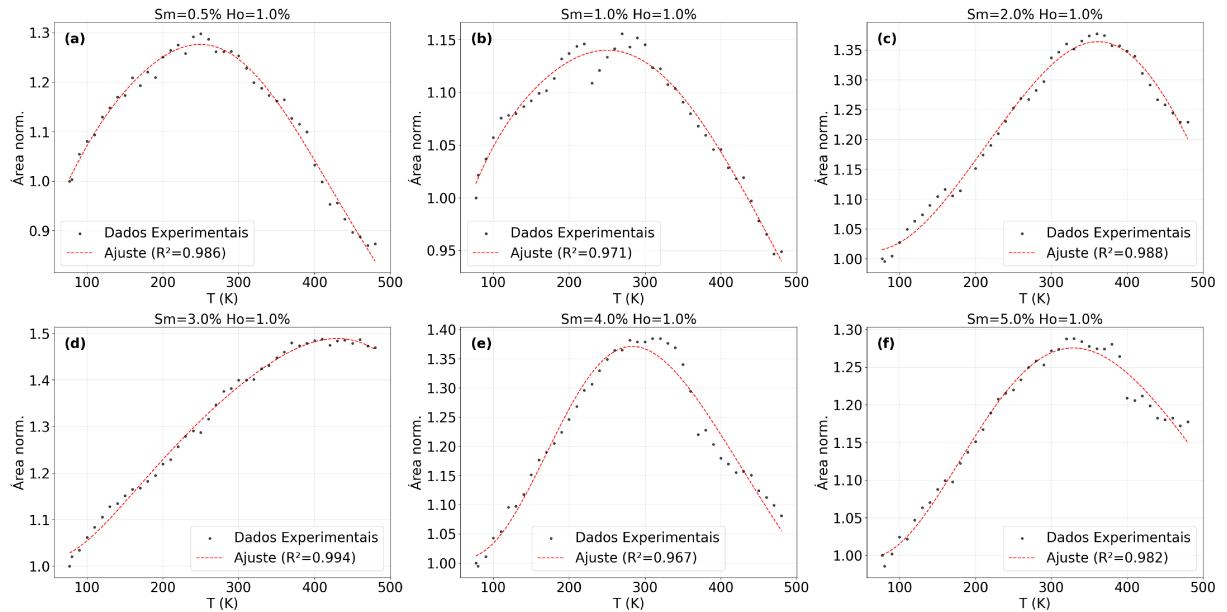


Figura 4.16: Curvas ajustadas pelo modelo de Arrhenius de dois processos, com duas energias de ativação para as áreas normalizadas dos espectros em 650 nm das duas séries de amostras codopadas em que a concentração de Ho^{3+} se mantém fixa em 1% e a concentração de Sm^{3+} varia de (a) 0.5% a 5%. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

onde A , B e C são parâmetros pré-exponenciais, k_B é a constante de Boltzmann expressa em $\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($k_B = 0,695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$), E_1 é a energia de ativação do processo responsável pelo aumento da intensidade com a temperatura, e E_2 é a energia de ativação do processo de *quenching* não-radiativo. Os ajustes obtidos para todas as amostras são apresentados

nas Figuras 4.15 e 4.16, com coeficientes de qualificação $R^2 > 0,94$ em todos os casos, indicando que o modelo descreve adequadamente o comportamento observado.

Os valores de E_1 obtidos variam entre 61 e 815 cm^{-1} ao longo das duas séries de amostras. Esta faixa é consistente com a separação energética entre subníveis Stark do nível $^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} em matrizes vítreas hospedeiras [7], que tipicamente se situa entre 50 e 600 cm^{-1} . O processo descrito pelo numerador da Equação 4.1 corresponde à redistribuição térmica de população entre esses subníveis mediada por fônons da rede vítrea: em temperaturas elevadas, os fônons promovem elétrons do subnível de menor energia do $^4G_{5/2}$ para subníveis superiores que possuem maior elemento de matriz dipolar elétrica para as transições ao estado fundamental, resultando no aumento da intensidade de emissão observado — fenômeno denominado *anti-thermal quenching* (ATQ) [48, 53].

Os valores de E_2 apresentam um comportamento não monotônico com a concentração, com máximos em concentrações intermediárias de Ho^{3+} e de Sm^{3+} . Este comportamento é interpretado como evolução do mecanismo de transferência de energia com a concentração dos dopantes.

Em baixas concentrações de Ho^{3+} (0,5% e 1,0%), os pares $\text{Sm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ estão separados por distâncias maiores, e a transferência ocorre predominantemente entre os pares mais próximos por interação dipolo-dipolo, com uma barreira energética igual a $E_2 \approx 1100\text{-}1320 \text{ cm}^{-1}$. Com o aumento da concentração de Ho^{3+} , a densidade de pares Sm-Ho aumenta e a transferência passa a se intensificar. O que pode explicar o aumento de E_2 observado para concentrações intermediárias é a transferência de energia em cadeia, entre íons de Sm^{3+} até íons de Ho^{3+} .

Para altas concentrações de Ho^{3+} (4% e 5%), a densidade de íons aceitadores é suficiente para que a maioria dos doadores Sm^{3+} possua um Ho^{3+} dentro do raio de transferência direta e reduzindo E_2 em relação ao máximo intermediário.

Analisando as amostras Ho^{3+} fixo em 1%, Sm^{3+} variável, o máximo de E_2 em 3% Sm^{3+} caracteriza a concentração crítica a partir da qual *quenching* por relaxação cruzada $\text{Sm}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ passa a competir diretamente com a emissão radiativa para concentrações superiores, reduzindo novamente E_2 .

Em conjunto, os parâmetros E_1 e E_2 obtidos pelo modelo de dois processos fornecem uma descrição quantitativa da competição entre redistribuição de população entre subníveis Stark (ATQ) e transferência não-radiativa de energia ao Ho^{3+} (*quenching*) que

são governados pela temperatura, na banda de emissão em 650 nm do Sm^{3+} na matriz vítrea PAN10K.

A Tabela 4.5 apresenta detalhadamente todos os parâmetros dos dados ajustados. Observa-se que os valores de E_1 permanecem na faixa de dezenas a centenas de cm^{-1} , enquanto os valores de E_2 alcançam energias significativamente maiores, da ordem de 10^3 cm^{-1} . Essa diferença de escala energética evidencia que os dois parâmetros estão associados a mecanismos físicos distintos que coexistem e competem na resposta térmica do sistema [54].

Tabela 4.5: Parâmetros de ajuste obtidos para as amostras co-dopadas com $\text{Sm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. As linhas em verde correspondem às amostras com concentração fixa de Sm (0,5%) e variação da concentração de Ho, enquanto as linhas em amarelo correspondem às amostras com concentração fixa de Ho (1,0%) e variação da concentração de Sm. Os parâmetros referem-se ao ajuste, utilizando a Equação 4.1 da banda de emissão em 650 nm.

Sm (%)	Ho (%)	$E_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$E_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
0.5	0.5	258.29	1320.17
0.5	1.0	137.49	1123.52
0.5	2.0	260.29	1487.18
0.5	3.0	182.08	4752.64
0.5	4.0	476.87	4554.89
0.5	5.0	814.57	1600.46
0.5	1.0	87.37	1195.04
1.0	1.0	60.95	1143.28
2.0	1.0	317.05	1829.70
3.0	1.0	228.70	2674.87
4.0	1.0	315.02	945.70
5.0	1.0	288.20	1110.30

Os valores relativamente baixos de E_1 são compatíveis com processos de redistribuição térmica de população entre subníveis Stark do nível excitado $^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} . Em matrizes vítreas, o campo cristalino local remove a degenerescência dos níveis $4f$, originando múltiplos subníveis separados por energias tipicamente entre dezenas e poucas centenas de cm^{-1} . Assim, a absorção de fônons térmicos permite a promoção de elétrons para subníveis Stark superiores, os quais podem apresentar diferentes probabilidades de transição radiativa. Esse processo resulta em aumento relativo da intensidade

de determinadas componentes espectrais com a temperatura, caracterizando o fenômeno de *anti-quenching* térmico.

O aumento da concentração de Ho^{3+} provoca alterações no campo cristalino efetivo da rede vítrea, modificando a separação energética entre os subníveis Stark acessíveis termicamente. Esse comportamento é particularmente evidente para concentrações elevadas de Ho^{3+} , nas quais E_1 cresce significativamente, atingindo valores próximos de $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$. Tal resultado sugere uma intensificação do acoplamento elétron-fônon e da perturbação estrutural local induzida pela presença do Ho^{3+} aumentando a separação entre subníveis.

Por outro lado, os valores de E_2 situam-se em uma faixa energética muito superior, associada a processos não-radiativos ativados termicamente. Os máximos observados para concentrações intermediárias de dopantes indicam que a transferência de energia $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ não ocorre de maneira simples ou puramente linear, mas sim por mecanismos cooperativos envolvendo migração de energia entre íons Sm^{3+} antes da captura final pelo Ho^{3+} . Nesse regime, a energia E_2 representa uma barreira efetiva relacionada ao passo limitante da transferência não-radiativa, incluindo processos de relaxação cruzada e transferência assistida por fônons.

Embora a interpretação de E_1 em termos de redistribuição térmica entre subníveis Stark seja consistente com a literatura para íons terras raras em matrizes vítreas, uma hipótese alternativa fisicamente plausível é associar esta energia ao desaprisionamento térmico de portadores em estados de armadilha (*trap states*) acoplados aos centros luminescentes [55]. Nesse cenário, o aumento da intensidade da emissão em $\sim 650 \text{ nm}$ com a temperatura estaria relacionado à liberação termicamente ativada de portadores de cargas aprisionadas em defeitos estruturais da matriz vítrea PAN10K já existentes, seguidas de transferência de energia para os níveis excitados do Sm^{3+} .

Os valores experimentais obtidos para E_1 ($\sim 60\text{--}815 \text{ cm}^{-1}$, equivalentes a $\sim 0,008\text{--}0,10 \text{ eV}$) situam-se na faixa típica de energias rasas de armadilhas reportadas para vidros e materiais luminescentes desordenados, normalmente entre $0,01$ e $0,15 \text{ eV}$. Armadilhas nessa faixa energética podem ser ativadas em temperaturas moderadas, promovendo aumento da população excitada e contribuindo para o fenômeno de *anti-quenching* observado experimentalmente.

Esses resultados possuem relação direta com a interpretação dos ajustes de LIR (*Luminescence Intensity Ratio*) empregados em termometria óptica, que serão discutidos

nas sessões seguintes. Em sistemas ideais governados exclusivamente por equilíbrio térmico de Boltzmann entre dois níveis termicamente acoplados, espera-se que a energia ΔE obtida a partir do ajuste da LIR corresponda diretamente à separação energética real entre os níveis envolvidos. Entretanto, nos sistemas $\text{Sm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ estudados neste trabalho, os valores de E_1 e E_2 demonstram que a resposta térmica é governada simultaneamente por múltiplos processos concorrentes, incluindo redistribuição Stark, transferência de energia, e *quenching* não-radiativo.

Dessa forma, a energia efetiva extraída dos ajustes de LIR não necessariamente representa apenas a separação física entre níveis eletrônicos, mas sim uma energia efetiva associada a todos os processos térmicos envolvidos. Esse resultado é particularmente importante para sistemas co-dopados, nos quais a transferência de energia modifica continuamente as populações eletrônicas em função da temperatura e da concentração dos dopantes. Assim, os parâmetros E_1 e E_2 obtidos pelo modelo de Arrhenius fornecem fundamentos físicos para compreender as discrepâncias frequentemente observadas entre os valores de ΔE obtidos experimentalmente via LIR e as separações energéticas reais estimadas a partir dos diagramas de níveis dos íons terras raras.

4.3 Tempo de vida, W_{NR} e $\eta(T)$

4.3.1 Tempo de vida (τ)

As curvas de decaimento do estado excitado $^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} foram ajustadas por uma função exponencial simples (equação 2.8), fornecendo, como parâmetro livre, o tempo de vida. Os resultantes de τ em função da temperatura, para as três séries de amostras, são apresentados na Figura 4.17.

Na série de amostras codopadas em que a concentração de Ho^{3+} se manteve fixa, e na série de amostras dopadas somente com Sm^{3+} , observa-se um crescimento de τ em função da temperatura. Já na série de amostras codopadas com H em que a concentração de Sm^{3+} permanece fixa, há um ligeiro decréscimo para baixas temperaturas. Entretanto, tais variações são pequenas do ponto de vista quantitativo, de modo que os valores de τ para cada temperatura são considerados praticamente constantes.

Este comportamento é fisicamente consistente com a natureza das taxas de decaimento do sistema: a taxa radiativa W_R e as taxas não-radiativas por relaxação cruzada

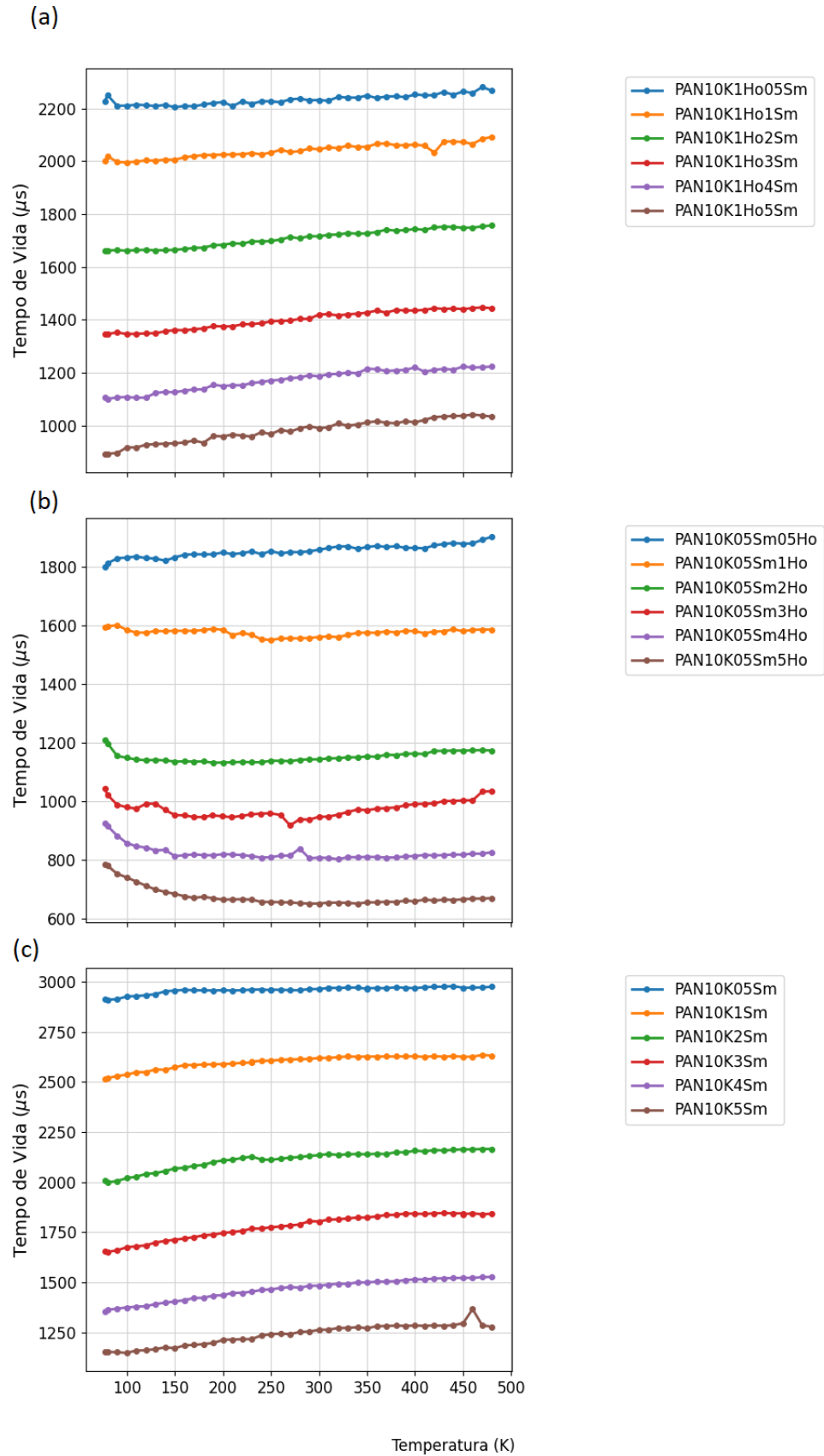


Figura 4.17: Evolução do tempo de vida com o aumento de temperatura para as amostras co-dopadas e amostras com Sm^{3+} puro. (a) amostras com Sm^{3+} fixo em 0.5% e Ho^{3+} variando, (b) amostras com Ho^{3+} fixo em 1% e Sm^{3+} variando, (c) amostras com variação apenas da concentração de Sm^{3+} . Fonte: elaborado pelo autor (2026).

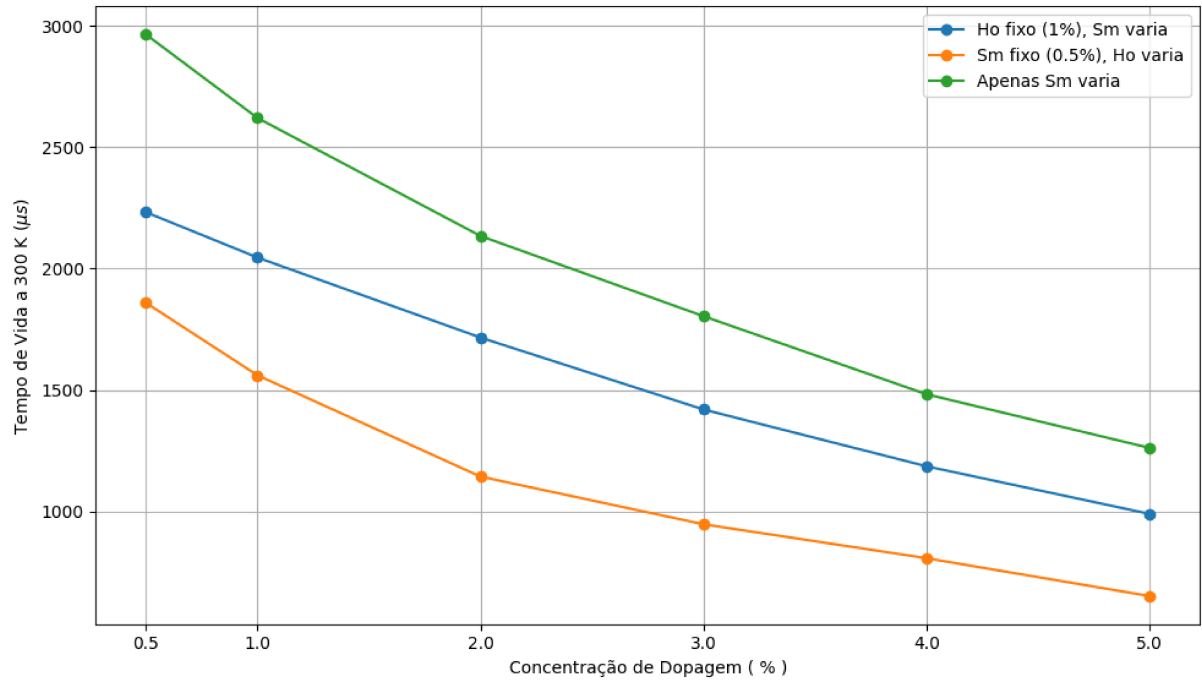


Figura 4.18: Comparação do tempo de vida de luminescência em função da concentração de dopantes para todos os tipos de amostras. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

Sm^{3+} - Sm^{3+} e por transferência Sm^{3+} - Ho^{3+} não apresentam grande variação com o aumento da temperatura. O crescimento suave de τ com T é atribuído à redistribuição térmica de população entre subníveis Stark do $^4G_{5/2}$, que aumenta levemente a taxa radiativa $\langle W_R \rangle$ conforme subníveis de maior energia vão sendo populados. Este resultado é coerente com o fenômeno de *anti-quenching* observado nas curvas de intensidade de emissão em função da temperatura.

Verificou-se também que o tempo de vida varia significativamente com a concentração dos dopantes, indicando que a adição de íons à rede abre novos canais não-radiativos, independentes da temperatura, evidenciando processos de transferência de energia entre os íons dopantes, Figura 4.18.

O tempo de vida total observado experimentalmente é relacionado às taxas de decaimento individuais pela Equação 2.9 [26, 5], onde W_R é a taxa de decaimento radiativo, W_{NR} é a soma das taxas de relaxação cruzada entre pares de Sm^{3+} , e de transferência de energia não-radiativa $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$.

O tempo de vida radiativo intrínseco τ_0 foi estimado a partir da amostra de menor concentração na série de Sm puro, resultando em $\tau_0 \approx 2990 \mu\text{s}$, correspondente a uma taxa radiativa $W_R = 1/\tau_0 \approx 334 \text{ s}^{-1}$. A taxa não-radiativa total em cada amostra é então

calculada como:

$$W_{NR}^{total}(c) = \frac{1}{\tau(c)} - \frac{1}{\tau_0} \quad (4.2)$$

A eficiência quântica relativa de luminescência, definida como a fração de íons excitados que decaem radiativamente, é obtida diretamente pela razão [5]:

$$\eta(c) = \frac{\tau(c)}{\tau_0} = \frac{W_r}{W_r + W_{nr}} \quad (4.3)$$

A Figura 4.18 apresenta a comparação das três séries de amostras em termos de τ a 300 K em função da concentração do dopante variável. Em todas as séries, τ diminui monotonicamente com o aumento da concentração, confirmando a abertura de canais não-radiativos.

Para a série de Sm puro (curva verde), a redução de τ de $\sim 2990 \mu s$ para $\sim 1250 \mu s$ ao longo de 0,5 a 5% de Sm^{3+} é atribuída à relaxação cruzada entre pares $Sm^{3+}-Sm^{3+}$, cuja taxa W_{NR} cresce com o aumento da concentração de Sm, em acordo com o mecanismo de interação dipolo-dipolo entre pares iônicos.

A comparação entre as três curvas revela que para qualquer concentração fixa, observa-se que $\tau(Sm) > \tau(Ho \text{ fixo, } Sm \text{ varia}) > \tau(Sm \text{ fixo, } Ho \text{ varia})$. Esta ordenação demonstra que o Ho^{3+} é um supressor mais eficiente do tempo de vida do Sm^{3+} do que o próprio Sm^{3+} adicional: a presença de 1% de Ho^{3+} fixo já reduz τ em relação a amostras contendo apenas Sm^{3+} e com mesma concentração, e cada íon Ho^{3+} adicional produz supressão maior do que um íon Sm^{3+} equivalente. Isso é consistente com o mecanismo de transferência de energia $Sm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$, devido à sobreposição espectral entre a emissão do Sm^{3+} e a absorção do Ho^{3+} na região de 640–660 nm.

4.3.2 Taxa de decaimento não-radiativo (W_{NR})

Utilizando-se a equação 4.4 calculou-se a taxa de decaimento não radiativo para cada amostra em função da temperatura e em função da concentração para temperatura fixa (300K). Os resultados são apresentados na Figura 4.19 e na Figura 4.20 respectivamente.

A Figura 4.19 apresenta a evolução da taxa de decaimento não radiativo (W_{NR}) em função da temperatura para diferentes concentrações de Sm^{3+} e Ho^{3+} na matriz vítrea

PAN10K. De maneira geral, observa-se que os valores de W_{NR} permanecem relativamente estáveis ao longo do intervalo de temperatura investigado, apresentando apenas variações suaves e monotônicas. Esse comportamento indica que os mecanismos não radiativos dominantes são fortemente controlados pela estrutura local da rede vítrea e pela distribuição espacial dos íons terras raras, além de serem influenciados termicamente dentro da faixa analisada.

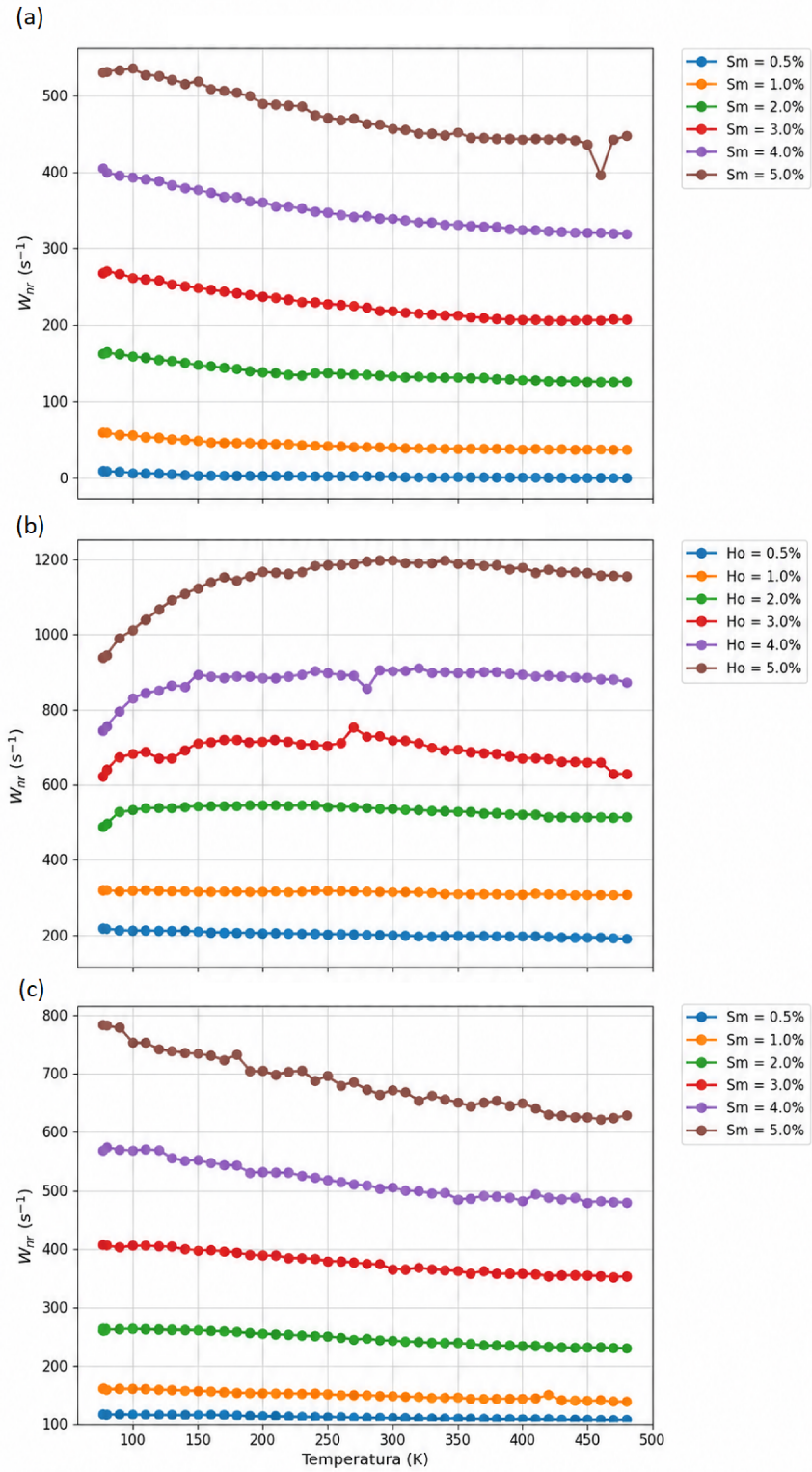


Figura 4.19: Taxa de decaimento não radiativo W_{NR} em função da temperatura para cada série de amostras. (a) amostras possuindo apenas Sm^{3+} como dopante, (b) $Sm^{3+}=0.5\%$ e Ho^{3+} varia, (c) concentração de Ho^{3+} fixa em 1% e concentração de Sm^{3+} variando. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

Nas amostras contendo apenas Sm^{3+} , verifica-se um aumento sistemático de W_{NR} com a concentração do dopante. A amostra com 0,5% de Sm^{3+} apresenta as menores

taxas não radiativas, próximas de zero, enquanto as amostras mais concentradas atingem valores superiores a 500 s^{-1} . Esse comportamento é característico do aumento da relaxação cruzada $\text{Sm}^{3+}\text{--}\text{Sm}^{3+}$ e da migração de energia entre íons equivalentes à medida que a distância interiônica média diminui. A leve redução de W_{NR} com o aumento da temperatura sugere ainda uma pequena contribuição de redistribuição térmica da população eletrônica, consistente com os efeitos de *anti-quenching* observados anteriormente.

Quando a concentração de Sm^{3+} é mantida fixa em 0,5% e a concentração de Ho^{3+} aumenta, ocorre um crescimento expressivo das taxas não radiativas, que atingem valores superiores a 1000 s^{-1} para as maiores concentrações de Ho^{3+} . Esse resultado evidencia que a transferência de energia $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ constitui o principal canal não radiativo do sistema. A incorporação progressiva de Ho^{3+} aumenta a probabilidade de interação entre pares doador–aceitador, favorecendo processos de transferência ressonante e migração energética em cadeia.

Para as amostras com Ho^{3+} fixo em 1,0%, observa-se novamente um aumento de W_{NR} com a concentração de Sm^{3+} , porém menos acentuado do que no caso anterior. Esse comportamento indica que, após determinada concentração de Sm^{3+} , passam a co-existir dois mecanismos competitivos: a transferência $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ e os processos de migração/relaxação cruzada $\text{Sm}\text{--}\text{Sm}$.

Os resultados obtidos corroboram a interpretação previamente realizada a partir do modelo de Arrhenius de dois processos, no qual os fenômenos de *anti-quenching* e *quenching* térmico são governados pela competição entre redistribuição de população eletrônica e transferência não radiativa de energia. O comportamento de W_{nr} em função da temperatura também é consistente com os dados de tempo de vida experimentalmente observados, os quais apresentaram pequenas variações com a temperatura para cada amostra. Esse comportamento sugere que os mecanismos de perda energética são predominantemente estruturais e associados à configuração local dos íons terras raras, reforçando a hipótese de que a dinâmica do sistema é controlada principalmente pelas interações $\text{Sm}\text{--}\text{Sm}$ e $\text{Sm}\text{--}\text{Ho}$.

A Figura 4.20 apresenta a evolução da taxa de decaimento não radiativo (W_{NR}) em função da concentração dos íons dopantes para as diferentes séries de amostras analisadas a 300 K. Em todos os casos observa-se um aumento global de W_{NR} com a elevação da concentração de Sm^{3+} e/ou Ho^{3+} , indicando que a aproximação média entre os íons

favorece processos de relaxação não radiativa.

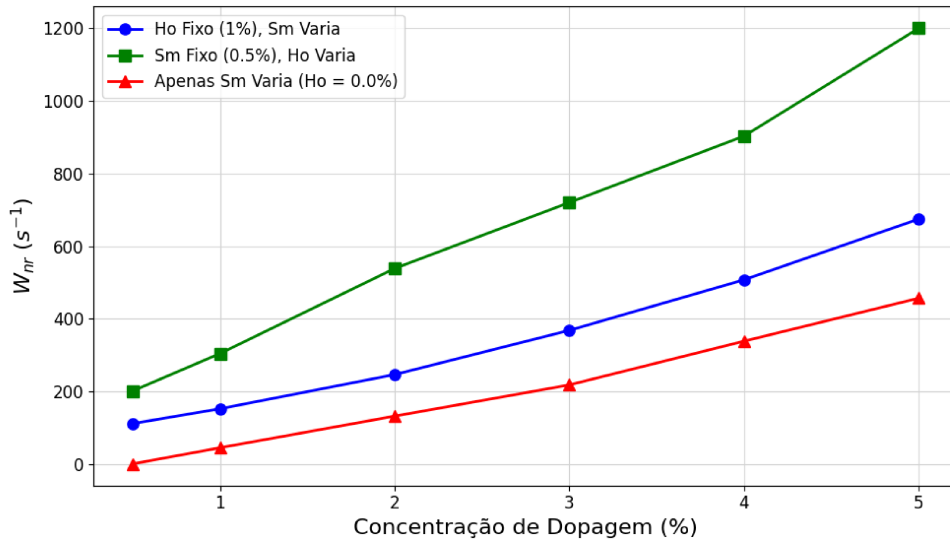


Figura 4.20: Taxa de decaimento não radiativo W_{NR} em 300K. (a) concentração de Ho^{3+} fixa em 1% e concentração de Sm variando, (b) $\text{Sm}^{3+}=0.5\%$ e Ho^{3+} varia, (c) amostras possuindo apenas Sm^{3+} como dopante. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

4.3.3 Eficência quântica de luminescência ($\eta(T)$)

A eficiência quântica de luminescência (η) foi calculada a partir da razão entre as taxas de decaimento radiativo e total, utilizando a equação 4.5.

Como discutido anteriormente, foi assumido que a amostra contendo apenas Sm^{3+} em baixa concentração (0,5%) representa a condição de referência menos perturbada por mecanismos de transferência de energia, permitindo estimar W_r aproximadamente constante ao longo das séries analisadas.

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.21 e 4.22. Observa-se uma leve elevação de η com o aumento da temperatura, comportamento consistente com o fenômeno de *anti-quenching* previamente discutido. Esse aumento ocorre porque a ativação térmica favorece processos de redistribuição populacional entre subníveis Stark do estado excitado do Sm^{3+} , aumentando temporariamente a probabilidade de emissão radiativa antes que os mecanismos de relaxação não radiativa passem a dominar.

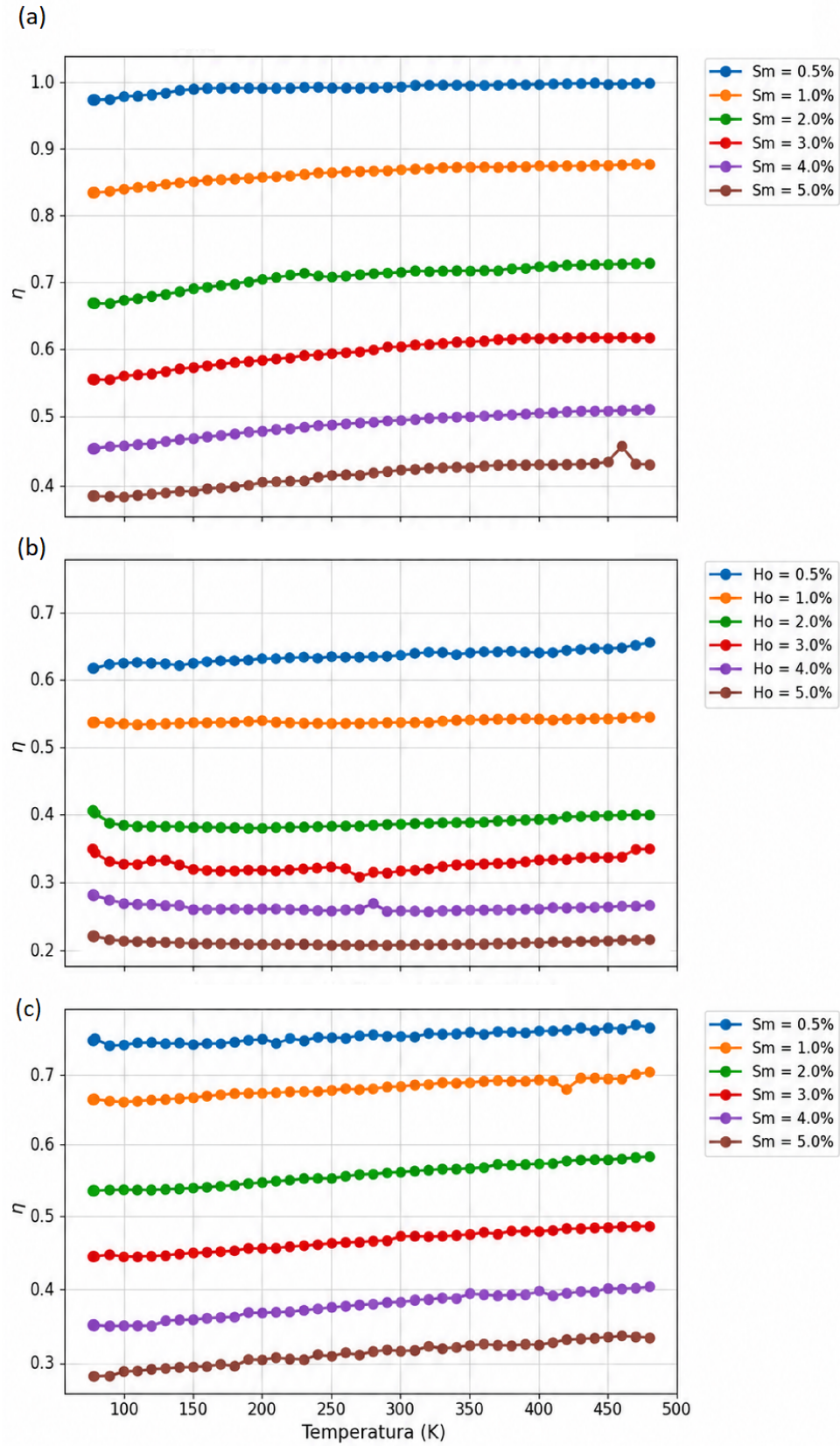


Figura 4.21: Eficiência quântica de luminescência em função da temperatura. (a) amostras dopadas apenas com Sm^{3+} , (b) somente Ho^{3+} varia, Sm^{3+} permanece fixo em 0.5%, (c) Somente Sm^{3+} varia, Ho^{3+} permanece fixo em 1%. Fonte: elaborado pelo autor (2026).

Nas amostras contendo apenas Sm^{3+} , a eficiência quântica diminui progressivamente com o aumento da concentração do dopante. A amostra com 0,5% de Sm^{3+} apresenta valores de η próximos da unidade, enquanto concentrações mais elevadas conduzem a reduções sistemáticas da eficiência. Esse comportamento evidencia o aumento dos mecanismos de relaxação cruzada Sm–Sm e da migração de energia entre íons equivalentes, os quais favorecem canais não radiativos e aumentam a taxa W_{NR} como já foi discutido anteriormente.

Nas amostras co-dopadas com Ho^{3+} , a redução da eficiência quântica é ainda mais pronunciada com o aumento da concentração de Ho^{3+} . Quando Ho^{3+} é mantido constante em 1,0% e a concentração de Sm^{3+} é aumentada, a eficiência quântica também diminui gradualmente. Nesse caso, além da transferência Sm→Ho, ocorre intensificação da migração de energia Sm–Sm, favorecendo processos e rotas adicionais de *quenching* térmico.

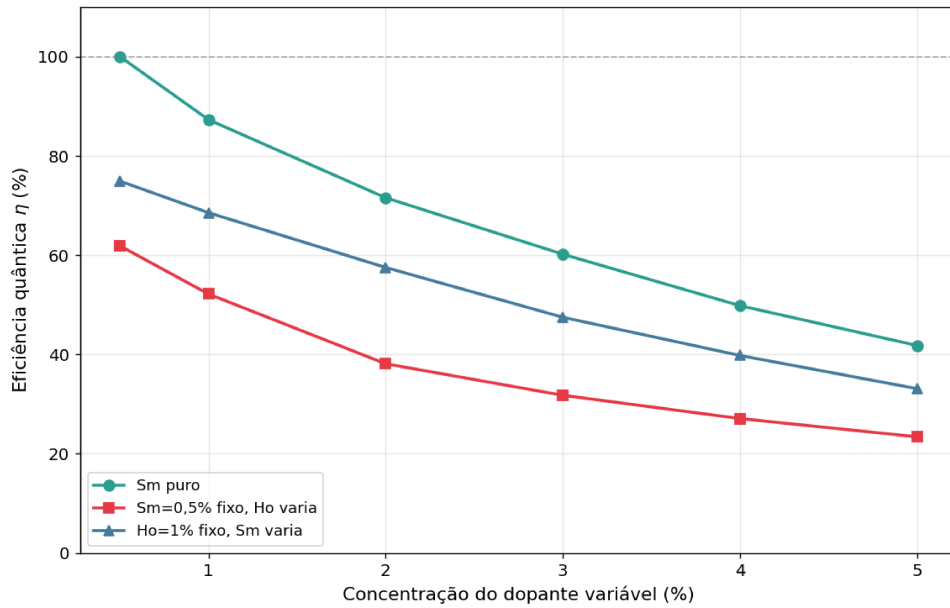


Figura 4.22: Eficiência quântica de luminescência em função da concentração de dopantes a 300K. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

De forma geral, os resultados obtidos para $\eta(T)$ e η vs. concentração de dopantes, é consistente com a discussão já apresentada pelo modelo de Arrhenius, tempos de vida, e W_{NR} .

4.4 Espectroscopia Raman

Para as amostras PAN10K, PAN10K5Sm, PAN10K5Ho e PAN10K05Sm5Ho foram realizadas medidas de espectroscopia Raman, a fim de compreender como as interações dos íons com a rede vítrea modifica a estrutura desta, buscando também verificar se, de fato, a incorporação dos íons, principalmente nas amostras co-dopadas, produzem modificações relevantes na rede, que possam justificar a abertura dos níveis de energia do íons emissor (Sm) a partir de interações não radiativas, justificando o deslocamento da banda de 650 nm em função da temperatura.

As medidas foram realizadas com um laser de excitação 532 nm. Os espectros obtidos para todas as amostras são apresentados na Figura 4.23.

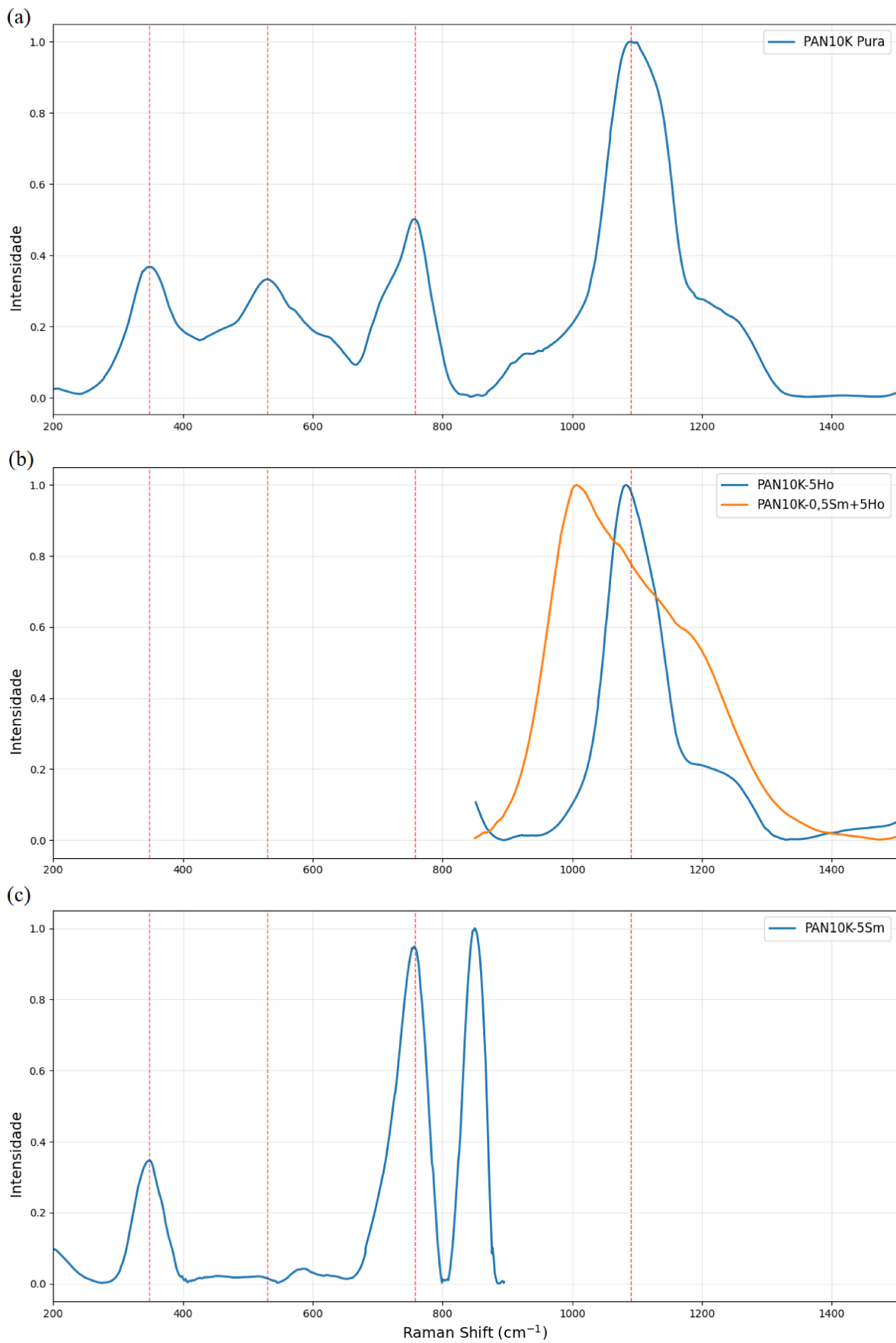


Figura 4.23: Espectros Raman para as amostras (a) PAN10K pura, (b) dopada com 5% de Ho^{3+} e co-dopada com 0.5% de Sm^{3+} e 5% de Ho^{3+} e (c) dopada com 5% de Sm^{3+} . Fonte: elaborado pelo autor (2026).

Os resultados de espectroscopia Raman apresentados sugerem que a co-dopagem com Ho^{3+} e Sm^{3+} modifica a estrutura vibracional da matriz vítrea PAN10K, sobretudo quando a concentração de Ho^{3+} é elevada. Além disso, os resultados fornecem indícios experimentais de que a alteração estrutural induzida pela presença de Ho está diretamente relacionada ao deslocamento observado na banda de emissão em aproximadamente 650 nm do Sm^{3+} .

A amostra pura PAN10K apresenta um espectro Raman típico de vidros fosfatos (Figura 4.23-a), caracterizado por bandas largas associadas à desordem estrutural da rede vítrea. Observa-se uma banda intensa centrada em aproximadamente 1100 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico das unidades ligadas PO_2^- [13, 50]. As bandas observadas em 750 e 550 cm^{-1} podem ser associadas aos modos vibracionais de estiramento P–O–P da rede, enquanto bandas em menores energias (300 cm^{-1}) são geralmente relacionadas às vibrações de deformação angular dos tetraedros PO_4 [49]. A Figura 4.24 apresenta uma ilustração esquemática dos principais modos observados.

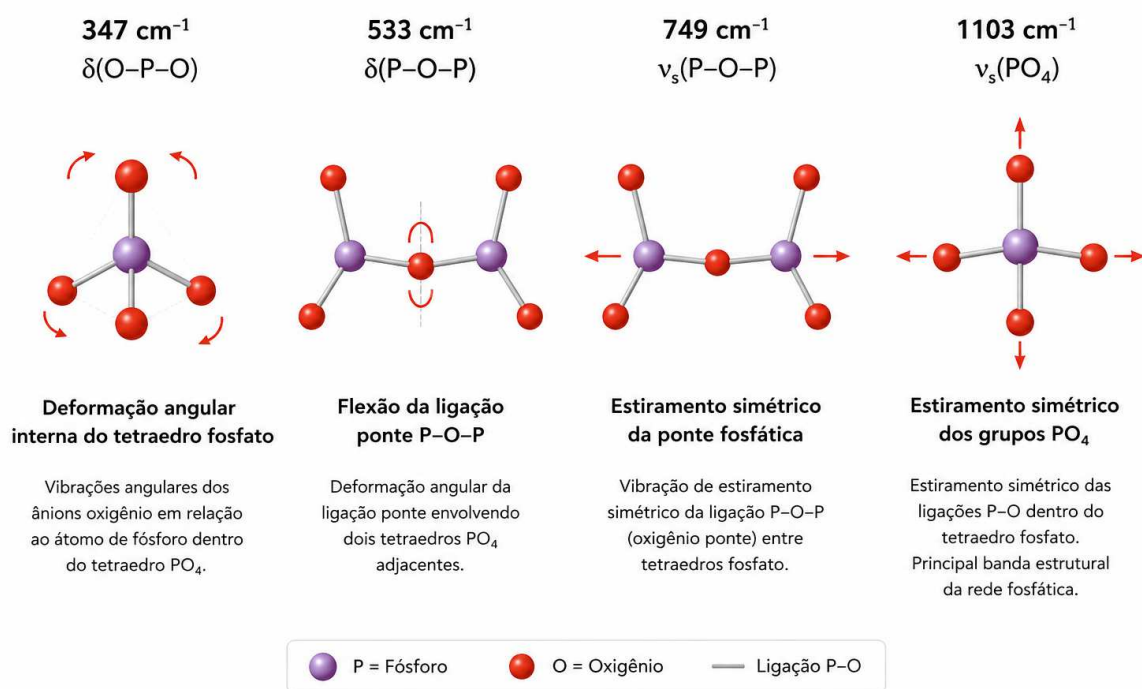


Figura 4.24: Principais modos vibracionais da amostra PAN10K. *Fonte:* elaborado pelo autor com inteligência artificial generativa (2026).

A Figura 4.23-b 4.23-c, apresenta os espectros Raman das amostras dopadas, sendo a curva azul correspondente à amostrada dopada apenas com o íon Ho^{3+} em 5% e

a curva amarela correspondente ao sistema co-dopado Ho^{3+} 5% + Sm^{3+} 0.5%. As linhas verticais, tracejadas e vermelhas, demarcadas nos três gráficos, apenas guiam os olhos, permitindo uma melhor comparação visual dos espectros entre as diferentes figuras. Nota-se que o espectro Raman da amostras dopada somente com o íon Ho^{3+} já apresenta uma modificação significativa da banda centrada em aproximadamente 1100 cm^{-1} , principalmente na diminuição da largura e supressão do ombro próximo de 900 cm^{-1} . Na mesma figura, o espectro da amostra co-dopada indica claramente uma modificação na estrutura vítrea com a incorporação de ambos os íons dopantes. A banda sofre um alargamento significativo, além de um evidente deslocamento para menores energias, sugerindo que os íons modificam a estrutura vítrea da matriz analisada.

Na Figura 4.23-c, espectro Raman da amostra dopada apenas com Sm^{3+} revelam uma supressão total do modo vibracional de baixa energia centrado em 550 cm^{-1} , porém, surge um novo modo vibracional, caracterizado pela banda situada em torno de 850 cm^{-1} , sugerindo, novamente, alteração estrutural da rede vítrea.

Os espectros Raman das amostras dopadas e co-dopadas foram cortados nas regiões em que a luminescência dos íons passou a suprimir o sinal de espalhamento Raman. A excitação em 532 nm excita os íons dopantes, de modo que a luminescência destes, especialmente a do íon Sm^{3+} , cuja eficiência de luminescência é muito elevada. Então, o sinal de luminescência pode se misturar com o espalhamento Raman, sendo necessário remover a contribuição luminescente para uma interpretação mais adequada dos resultados.

4.5 Termometria óptica

Após caracterização das amostras, os resultados obtidos foram utilizados como base sólida para uma descrição mais completa dos mecanismos que contribuem para os efeitos termométricos dos materiais estudados. Nesta seção serão apresentados os resultados da análise termométrica.

A Figura 4.25 apresenta o espectro de luminescência da amostra PAN10K05Sm5Ho normalizado pela intensidade máxima, em função da temperatura. Verifica-se na banda centrada em aproximadamente 650 nm que há um deslocamento espectral para a esquerda com o aumento da temperatura. Considerando a história da evolução térmica completa, observa-se que a banda em 650 nm é formada por duas bandas principais, identificadas

por dois picos de emissão distintos.

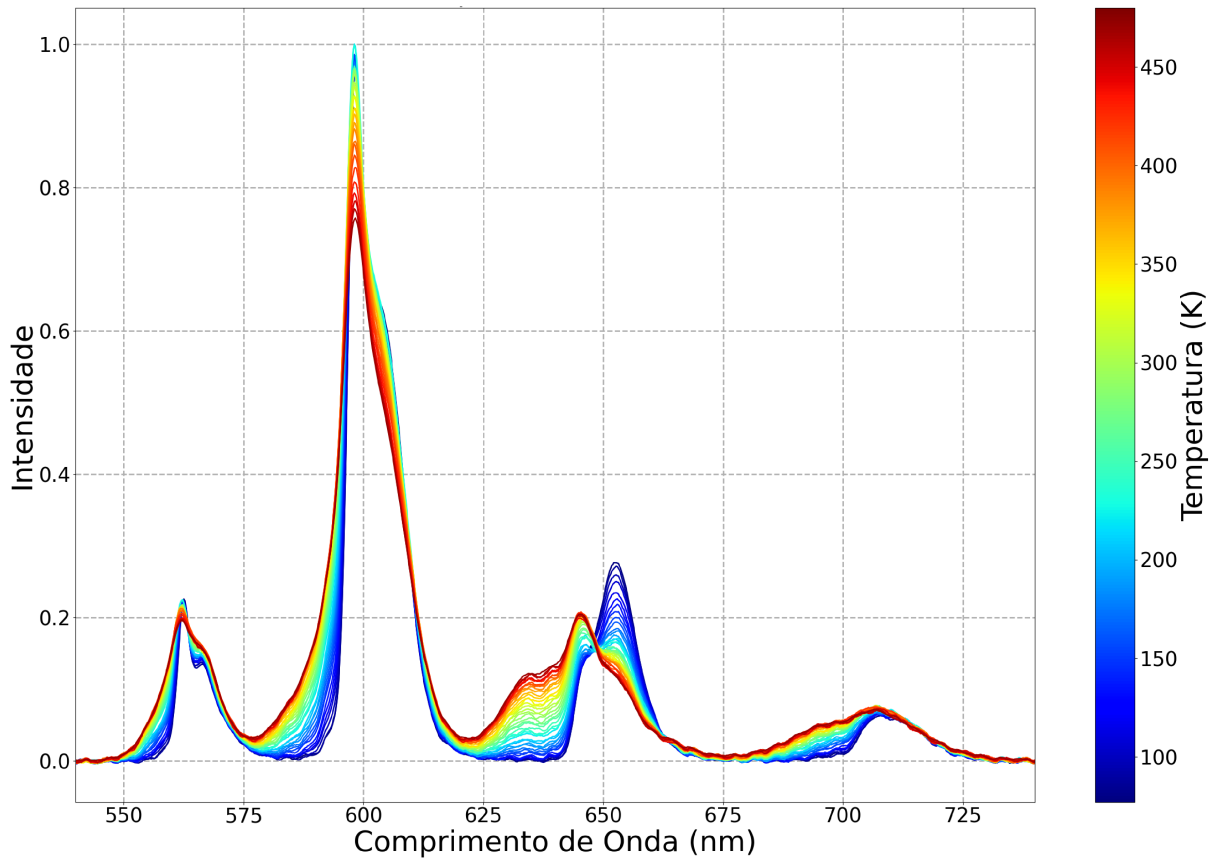


Figura 4.25: Espectro de luminescência normalizado da amostra Sm fixo em 0,5% e Ho 5%.

A proximidade entre as duas bandas e a ocorrência de tal deslocamento sugere que os níveis associados a essas bandas estejam termicamente acoplados. Além disso, o fato de tal comportamento espectral se manifestar apenas nas amostras co-dopadas em que a concentração de Ho é elevada (3%, 4% e 5%) sugere que a mudança nos níveis de energia do Sm provocada pela Ho, induz o efeito espectral. Além disso, esse comportamento pode ser atribuído à supressão assimétrica das componentes gaussianas da banda pelo canal de transferência $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$: como a banda de absorção do Ho^{3+} em ~ 642 nm se sobrepõe com eficiências distintas às gaussianas G_1 , G_2 e G_3 da banda de 650 nm do Sm^{3+} , o aumento da eficiência de transferência com a temperatura produz uma variação das áreas das gaussianas.

Sendo assim, propôs-se utilizar a banda em destaque para se calcular a LIR - razão das intensidades luminescentes - e verificar a possibilidade de aplicação termométrica. Se os dois níveis estão termicamente acoplados e há uma redistribuição populacional entre estes cujo motor principal seja a temperatura, então é possível obter a temperatura a

partir da razão de intensidades (áreas integradas).

A LIR pode ser ajustada usando-se a distribuição de Boltzmann para a população dos níveis eletrônicos envolvidos:

$$\text{LIR}(T) = y_0 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

onde A é um fator multiplicativo da exponencial, ΔE é a energia que corresponde à separação real entre os níveis energéticos utilizados na LIR, k_B é a constante de Boltzmann e y_0 representa a contribuição independente da temperatura para a LIR.

Para realizar o ajuste da LIR e verificar a aplicação termométrica no espectro de luminescência obtido, realizou-se a deconvolução da banda em cada temperatura. O resultado e um exemplo do espectro deconvoluído encontra-se na Figura 4.26.

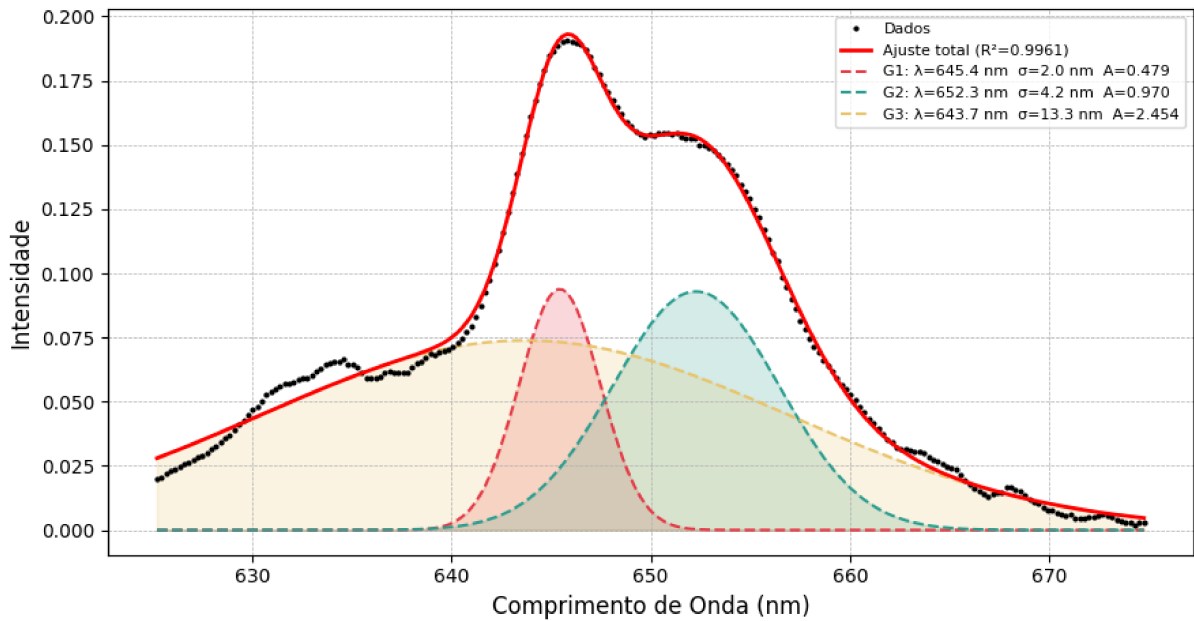


Figura 4.26: Deconvolução da banda de 650nm em 3 gaussianas. O ajuste tem alta qualidade e visivelmente descreve a banda estudada. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

A banda de emissão centrada em aproximadamente 650 nm, associada à transição ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$) do Sm^{3+} , apresenta estrutura espectral complexa decorrente da sobreposição de diferentes componentes relacionadas aos subníveis Stark. Como a natureza amorfa da matriz vítrea promove alargamento não homogêneo das linhas espectrais, essas componentes não podem ser resolvidas diretamente no espectro experimental. Dessa forma, foi realizada a deconvolução da banda por meio da soma de três funções gaussianas, número mínimo capaz de reproduzir satisfatoriamente o perfil espectral observado

em toda a faixa de temperaturas investigada. Durante o procedimento de ajuste, as posições centrais das gaussianas foram mantidas como parâmetros livres. Essa escolha permite acomodar pequenos deslocamentos espectrais induzidos pela temperatura, bem como eventuais alterações na contribuição relativa dos diferentes subníveis Stark para a forma global da banda. Após a deconvolução, as gaussianas da composição final do ajuste da banda de 650 nm, foram utilizadas para se calcular suas respectivas áreas e comparou-se as razões entre estas. O processo foi realizado para todas as temperaturas e após obter a razão entre as áreas de intensidade, aplicou-se o modelo da LIR para ajuste dos dados. O resultado é apresentado na Figura 4.27.

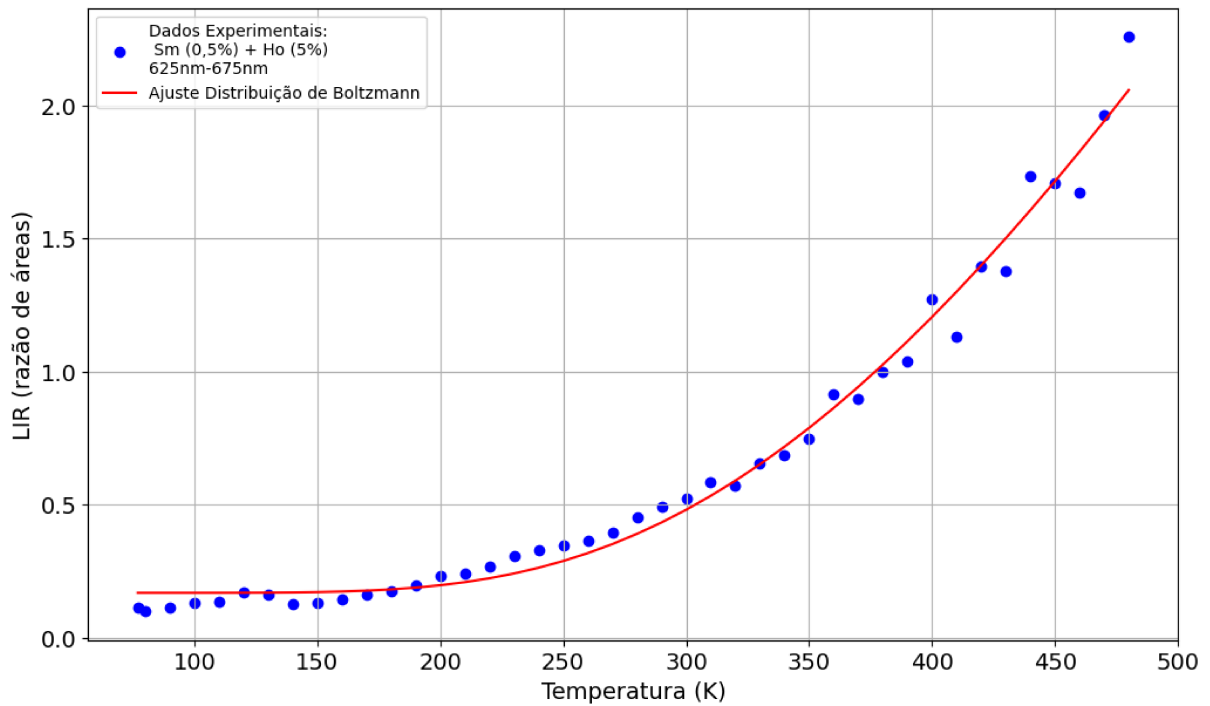


Figura 4.27: Ajuste dos dados experimentais de área de intensidade integrada com o modelo LIR (distribuição de Boltzmann).

Os parâmetros do ajuste são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.6: Parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de Boltzmann para a LIR.

Parâmetro	Valor
A	37.9854
ΔE (cm^{-1})	1001.54
y_0	0.1695
R^2	0.9861

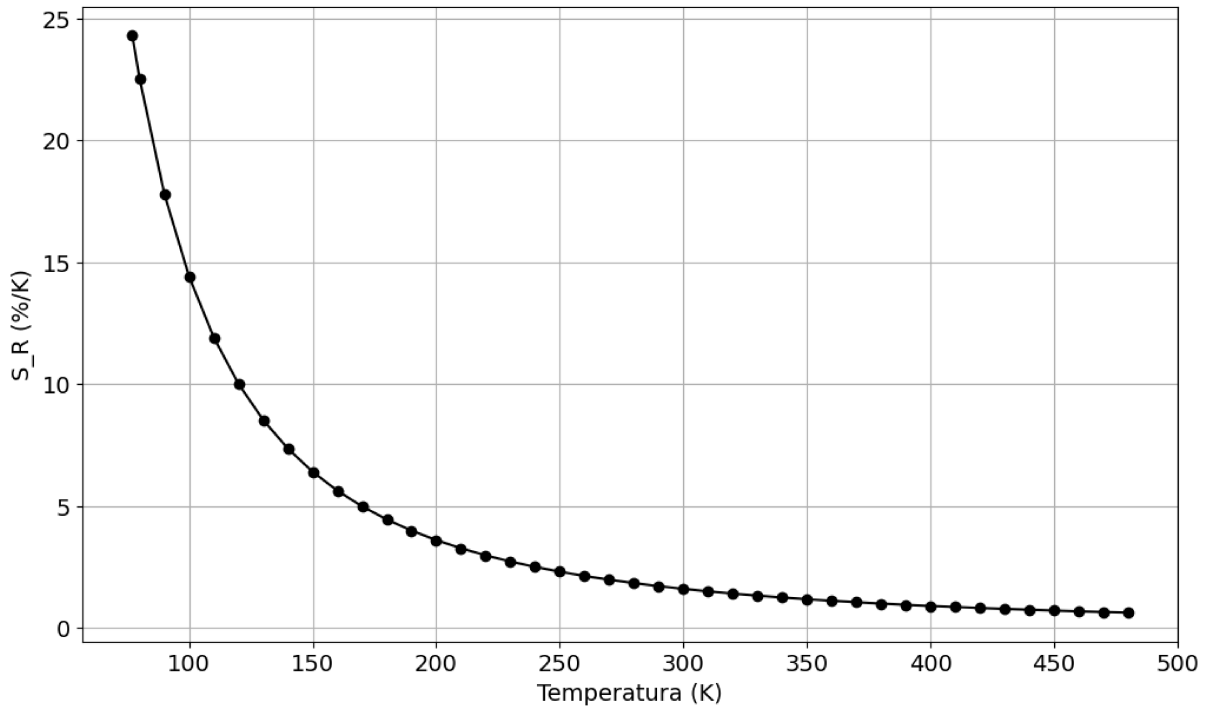


Figura 4.28: Sensitividade relativa em função da temperatura para a amostra [Sm=0,5%] + [Ho=5%].
 Fonte: elaborado pelo autor (2026).

A sensibilidade relativa (S_R) é o parâmetro utilizado para se qualificar e determinar a eficiência de um termômetro óptico.

No caso do ajuste da LIR utilizando a distribuição de Boltzmann, têm-se que:

$$S_R = \left| \frac{-\Delta E}{k_B T^2} \right| \quad (4.5)$$

Utilizando o ajuste da LIR, realizou-se o cálculo de S_R em função da temperatura. A curva característica, obtida a partir da equação 4.8 é apresentada na Figura 4.28.

Nota-se que para a temperatura 300 K o valor de $S_R = 1.601\%/K$. Um termômetro óptico é considerado primário quando a relação entre o parâmetro termométrico e a temperatura pode ser descrita por um modelo físico fundamental, sem necessidade de calibração externa. Em termometria baseada em LIR, isso ocorre tipicamente quando a razão de intensidades segue a distribuição de Boltzmann entre níveis termicamente acoplados. Além disso, valores máximos de sensibilidade relativa da ordem de $1\text{--}5\ \% K^{-1}$ são geralmente considerados elevados para termômetros ópticos primários baseados em terras raras [8].

Realizou-se ainda o cálculo da temperatura medida pelo termômetro, definida por:

$$T_{calc} = \left[\frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{\Delta E} \ln \left(\frac{LIR - y_0}{A} \right) \right]^{-1} \quad (4.6)$$

onde T_0 é a temperatura inicial (77K), e comparou-se com a temperatura real. O ajuste linear apresentou coeficiente angular de $m = 0,9182$, Figura 4.29.

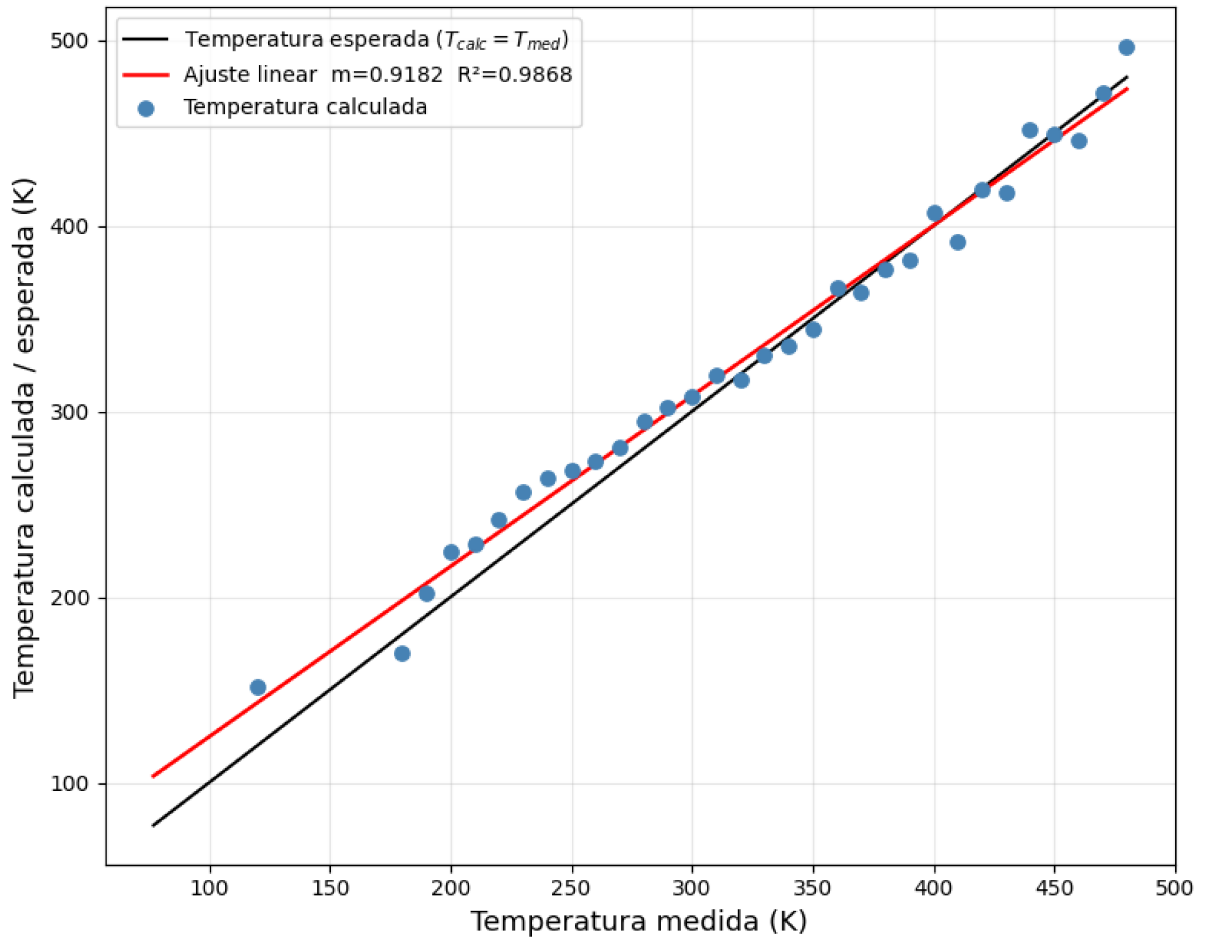


Figura 4.29: Ajuste linear da temperatura calculada em função da temperatura medida. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

A incerteza na temperatura, definida por:

$$\delta T = \frac{1}{S_R} \frac{\delta(LIR)}{LIR} \quad (4.7)$$

foi obtida, Figura 4.30, apresentando valor máximo de 1,6 K em 480K.

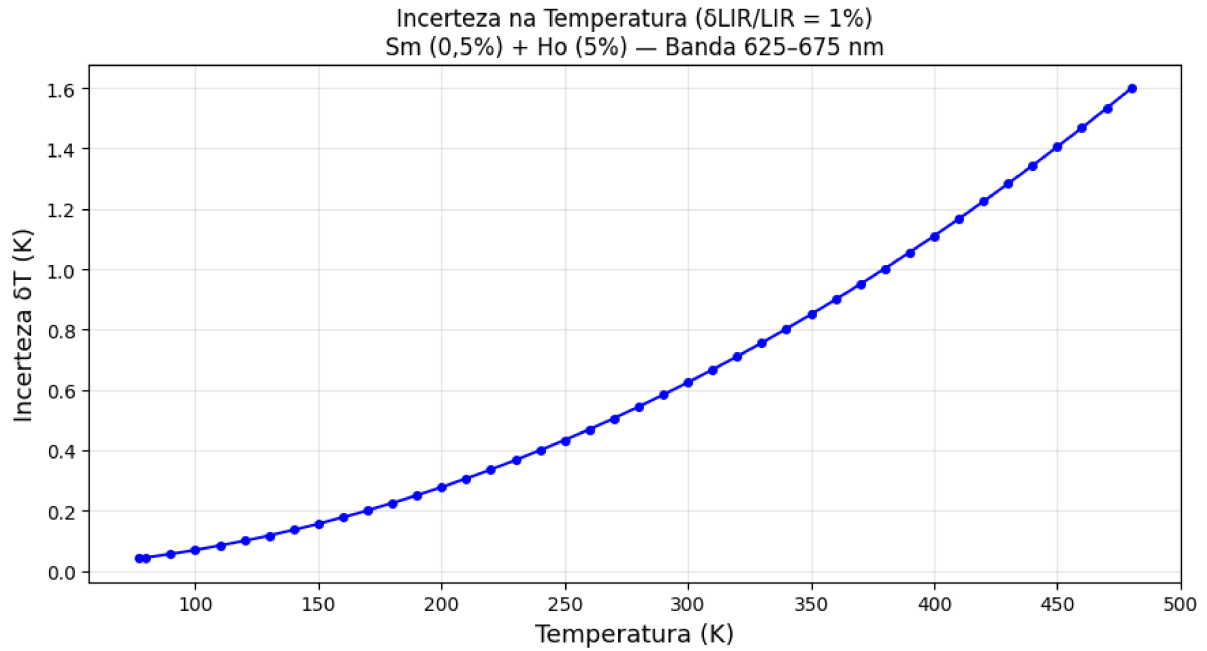


Figura 4.30: Curva de incerteza na temperatura calculada.

Os resultados obtidos demonstram que a banda centrada em ~ 650 nm apresenta forte dependência térmica e elevado potencial para aplicação em termometria óptica baseada em LIR. O elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9861$) indica que o modelo de Boltzmann descreve adequadamente a evolução térmica da razão entre as áreas integradas das bandas de emissão, confirmando a hipótese de acoplamento térmico entre os estados eletrônicos envolvidos.

O fato deste comportamento ocorrer preferencialmente nas amostras contendo maiores concentrações de Ho^{3+} sugere que a presença do Ho modifica o campo cristalino local do Sm^{3+} , favorecendo e induzindo a ativação do mecanismo termométrico.

Além disso, o valor de ΔE obtido apresenta forte proximidade com os valores de energia característicos previamente determinados para os processos térmicos observados na análise de *quenching* e *anti-quenching* térmico da mesma banda espectral. Isso sugere que o mecanismo responsável pela resposta termométrica está intimamente relacionado aos processos de redistribuição populacional e transferência de energia induzidos termicamente discutidos anteriormente.

A sensibilidade relativa máxima obtida, $S_R = 1,601 \% K^{-1}$ em 300 K, indica boa capacidade de resolução térmica na região próxima à temperatura ambiente. Observa-se ainda que a sensibilidade diminui gradualmente com o aumento da temperatura, comportamento esperado para termômetros governados pela distribuição de Boltzmann, uma vez

que o termo T^{-2} domina a dependência térmica de S_R .

A análise da temperatura calculada pelo termômetro óptico em comparação com a temperatura real demonstra comportamento aproximadamente linear em toda a faixa investigada. Embora o coeficiente angular obtido ($m = 0,9182$) apresente pequeno desvio em relação ao valor ideal unitário, o resultado evidencia boa capacidade de rastreamento térmico do sistema luminescente.

Entretanto, observa-se que o valor de ΔE obtido pelo ajuste de Boltzmann não representa a separação energética real entre os níveis utilizados na LIR, definida como a distância entre os centros das gaussianas G_1 e G_2 . Esta foi devidamente calculada e apresentou valor real de $160,01 \text{ cm}^{-1}$. Utilizando-se a Equação 2.16 encontrou-se o valor de $\delta = 5,30$ equivalente a um desvio de 500% do valor da separação real entre os níveis considerados, sendo estes definidos pelas gaussianas G_1 e G_2 utilizadas no cálculo da LIR.

No presente caso, múltiplos mecanismos simultâneos, incluindo redistribuição populacional entre subníveis Stark, transferência de energia $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$, migração de excitação e possíveis processos assistidos por fônons, desaprisionamento de portadores armadilhados. Assim, o parâmetro ΔE pode assumir caráter de energia efetiva associada ao conjunto de processos térmicos que governam a evolução da LIR.

Dessa forma, propõe-se neste trabalho um modelo baseado em dois processos térmicos ativados, descrito por:

$$\text{LIR}(T) = y_0 + B \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + C \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \quad (4.8)$$

onde E_1 e E_2 correspondem às energias características associadas aos dois mecanismos térmicos dominantes envolvidos na resposta luminescente.

A sensibilidade relativa correspondente ao modelo proposto é dada por:

$$S_R = \frac{1}{\text{LIR}} \left| \frac{B \left(\frac{E_1}{k_B T^2}\right) \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + C \left(\frac{E_2}{k_B T^2}\right) \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}{y_0 + B \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + C \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)} \right| \times 100\% \quad (4.9)$$

A temperatura calculada pelo termômetro óptico pode então ser obtida numericamente a partir da solução da equação da LIR modificada, permitindo determinar a temperatura correspondente a cada valor experimental de LIR. O resultado para o ajuste,

a sensibilidade relativa, o cálculo da temperatura e ajuste linear, como também a incerteza na temperatura, encontram-se na Figura 4.31, Figura 4.32, Figura 4.33 e Figura 4.34, respectivamente. A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros do ajuste e o valor da sensibilidade relativa a 300K.

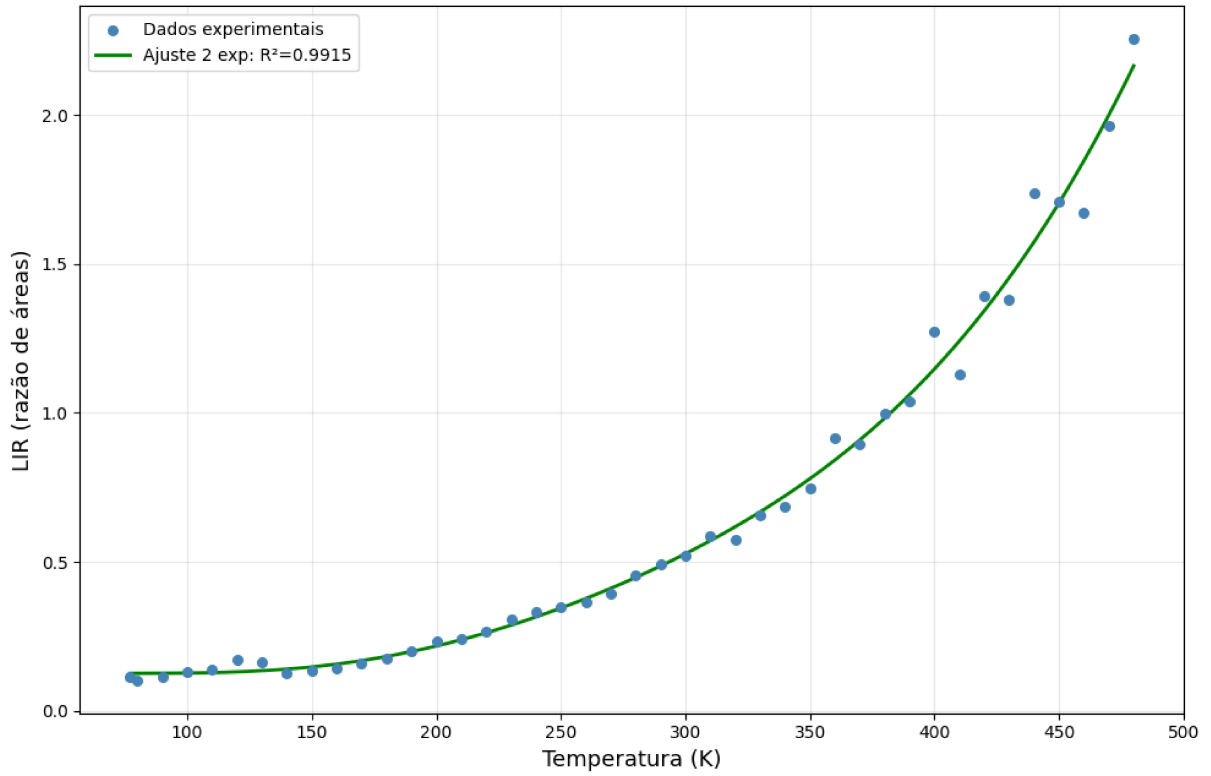


Figura 4.31: Ajuste da LIR usando 2 exponenciais. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

Tabela 4.7: Parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo LIR de duas exponenciais para a amostra PAN10K05Sm5Ho.

Parâmetro	Valor
A	6.8766
ΔE_1 (cm^{-1})	599.97
B	885.4061
ΔE_2 (cm^{-1})	2298.93
y_0	0.1257
R^2	0.99150
S_R em 300 K ($\% \text{ K}^{-1}$)	0.805

Os parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de duas exponenciais indicam que

resposta termométrica da banda de 650 nm não pode ser descrita adequadamente por um único processo de ativação térmica. O aumento do coeficiente de determinação para $R^2 = 0,99150$, em comparação ao modelo de exponencial única, evidencia que há pelo menos dois mecanismos térmicos concorrentes contribuindo para a evolução da LIR com a temperatura.

O primeiro termo exponencial, associado à energia $\Delta E_1 = 599,97 \text{ cm}^{-1}$, é compatível com separações energéticas típicas entre subníveis Stark do Sm^{3+} em matrizes vítreas fosfato. Valores nesta faixa também são frequentemente associados a processos de redistribuição térmica de população mediados por fônons de baixa energia. Assim, ΔE_1 pode ser relacionado ao mecanismo de *anti-quenching* observado anteriormente na análise da intensidade integrada da banda em 650 nm, onde energias entre aproximadamente 60 e 800 cm^{-1} foram obtidas pelo modelo de Arrhenius para o parâmetro E_1 . A proximidade entre os valores sugere que o primeiro termo da LIR esteja associado à ativação térmica de processos de transferência de energia entre íons do Sm^{3+} , incluindo redistribuição populacional entre subníveis Stark e possíveis processos de desaprisionamento de portadores de armadilhas.

Por outro lado, o segundo termo exponencial apresenta energia característica significativamente maior, $\Delta E_2 = 2298,93 \text{ cm}^{-1}$, indicando um mecanismo termicamente ativado distinto e energeticamente mais custoso. Esta energia é da mesma ordem de grandeza das energias de ativação obtidas para o *quenching* térmico não radiativo na análise de Arrhenius da banda em 650 nm, particularmente para as amostras co-dopadas com maiores concentrações de Ho^{3+} , nas quais foram observados valores de E_2 entre aproximadamente 1600 e 4700 cm^{-1} . Tal comportamento sugere que o segundo termo da LIR esteja relacionado a mecanismos não radiativos envolvendo transferência de energia $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$.

Neste contexto, os parâmetros ΔE_1 e ΔE_2 não representam necessariamente a separação real entre dois níveis eletrônicos discretos utilizados na LIR, mas sim energias efetivas associadas aos processos térmicos dominantes que modulam a razão de intensidades integrada entre as componentes espectrais da banda em 650 nm. O modelo de duas exponenciais, portanto, fornece uma interpretação física mais consistente para o comportamento experimental observado.

A sensibilidade relativa calculada para o modelo de duas exponenciais apresentou

valor de $S_R = 0,805 \text{ \% K}^{-1}$ em 300 K. Embora inferior ao valor obtido para o modelo de exponencial única, este resultado ainda se encontra dentro da faixa típica reportada para termômetros ópticos primários baseados em íons terras raras.

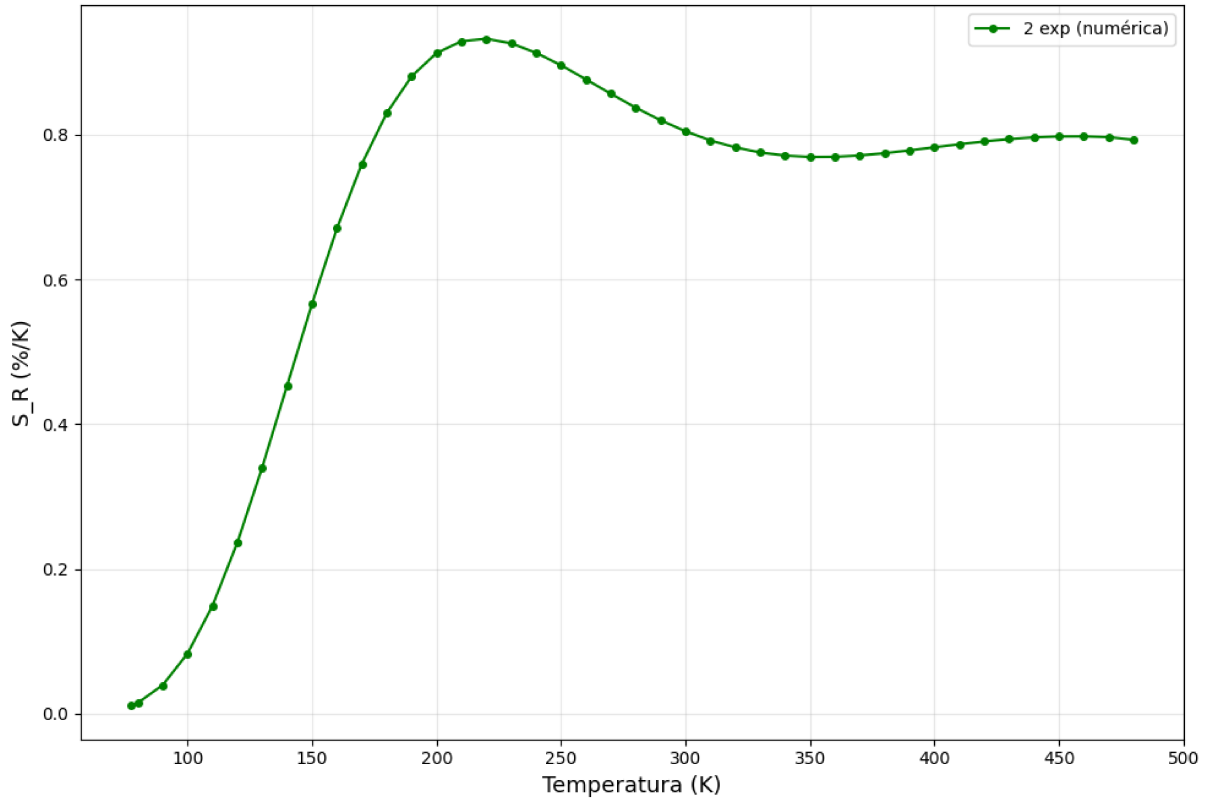


Figura 4.32: Sensitividade relativa em função da temperatura, utilizando o modelo proposto. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

A curva de sensibilidade relativa apresenta um comportamento distinto daquela obtida para o modelo da LIR tradicional. Antes, o decaimento parabólico era característico e devido ao termo $\frac{1}{T^2}$. No modelo proposto, a sensibilidade relativa, calculada a partir da definição, apresenta um comportamento oscilatório para baixas temperaturas e uma estabilização para temperaturas elevadas, o que é surpreendente do ponto de vista de aplicação, pois significa que o termômetro não perderia sua sensibilidade em altas temperaturas, esta se manteria estável com pequenas oscilações.

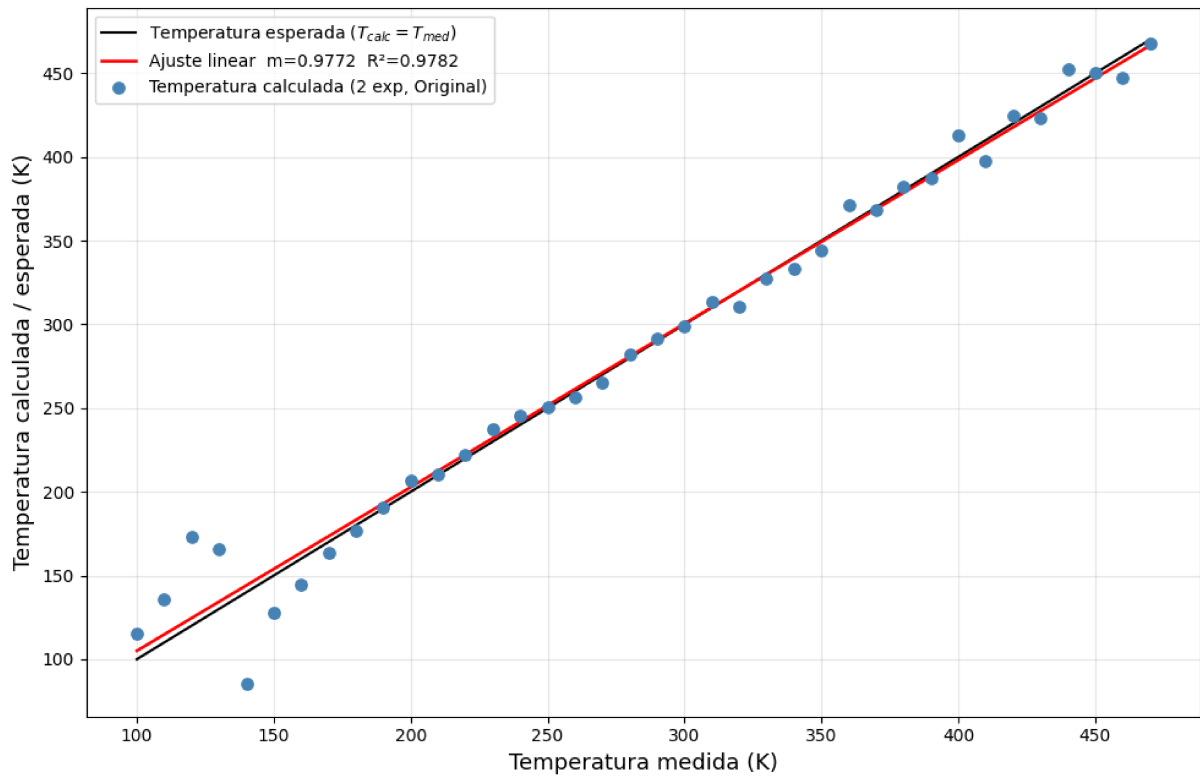


Figura 4.33: Ajuste linear e temperatura calculada em comparação com a temperatura real. *Fonte:* elaborado pelo autor (2026).

O ajuste linear e o cálculo da temperatura compreende um dos resultados mais importantes. Embora não classifiquem o termômetro como primário, revelam sua capacidade para medir a temperatura equivalente a de um termômetro primário. O coeficiente angular de $m = 0,9772$ superou o valor anteriormente obtido e validou a consistência do modelo utilizado.

A incerteza calculada para a temperatura medida decresce abruptamente pelo fato de o ajuste ter se mantido preciso mesmo em altas temperaturas.

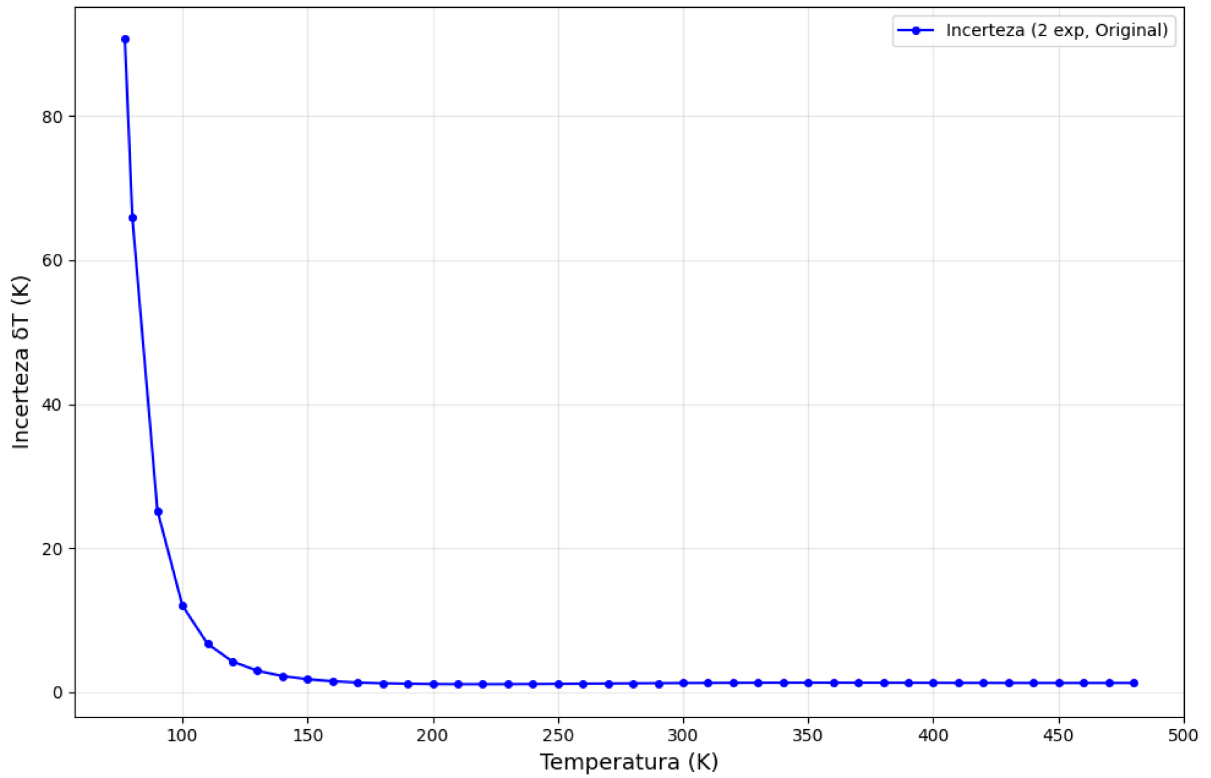


Figura 4.34: Curva de incerteza na temperatura calculada utilizando-se a LIR com 2 exponenciais.

As Figuras de 4.35 a 4.38 apresentam os resultados obtidos de termometria óptica para as amostras co-dopadas com Sm fixo em 0,5% e Ho em 0,5% e 3%. Estes resultados apresentam uma confirmação de que a presença do íon Ho em concentrações elevadas possibilita a aplicação de termômetro óptico, enquanto que para baixas concentrações de Ho, a transferência de energia entre íons se torna menos intensa, gerando um efeito menos pronunciável na banda de 650nm e inviabilizando a aplicação de termometria.

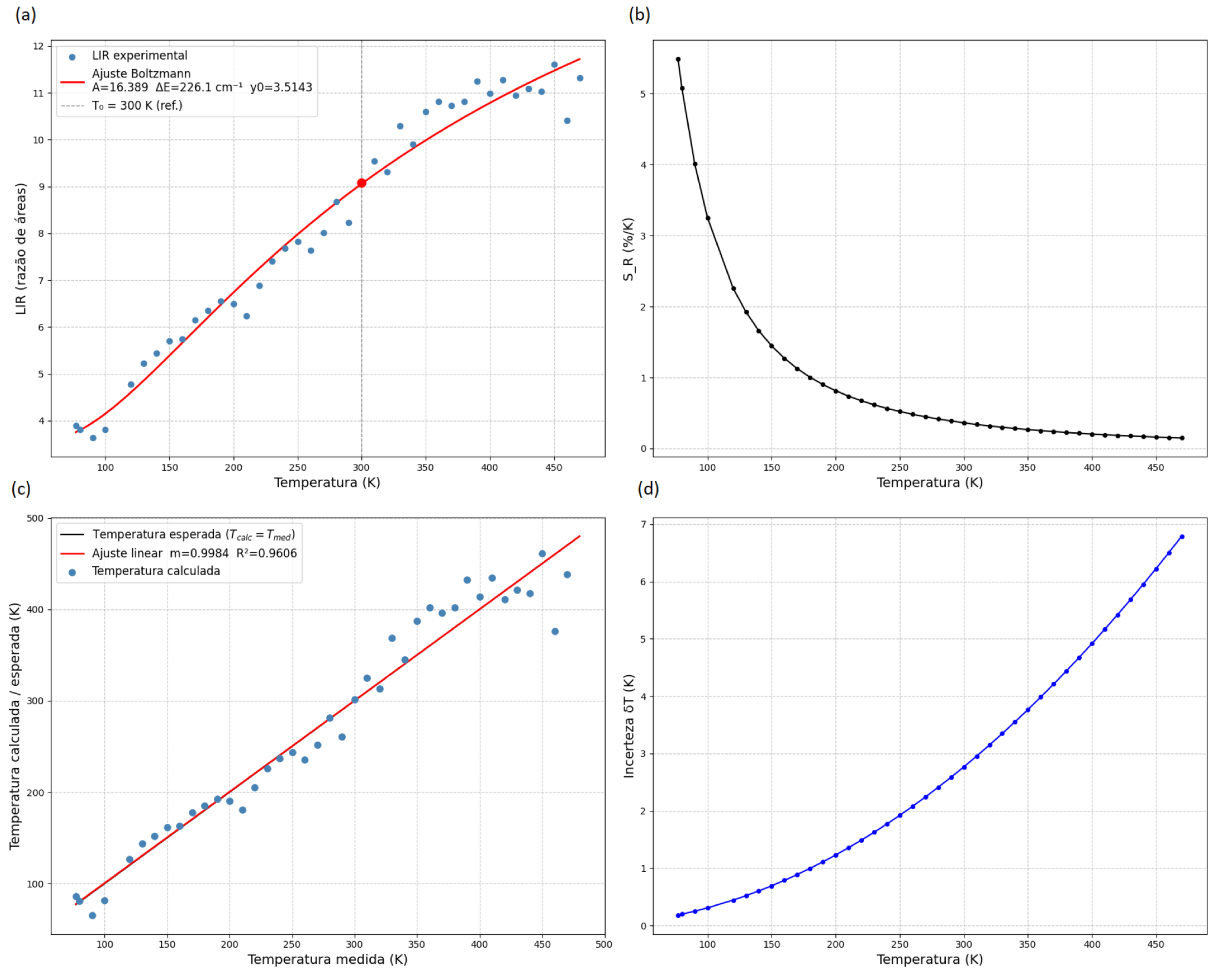


Figura 4.35: Resultados da análise de termometria óptica para a amostra PAN10K05Sm05Ho. Modelo de uma exponencial. (a) ajuste da LIR, (b) sensibilidade relativa em função da temperatura, (c) ajuste linear da temperatura medida em função da temperatura calculada, (d) incerteza na temperatura.

A análise termométrica da amostra co-dopada com 0,5%Sm³⁺ e 0,5%Ho³⁺ revela um comportamento distinto daquele observado para amostras com maiores concentrações de Ho³⁺. Além da banda em 650 nm não apresentar deslocamento espectral com a temperatura, os resultados indicam que a baixa concentração de Ho³⁺ não é suficiente para induzir um forte acoplamento térmico entre as componentes do íon emissor Sm, limitando a eficiência termométrica do sistema.

No modelo de exponencial única, o ajuste da LIR apresentou coeficiente de determinação relativamente elevado ($R^2 = 0,9752$), indicando que matematicamente a curva descreve adequadamente a tendência média dos dados experimentais. Entretanto, o parâmetro $\Delta E = 226,1 \text{ cm}^{-1}$ é relativamente baixo quando comparado às energias características obtidas para a amostra contendo 5%Ho³⁺. Este resultado sugere que a separação

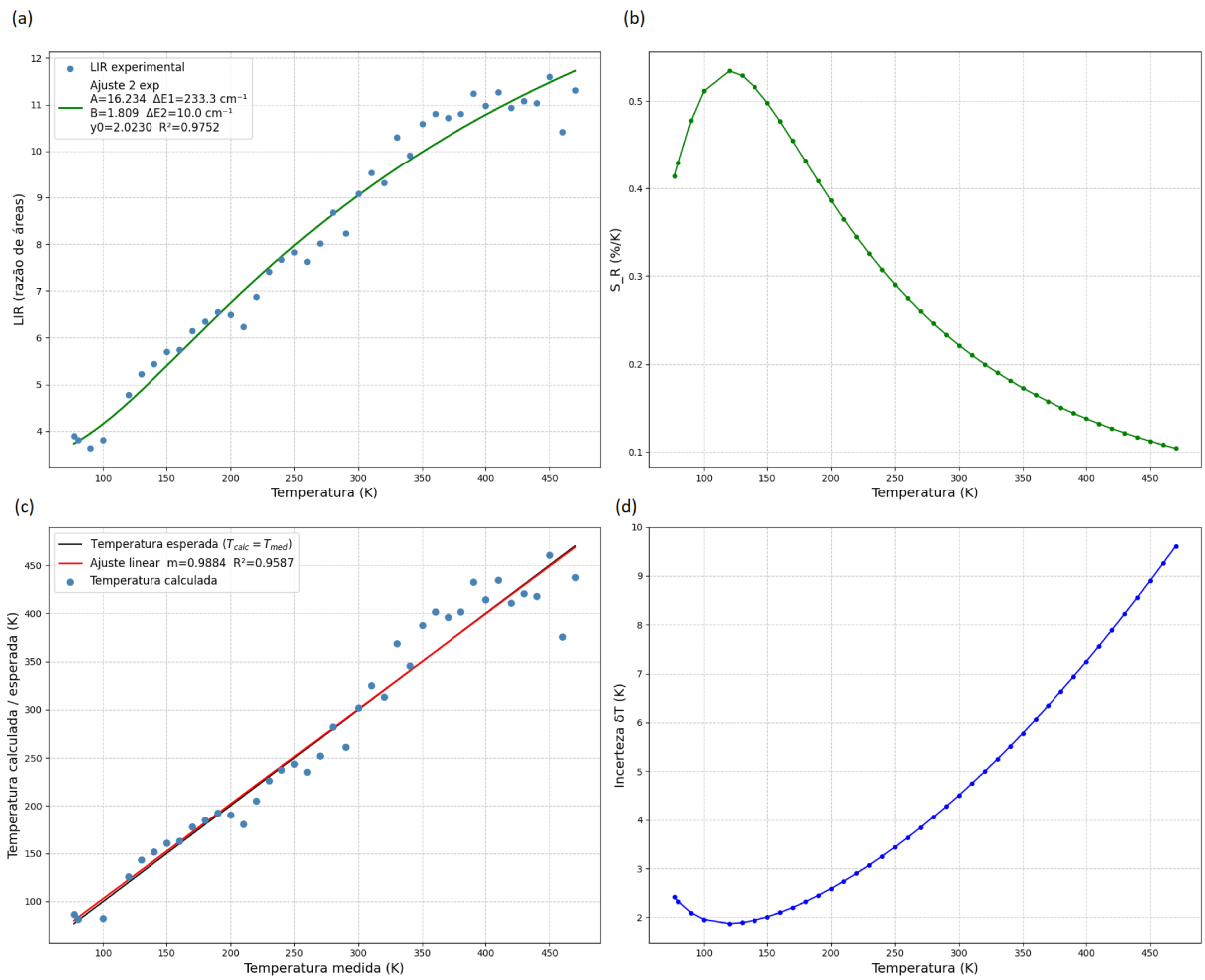


Figura 4.36: Resultados da análise de termometria óptica para a amostra PAN10K05Sm05Ho. Modelo de duas exponenciais. (a) ajuste da LIR, (b) sensibilidade relativa em função da temperatura, (c) ajuste linear da temperatura medida em função da temperatura calculada, (d) incerteza na temperatura.

efetiva entre os estados envolvidos na LIR é pequena, o que reduz a dependência térmica da razão de intensidades.

Consequentemente, embora a sensibilidade relativa atinja valores elevados em baixas temperaturas ($S_R > 5 \text{ \% K}^{-1}$ abaixo de 100 K), observa-se um rápido decaimento de S_R com o aumento da temperatura, atingindo valores inferiores a $0,5 \text{ \% K}^{-1}$ próximos da região ambiente. Tal comportamento indica que sua aplicação é limitada para medidas em temperaturas intermediárias e elevadas.

Além disso, a análise da incerteza térmica mostra crescimento acentuado com a temperatura, alcançando aproximadamente 7 K em 480 K. Este resultado evidencia perda progressiva de resolução térmica, consequência direta da baixa variação relativa da LIR em altas temperaturas. Apesar disso, a verificação do termômetro primário apresentou coeficiente angular próximo da unidade ($m = 0,9984$), indicando que o modelo ainda preserva razoável linearidade entre temperatura calculada e temperatura experimental.

Ao aplicar o modelo proposto de duas exponenciais, observa-se que o coeficiente de determinação permanece praticamente inalterado ($R^2 = 0,9752$), indicando que, diferentemente do caso da amostra contendo 5% de Ho^{3+} , a introdução de um segundo mecanismo térmico não melhora significativamente a descrição estatística dos dados experimentais. Os parâmetros ajustados revelam uma primeira energia característica $\Delta E_1 = 233,3 \text{ cm}^{-1}$, muito próxima da energia obtida no modelo de exponencial única, enquanto a segunda energia $\Delta E_2 = 10,0 \text{ cm}^{-1}$ apresenta valor extremamente baixo e sem significado físico claro para processos de ativação térmica envolvendo redistribuição Stark ou transferência de energia não radiativa. Podendo ser considerado como ruído.

O comportamento de ΔE_2 sugere que, para baixas concentrações de Ho^{3+} , os processos de transferência de energia $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ ainda são muito fracos para modificar significativamente a dinâmica térmica da emissão do Sm^{3+} .

A sensibilidade relativa obtida no modelo de duas exponenciais apresenta máximo em torno de 120 K, com valor inferior a $0,55 \text{ \% K}^{-1}$, decaindo continuamente para temperaturas mais elevadas. Este resultado confirma que a resposta termométrica da amostra é limitada e significativamente inferior à observada para maiores concentrações de Ho^{3+} . A incerteza térmica também permanece elevada em toda a faixa de temperaturas, atingindo valores próximos de 10 K em altas temperaturas.

Em conjunto, os resultados demonstram que a concentração de 0,5% de Ho^{3+} é

insuficiente para induzir forte distorção espectral e acoplamento térmico eficiente entre as componentes da banda em 650 nm.

A Tabela 4.9 apresenta os parâmetros do ajuste relacionados à amostra de 0,5% de Ho^{3+} .

Tabela 4.8: Parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos LIR para a amostra PAN10K05Sm05Ho.

Parâmetro	Modelo 1 Exponencial	Modelo 2 Exponenciais
A	16.3893	16.2339
$\Delta E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	226.07	—
$\Delta E_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	—	233.28
B	—	1.8092
$\Delta E_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	—	10.00
y_0	3.5143	2.0230
R^2	0.9752	0.97517
$S_R \text{ em 300 K (}\% \text{ K}^{-1}\text{)}$	0.361	0.222

Os resultados obtidos para a amostra co-dopada com Sm (0,5%) + Ho (3%) apresentam comportamento intermediário entre as amostras com baixa concentração de Ho (0,5%) e alta concentração (5%). Observa-se que o modelo de uma exponencial fornece um ajuste satisfatório para a LIR, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,9767$, indicando boa correlação entre o modelo de Boltzmann e os dados experimentais. Entretanto, o modelo de duas exponenciais melhora significativamente a qualidade do ajuste, elevando o coeficiente para $R^2 = 0,9911$, evidenciando que mais de um processo térmico contribui para a evolução da LIR com a temperatura.

A sensibilidade relativa obtida para a amostra com Ho = 3% foi de $S_R = 1,900 \text{ } \% \text{ K}^{-1}$ em 300 K, valor ligeiramente superior ao obtido para a amostra com Ho = 5% ($S_R = 1,601 \text{ } \% \text{ K}^{-1}$). Esse resultado indica que o aumento da concentração de Ho^{3+} favorece inicialmente o acoplamento térmico responsável pela resposta termométrica, aumentando a sensibilidade do sistema. Entretanto, para concentrações ainda mais elevadas, como 5%, processos competitivos de relaxação não radiativa e transferência de energia cruzada

tornam-se mais intensos, reduzindo parcialmente a eficiência da redistribuição populacional térmica entre os níveis envolvidos na LIR. Assim, a concentração de 3% parece representar uma condição mais otimizada entre intensidade de acoplamento térmico e perdas não radiativas.

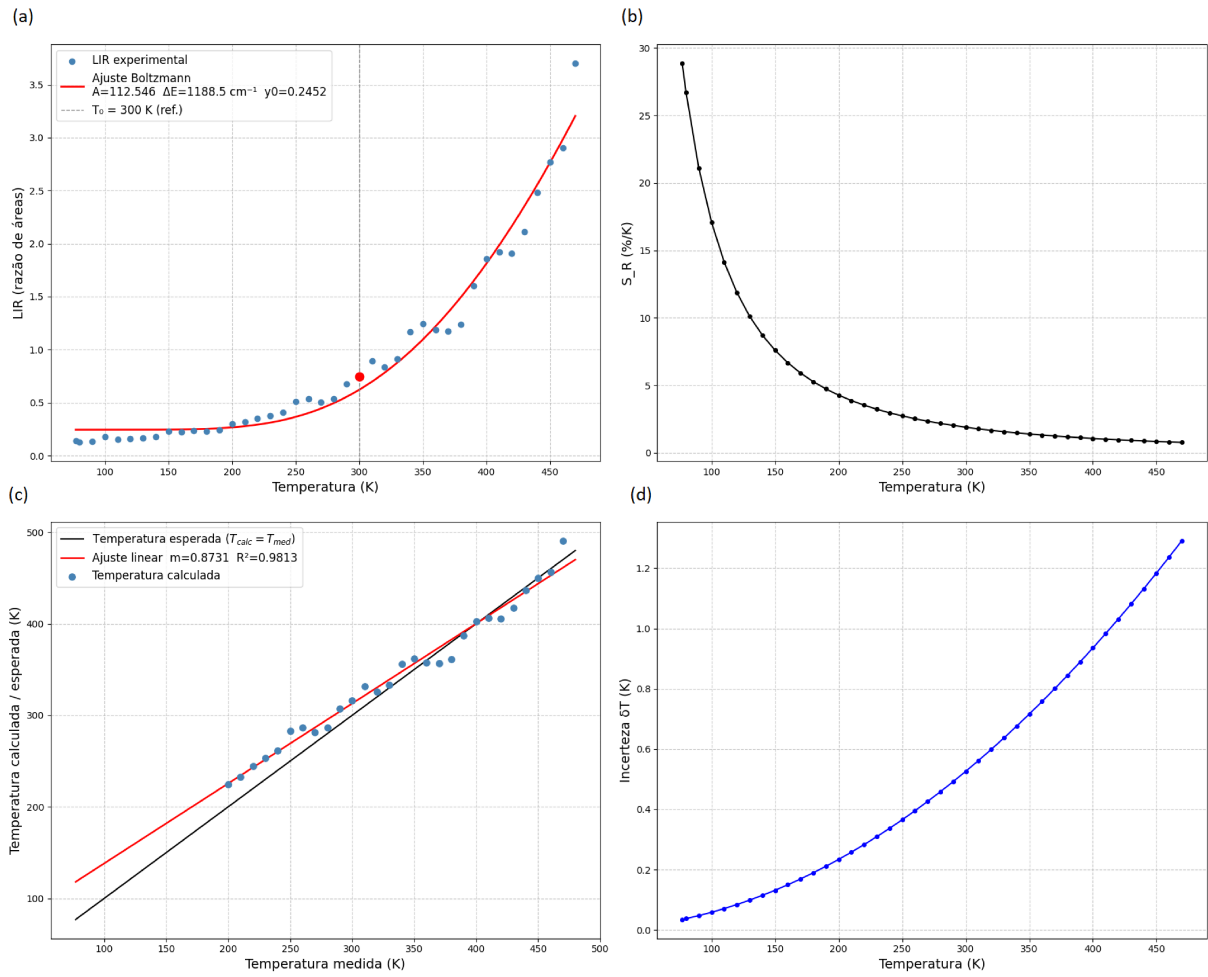


Figura 4.37: Resultados da análise de termometria óptica para a amostra PAN10K05Sm3Ho. Modelo de uma exponencial. (a) ajuste da LIR, (b) sensibilidade relativa em função da temperatura, (c) ajuste linear da temperatura medida em função da temperatura calculada, (d) incerteza na temperatura.

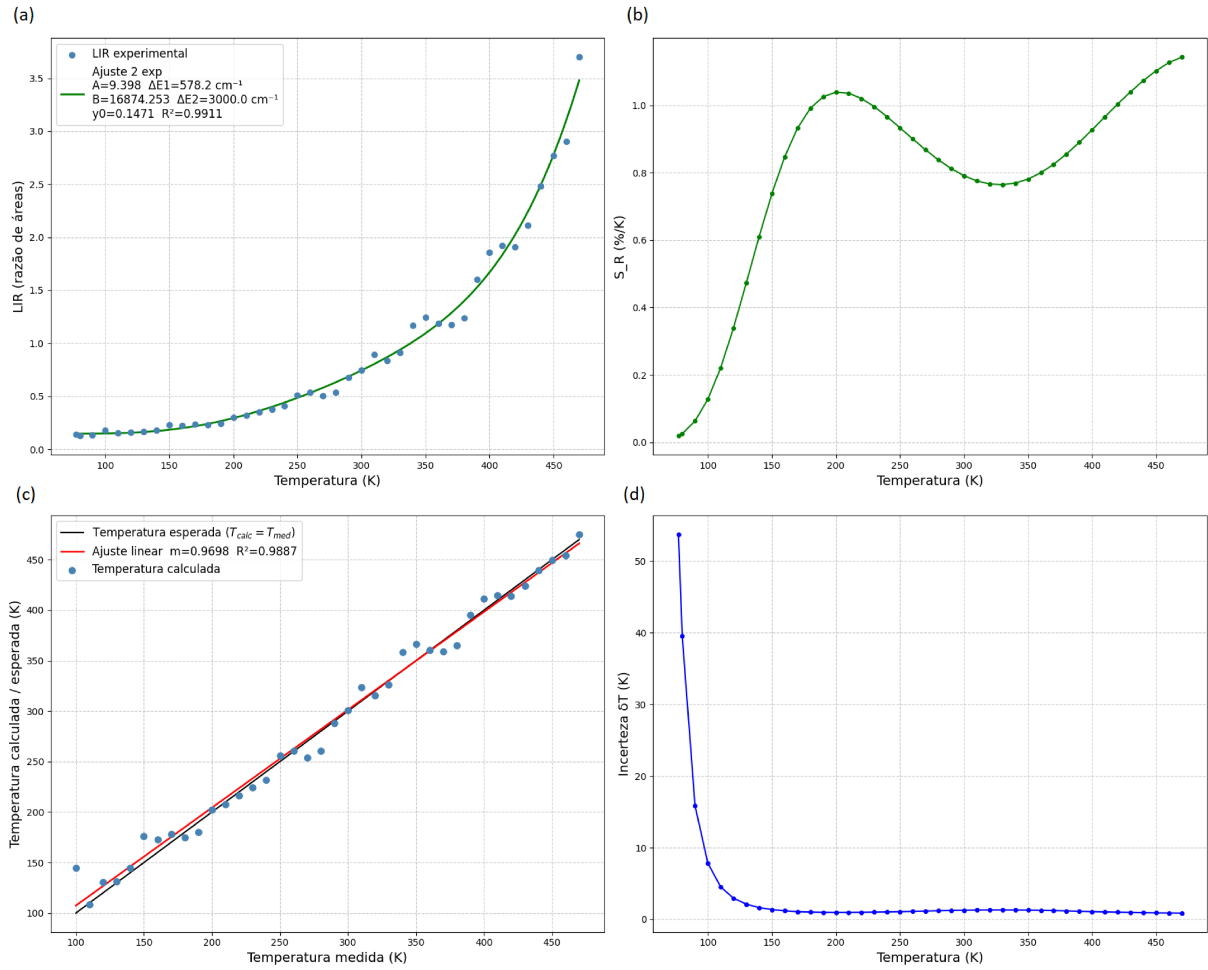


Figura 4.38: Resultados da análise de termometria óptica para a amostra PAN10K05Sm3Ho. Modelo de duas exponenciais. (a) ajuste da LIR, (b) sensibilidade relativa em função da temperatura, (c) ajuste linear da temperatura medida em função da temperatura calculada, (d) incerteza na temperatura.

No modelo de duas exponenciais, apesar da melhora no ajuste estatístico, a sensibilidade relativa reduz-se para $S_R = 0,791 \% K^{-1}$ em 300 K. Esse comportamento sugere que parte da dependência térmica da LIR passa a ser descrita por processos secundários de transferência de energia e relaxações não radiativas, reduzindo a resposta térmica efetiva do termômetro. Ainda assim, o excelente valor de R^2 demonstra que o modelo proposto descreve adequadamente os mecanismos espectroscópicos presentes no sistema.

Esse comportamento está em concordância com os resultados obtidos anteriormente no ajuste de Arrhenius para a banda centrada em aproximadamente 650 nm. Para a amostra com Ho = 3%, observou-se que a taxa de crescimento dos processos não radiativos associados a esta banda ainda permanece moderada quando comparada à amostra com Ho = 5%. Dessa forma, embora o aumento da concentração de Ho^{3+} intensifique os

mecanismos de transferência de energia e o acoplamento térmico responsável pela LIR, as perdas não radiativas ainda não dominam completamente a dinâmica populacional dos níveis envolvidos.

No caso da amostra com $\text{Ho} = 5\%$, os resultados de Arrhenius indicaram aumento mais acentuado das taxas não radiativas na banda de 650 nm, sugerindo maior participação de processos de relaxação cruzada e migração de energia entre íons vizinhos. Consequentemente, parte da energia que contribuiria para a redistribuição térmica populacional passa a ser dissipada por canais não radiativos, reduzindo a sensibilidade relativa do termômetro óptico. Assim, a maior sensibilidade observada para $\text{Ho} = 3\%$ pode ser interpretada como resultado de um equilíbrio mais favorável entre acoplamento térmico e perdas não radiativas.

Os parâmetros ajustados para ambos os modelos são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.9: Parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de uma e duas exponenciais para a amostra $\text{Sm} (0,5\%) + \text{Ho} (3\%)$.

Parâmetro	Modelo 1 exponencial	Modelo 2 exponenciais
A	112.5457	9.3985
$\Delta E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1188.46	—
$\Delta E_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	—	578.17
B	—	16874.2526
$\Delta E_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	—	3000.00
y_0	0.2452	0.1471
R^2	0.9767	0.99110
$S_R \text{ em } 300 \text{ K } (\% \text{ K}^{-1})$	1.900	0.791

Os resultados obtidos demonstram que as amostras co-dopadas com $\text{Sm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ apresentam potencial para aplicação em termometria óptica baseada em LIR, especialmente nas amostras com maiores concentrações de Ho^{3+} . A evolução espectral observada na banda centrada em aproximadamente 650 nm, associada ao deslocamento térmico, evidenciou a existência de processos transferência de energia e relaxações não radiativas induzidas pela presença do Ho^{3+} .

Os ajustes utilizando o modelo tradicional de uma exponencial, baseado diretamente na distribuição de Boltzmann, apresentaram boa concordância com os dados experimentais, principalmente para as amostras com $\text{Ho} = 3\%$, 4% e 5% , alcançando elevados coeficientes de determinação. As sensibilidade relativas obtidas situaram-se na faixa típica de termômetros ópticos primários baseados em íons terras raras, atingindo máximo de aproximadamente $1,9 \% K^{-1}$ para a amostra com $\text{Ho} = 3\%$.

Entretanto, os resultados também indicaram que o parâmetro ΔE obtido pelos ajustes de uma única exponencial não correspondem necessariamente à separação real entre dois níveis eletrônicos discretos. Estes valores foram listados na Tabela 4.10, com suas respectivas incertezas calculadas (erros). Os valores de energia encontrados mostraram forte correlação com os processos não radiativos previamente investigados pelos ajustes de Arrhenius. Isso sugere que a LIR observada não é governada exclusivamente por um simples equilíbrio térmico entre dois níveis, mas sim por um conjunto de mecanismos envolvendo transferência de energia.

Tabela 4.10: Comparação entre os valores de ΔE obtidos pelo ajuste da LIR e as separações energéticas reais entre os níveis Stark. O erro relativo foi calculado por meio de $|\Delta E_{\text{ajuste}} - \Delta E_{\text{real}}| / \Delta E_{\text{real}}$.

Concentração de Ho (%)	$\Delta E_{\text{ajuste}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta E_{\text{real}} (\text{cm}^{-1})$	Erro relativo	Erro (%)
0,5	226,07	52,37	3,316	331,64
3,0	1188,46	156,69	6,585	658,54
5,0	1001,54	160,01	5,259	525,93

Especialmente na amostra com $\text{Ho}^{3+} = 3\%$ e $\text{Ho}^{3+} = 5\%$, o modelo de duas exponenciais proporcionou melhora significativa no coeficiente de ajuste, indicando a coexistência de múltiplos processos térmicos contribuindo simultaneamente para a resposta da LIR. Os parâmetros ΔE_1 e ΔE_2 podem ser interpretados como energias efetivas associadas a diferentes mecanismos de ativação térmica, em vez de simples separações entre níveis Stark.

Além disso, a comparação entre as diferentes concentrações de Ho^{3+} mostrou que existe uma concentração ótima para maximização da sensibilidade relativa. Embora o aumento da concentração de Ho favoreça inicialmente o acoplamento térmico e intensifique a resposta termométrica, concentrações excessivamente elevadas passam a favorecer perdas não radiativas mais intensas, reduzindo parcialmente a sensibilidade do sistema. Os resultados sugerem que a concentração de $\text{Ho} = 3\%$ representa o melhor equilíbrio

entre transferência de energia eficiente e minimização das perdas não radiativas para as condições estudadas.

Por fim, os resultados obtidos reforçam que a interpretação física da LIR em sistemas co-dopados deve considerar explicitamente os mecanismos de transferência de energia e relaxações não radiativas induzidas pela concentração dos íons terras raras, sendo o modelo de duas exponenciais uma alternativa promissora para descrição desses processos em materiais vítreos co-dopados.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Este trabalho apresentou um estudo sistemático das propriedades termo-ópticas da matriz vítrea fosfato PAN10K codopada com íons Sm^{3+} e Ho^{3+} , investigando a interação entre os dois dopantes e sua influência sobre o comportamento da luminescência em função da temperatura e sua aplicação em termometria óptica.

Os espectros de absorção óptica confirmaram a incorporação efetiva dos íons Sm^{3+} e Ho^{3+} na matriz vítrea, com as transições intraconfiguracionais $4f-4f$ características de cada íon claramente identificadas. A variação linear da absorbância com a concentração, em conformidade com a Lei de Beer-Lambert, atestou a homogeneidade das amostras. A banda de absorção do Ho^{3+} em ~ 642 nm, correspondente à transição $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$, apresentou sobreposição espectral significativa com a banda de emissão do Sm^{3+} em ~ 650 nm, com diferenças de apenas $77-280$ cm^{-1} entre os centros das componentes gaussianas da emissão e o pico de absorção do Ho^{3+} . Este resultado confirma as condições favoráveis para transferência de energia $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ por interação dipolo-dipolo de Förster.

A análise das curvas de intensidade integrada em função da temperatura revelou a coexistência de *anti-quenching* térmico (ATQ) e *quenching* térmico (TQ) em todas as amostras codopadas, com a concentração de Ho^{3+} como parâmetro de controle da transição entre os dois regimes. O modelo de dois processos de Arrhenius descreveu quantitativamente este comportamento com $R^2 > 0,94$ em todos os casos, fornecendo as energias de ativação E_1 (ATQ, $61-815$ cm^{-1} , consistente com separações entre subníveis Stark do $^4G_{5/2}$) e E_2 (TQ, $946-4753$ cm^{-1} , associada à barreira de ativação da transferência $\text{Sm} \rightarrow \text{Ho}$).

Os tempos de vida apresentaram comportamento quasi-constante com a tempe-

ratura em todas as amostras, mas decrescimento monotônico com a concentração dos dopantes. A hierarquia $\tau(\text{Sm puro}) > \tau(\text{Ho fixo, Sm varia}) > \tau(\text{Sm fixo, Ho varia})$ demonstrou que o Ho^{3+} é supressor mais eficiente da emissão do Sm^{3+} do que o próprio Sm^{3+} adicional, confirmando a transferência não-radiativa $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ por Förster como canal dominante. A constância de τ com T e a variação de intensidade com T indicam que o mecanismo de ATQ envolve variação da taxa de excitação efetiva — consistente com desaprisionamento de portadores de armadilhas — e não variação das taxas intrínsecas de decaimento do íon. A eficiência quântica relativa $\eta = \tau/\tau_0$ caiu de $\sim 100\%$ (Sm puro, 0,5%) até $\sim 22\%$ (Sm 0,5% + Ho 5%), quantificando a supressão radiativa pelo Ho^{3+} .

A deconvolução gaussiana da banda de emissão em 650 nm em três componentes permitiu construir um termômetro óptico ratiométrico com sensibilidade relativa de $S_R = 1,90\ \%K^{-1}$ a 300 K para a amostra com 3% Ho^{3+} . O coeficiente angular do ajuste T_{calc} em função de T_{medida} resultou em $m = 0,8731$, classificando o termômetro como secundário. A métrica de incerteza paramétrica δ introduzida neste trabalho revelou discrepância significativa entre o ΔE_{ajuste} e ΔE_{sep} (separação espectroscópica real entre os centros das gaussianas), com valores de δ frequentemente superiores a 300%, evidenciando que o modelo de Boltzmann de uma exponencial captura uma energia efetiva que combina redistribuição Stark, transferência Sm $\rightarrow$ Ho assimétrica e possivelmente desaprisionamento de armadilhas. O modelo de múltiplas exponenciais foi proposto como abordagem capaz de capturar os fenômenos energeticamente envolvidos.

Com o modelo de múltiplas exponenciais foi possível construir termômetros ópticos secundários com boa capacidade de recuperação da temperatura (T_{calc}) após calibração. Os valores de sensibilidade relativa variam entre $0.20\ \%K^{-1}$ a $0.80\ \%K^{-1}$ para as amostras estudadas, motivo pelo qual os termômetros são considerados como secundários. Entretanto, sua capacidade de medição da temperatura se mostrou significativamente elevada, dados os coeficientes angulares dos ajustes lineares, os quais variaram entre 0.97 a 0.99.

Em síntese, este trabalho demonstrou que a codopagem $\text{Sm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ na matriz vítrea PAN10K produz um sistema termométrico cuja sensibilidade relativa é comparável às reportadas para diversos termômetros ópticos baseados em íons terras raras descritos na literatura, além de introduzir uma métrica quantitativa — a incerteza paramétrica δ — para avaliação da consistência física dos parâmetros do ajuste LIR. Os resultados sugerem que o mecanismo termométrico é mais complexo do que o modelo tradicional da LIR,

baseado na distribuição de Boltzmann de dois níveis, é capaz de capturar, envolvendo a interação entre redistribuição de população Stark, transferência de energia $\text{Sm} \rightarrow \text{Ho}$ termicamente ativada, e possivelmente desaprisionamento de portadores de armadilhas. Por isso, os resultados obtidos para o modelo de múltiplos processos, fornecem uma descrição fenomenológica mais adequada da LIR, sendo compatível com todos os processos que contribuem para a transferência de energia citados anteriormente. Isso consiste em uma contribuição original deste trabalho e abre caminho para uma nova estratégia de projeto de termômetros ópticos baseados em pares doador-aceitador em matrizes vítreas.

Como perspectivas futuras, pretende-se investigar de forma mais aprofundada os mecanismos microscópicos responsáveis pelo comportamento termométrico observado, por meio de técnicas complementares, como espectroscopia resolvida no tempo, termoluminescência e cálculos de transferência de energia baseados na teoria de Förster-Dexter. A aplicação do modelo proposto a outras matrizes vítreas e a diferentes pares doador-aceitador poderá verificar sua universalidade, enquanto a incorporação explícita de contribuições provenientes de redistribuição Stark, desaprisionamento de armadilhas e processos de transferência de energia poderá conduzir a modelos fisicamente mais completos para a descrição da LIR. Além disso, a métrica de incerteza paramétrica proposta neste trabalho poderá ser empregada como ferramenta quantitativa para avaliar a consistência física de modelos termométricos baseados em LIR, contribuindo para o desenvolvimento de termômetros ópticos mais precisos e robustos.

Referências Bibliográficas

- [1] BRITES, C. D. S.; LIMA, P. P.; SILVA, N. J. O. et al. Thermometry at the nanoscale. *Nanoscale*, v. 4, p. 4799–4829, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2nr30663h>
- [2] DRAMIĆANIN, M. D.
Luminescence Thermometry: Methods, Materials and Applications.
 Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01905-8>
- [3] CARLOS, L. D.; PALACIO, F.; BRITES, C. D. S. Thermal sensing with luminescent materials. *Advanced Optical Materials*, v. 4, 2015.
- [4] WANG, X.; LIU, Q.; BU, Y.; LIU, C.-S.; LIU, T.; YAN, X. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors. *RSC Advances*, v. 5, n. 105, p. 86219–86236, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA16986K>
- [5] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin: Springer-Verlag, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>
- [6] DIGONNET, M. J. F. (Ed.). *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. <https://doi.org/10.1201/9780203904657>
- [7] WADE, S. A.; COLLINS, S. F.; BAXTER, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 8, p. 4743–4756, 2003. <https://doi.org/10.1063/1.1606526>
- [8] BRITES, C. D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. Lanthanide-based thermometers: at the cutting-edge of luminescence thermometry. *Advanced Optical Materials*, v. 7, n. 5, p. 1801239, 2019. <https://doi.org/10.1002/adom.201801239>

- [9] Possmayer, T.; Pessoa, A. R.; Galindo, J. A. O.; dos Santos, L. F.; Gonçalves, R. R.; Amaral, A. M.; de S. Menezes, L. Boltzmann Thermometry at Cryogenic Temperatures Exploiting Stark Sublevels in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Codoped Yttrium Oxide Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **18**, 7249–7257, 2026. <https://doi.org/10.1021/acsami.5c21528>
- [10] MARTINS, J. C.; BASTOS, A. R. N.; FERREIRA, R. A. S.; WANG, X.; CHEN, G.; CARLOS, L. D. Primary luminescent nanothermometers for temperature measurements reliability assessment. *Advanced Photonics Research*, v. 2, n. 5, p. 2000169, 2021. <https://doi.org/10.1002/adpr.202000169>
- [11] ZARZYCKI, J. *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [12] SHELBY, J. E. *Introduction to Glass Science and Technology*. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005. <https://doi.org/10.1039/9781847551160>
- [13] BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 263–264, p. 1–28, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1)
- [14] HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford: Oxford University Press, 2006. <https://doi.org/10.1093/oso/9780199298624.001.0001>
- [15] RISEBERG, L. A.; MOOS, H. W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals. *Physical Review*, v. 174, n. 2, p. 429–438, 1968. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.174.429>
- [16] ANDRADE, A. A. et al. Estudo da eficiência quântica em vidros fosfatos PANK dopados com Nd^{3+} . *Journal of Luminescence*, v. 132, 2012.
- [17] 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**, v. 43, n. 4, p. 230–238, 2013.
<https://doi.org/10.1007/s13538-013-0145-y>
- [18] CAETANO, M.
 Estudo de sistemas vítreos dopados com Er^{3+} visando aplicações em fibras e amplificadores ópticos.
 Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2013.302>
- [19] ANDRADE, A. A.; LOURENÇO, S. A.; PILLA, V.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O.
 Evidence of phase transition in Nd^{3+} doped phosphate glass determined by thermal lens spectrometry.
Physical Chemistry Chemical Physics, v. 16, n. 4, p. 1583–1589, 2014.
<https://doi.org/10.1039/C3CP54206H>
- [20] FILHO, J. C.; LOURENÇO, S. A.; FERREIRA, P. Z.; PILLA, V.; MESSIAS, D. N.; ALMEIDA SILVA, A. C.; DANTAS, N. O.; ANDRADE, A. A.
 Thermal window of constant luminescence quantum efficiency of Nd^{3+} -doped phosphate glass.
Journal of Luminescence, v. 180, p. 81–87, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.018>
- [21] CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K.; RANA, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
<https://doi.org/10.1063/1.455853>
- [22] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>
- [23] OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962. <https://doi.org/10.1063/1.1701366>

- [24] RAJU, D. S.; BINDU, S. H.; RAJESH, M. et al. Concentration quenching effect on luminescent properties of Sm^{3+} ions doped ZnBiNaPSr glasses for photonic device applications. *Journal of Luminescence*, v. 252, p. 119292, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119292>
- [25] BÜNZLI, J.-C. G.
Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging.
Chemical Reviews, v. 110, n. 5, p. 2729–2755, 2010.
<https://doi.org/10.1021/cr900362e>
- [26] DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953. <https://doi.org/10.1063/1.1699044>
- [27] LIMA, L. S. Lei de Lambert–Beer. *Revista de Ciência Elementar*, v. 1, n. 1, 2013. <https://doi.org/10.24927/rce2013.047>
- [28] SUN, S.; LIU, M.; LI, Z.; CHENG, J.; LI, D. Fluorescence lifetime as a ruler: quantifying Sm^{3+} doping levels in $\text{Na}_4\text{La}_2(\text{CO}_3)_5$ crystals via time-resolved luminescence decay. *Coatings*, v. 15, p. 1012, 2025. <https://doi.org/10.3390/coatings15091012>
- [29] MCCUMBER, D. E.; STURGE, M. D. Linewidth and temperature shift of the R lines in ruby. *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 6, p. 1682–1684, 1963. <https://doi.org/10.1063/1.1702657>
- [30] STRUCK, C. W.; FONGER, W. H.
Unified model of the temperature quenching of narrow-line and broad-band emissions.
Journal of Luminescence, v. 10, p. 1–7, 1975. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(75\)90029-0](https://doi.org/10.1016/0022-2313(75)90029-0)
- [31] SINGH, V.; WATANABE, S.; RAI, A. K. Dual activation energy model for thermal quenching analysis in rare-earth doped phosphors. *Journal of Luminescence*, v. 228, 2020.
- [32] JACOBS, R. R.; WEBER, M. J. 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*, v. 12, n. 2, p. 102–111, 1976. <https://doi.org/10.1109/JQE.1976.1069101>

- [33] SUTA, M.; MEIJERINK, A. A theoretical framework for ratiometric single ion luminescent thermometers: thermodynamic and kinetic guidelines for optimized performance. *Advanced Theory and Simulations*, v. 3, n. 12, p. 2000176, 2020. <https://doi.org/10.1002/adts.202000176>
- [34] BOTTERMAN, J.; VAN DEN EECKHOUT, K.; DE BAERE, I.; POELMAN, D.; SMET, P. F.
Mechanoluminescence in BaSi₂O₂N₂:Eu.
Acta Materialia, v. 60, n. 15, p. 5494–5500, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.055>
- [35] MINISCALCO, W. J. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. In: DIGONNET, M. J. F. (Ed.). *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. cap. 2, p. 17–112. <https://doi.org/10.1201/9780203904657.ch2>
- [36] FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik*, v. 437, n. 1–2, p. 55–75, 1948. <https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>
- [37] CAREY, P. R.
Biochemical Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopies.
New York: Elsevier, 1982. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-159650-7.X5001-9>
- [38] LALLA, E. A. et al. Raman-IR spectroscopic structural analysis of rare-earth-doped fluorotellurite glasses at different laser wavelengths. *Vibrational Spectroscopy*, v. 106, p. 103020, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103020>
- [39] MANZANI, D. et al. Phosphotellurite glass and glass-ceramics with high TeO₂ contents: thermal, structural and optical properties. *Dalton Transactions*, v. 48, n. 18, p. 6261–6272, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9DT00691E>
- [40] MELO, R. S. *Estudo da matriz vítrea fluoroborotelureto dopada com íons Nd³⁺ para uso como termômetro óptico próximo ao infravermelho*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.621>

- [41] MELO, R. S.; FILHO, J. C. S.; CAMILO, N. S.; RUBIO, T. I.; MANZANI, D.; ANDRADE, A. A. Nd³⁺-doped fluoroborotellurite glass as a near-infrared optical thermometer. *Materials Research Bulletin*, v. 157, p. 112031, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112031>
- [42] WANG, X.; LIU, Q.; BU, Y.; LIU, C.-S.; LIU, T.; YAN, X.
Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors.
RSC Advances, v. 5, n. 105, p. 86219–86236, 2015.
<https://doi.org/10.1039/C5RA16986K>
- [43] DOROSZ, D.; ŻMOJDA, J.; KOCHANOWICZ, M.
Broadband near infrared emission in antimony-germanate glass co-doped with erbium and thulium ions.
Optical Engineering, v. 53, n. 7, p. 071807-1–071807-5, 2014.
<https://doi.org/10.1117/1.OE.53.7.071807>
- [44] NAKAZAWA, E.; SHIONOYA, S. Theory of donor fluorescence governed by discrete energy transfers between rare-earth ions in glasses. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 14, n. 4, p. 713–720, 1997. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.000713>
- [45] FIGUEREDO, B. et al. Synthesis and characterization of Sm³⁺/Yb³⁺ codoped oxychloride tellurite glasses for solar cell enhancement via energy conversion. *ACS Omega*, 2025. DOI: 10.1021/acsomega.5c02100. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c02100>
- [46] RAO, B. V.; KUMAR, R. J.; RAO, K. V. Concentration quenching effects in samarium doped zinc phosphate glasses for visible applications. *International Journal of Pure and Applied Physics*, v. 13, p. 1–8, 2017.
- [47] RAJU, D. S.; BINDU, S. H.; RAJESH, M.; KRISHNA, J. S.; KRISHNA, V. V.; RAJU, B. D. P.; RAJU, C. L. Concentration quenching effect on luminescent properties of Sm³⁺ ions doped ZnBiNaPSr glasses for photonic device applications. *Journal of Luminescence*, v. 252, p. 119292, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119292>

- [48] YAN, S. Negative thermal quenching of photoluminescence: an evaluation from the macroscopic viewpoint. *Materials*, v. 17, n. 3, p. 586, 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17030586>
- [49] HOPPE, U. A structural model for phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 195, p. 138–147, 1996. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00524-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00524-2)
- [50] ELBERS, S.; STROJEK, W.; JANSEN, M. Raman spectroscopy of phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 131–133, p. 1105–1108, 1991.
- [51] JIANG, S. et al. OH content and infrared absorption in phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, p. 1460–1465, 2008.
- [52] D. P. POELMAN; K. VAN DEN EECKHOUT. Thermal quenching of lanthanide luminescence via charge-transfer states in inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 11, p. 11763–11783, 2023. <https://doi.org/10.1039/D2TC04439K>
- [53] AMACHRAA, M.; DEBAUCHE, J.; POELMAN, D.; SMET, P. F. Unified Theory of Thermal Quenching in Inorganic Phosphors. *arXiv preprint*, arXiv:1910.12420, 2019. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1910.12420>
- [54] LI, G.; TIAN, Y.; ZHAO, Y.; LIN, J. Luminescence thermal quenching of $\text{M}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors. *Journal of Rare Earths*, v. 38, n. 2, p. 113–123, 2020. <https://doi.org/10.1126/sciadv.ado7737>
- [55] ZHANG, Y.; MANNA, L. Anti-Thermal-Quenching Phosphors Based on Metal Halides. *ACS Energy Letters*, 2025. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.5c03473>
- [56] WEBER, M. J. Materials considerations for rare-earth-doped glasses. In: *Optical Amplifiers and Their Applications*. Optical Society of America, Technical Digest Series, paper TuD1, 1990. <https://doi.org/10.1364/OAA.1990.TuD1>
- [57] LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. ed. New York: Springer, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- [58] LIU, H.; CHEN, Y.; YANG, H.; QIU, J.; SONG, Z. Optical thermometry based on rare-earth ion doped phosphors. *RSC Advances*, v. 5, p. 24510–24528, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA16986K>

- [59] Hajji, A.; Hernandez-Alvarez, C.; Martín, I. R.; Megriche, A. Advanced optical thermometry for in vitro applications: Leveraging $\text{Nd}^{3+};\text{Er}^{3+}$ co-doped TiO_2 nanorods for high-sensitivity, non-invasive temperature sensing. *Ceramics International*, v. 52, n. 9, Part B, p. 12518–12528, 2026. DOI: 10.1016/j.ceramint.2026.01.397. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2026.01.397>
- [60] CUI, L.; DONG, Z.; YU, D.; WANG, Y.; MEIJERINK, A. High-sensitivity luminescent temperature sensors: $\text{MFX:1\%Sm}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). *Science Advances*, v. 10, n. 33, eado7737, 2024. DOI: 10.1126/sciadv.ado7737. <https://doi.org/10.1126/sciadv.ado7737>
- [61] CHEN, J. Q.; CHEN, J. Y.; ZHANG, W. N.; XU, S. J.; CHEN, L. P.; GUO, H. Three-mode optical thermometer based on $\text{Ca}_3\text{LiMgV}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ phosphors. *Ceramics International*, v. 49, n. 10, p. 16252–16259, 2023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.01.223. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.223>
- [62] Sun, S.; Qian, J.; Li, Z.; Huang, L.; Li, D. Sensitivity enhancement of thermometry in Tb^{3+} -doped $\text{KY}(\text{CO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ by energy transfer. *Molecules*, v. 30, n. 4, p. 767, 2025. <https://doi.org/10.3390/molecules30040767>
- [63] CHEN, J. Q.; CHEN, J. Y.; ZHANG, W. N.; XU, S. J.; CHEN, L. P.; GUO, H. Three-mode optical thermometer based on $\text{Ca}_3\text{LiMgV}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ phosphors. **Ceramics International**, v. 49, n. 10, p. 16252–16259, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.223>