



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LAURO OLIVEIRA ESPÍNDOLA

**SENSORIAMENTO DE TEMPERATURA POR ALARGAMENTO DE BANDA
BASEADO EM MICROCRISTAIS DE $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$.**

São Cristóvão

2024

LAURO OLIVEIRA ESPÍNDOLA

**SENSORIAMENTO DE TEMPERATURA POR ALARGAMENTO DE BANDA
BASEADO EM MICROCRISTAIS DE $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe - UFS, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador (a): Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar

São Cristóvão

2024

FICHA

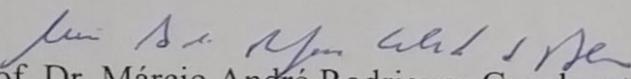
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

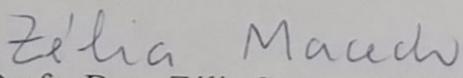
**“Sensoriamento de temperatura por alargamento
de banda baseado em microcristais de BaTiO₃:Nd³⁺”**

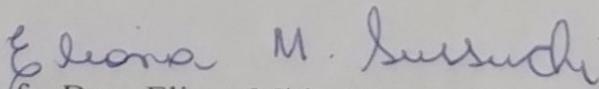
por

Lauro Oliveira Espíndola

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no décimo quinto dia de julho do ano dois mil e vinte e quatro perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar
(DFI-UFS)


Profa. Dra. Zélia Soares Macedo
(DFI-UFS)


Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi
(DQI-UFS)

Dedico este trabalho à minha mãe:

Valderês de O. Espíndola

e à minha irmã:

Amanda O. Espíndola

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe por todo o apoio e incentivo que me ofereceu quando iniciei essa jornada na Física.

Aos meus tios e tias por toda a ajuda, sem a qual não teria tido a oportunidade de concluir este mestrado e este trabalho.

À minha namorada, Martha Arcieri que esteve ao meu lado e me apoiou durante este curso e principalmente durante os longos dias de escrita dessa dissertação.

Agradeço ao Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar pela orientação, paciência, aprendizagem e por ter me aceito como orientando mesmo sendo novato na área de óptica.

Agradeço à doutoranda Lorena F. A. Domingos e à sua orientadora Prof^a. Dr^a. Zélia Soares Macedo, do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM), pelo fornecimento das amostras, pelas informações e pelo apoio na produção deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior e ao colega de mestrado Ruan Moura, do Grupo de Óptica, por toda a ajuda com dúvidas e perguntas que tive durante o trabalho no Laboratório de Laser Contínuo.

Aos meus amigos e colegas Junio, Klivan, Matheus, Flávio e Sandro, pela amizade, conversas, longas horas de estudo e bons momentos juntos.

À Universidade Federal de Sergipe.

À Capes, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, amostras de cristais micrométricos em formato de bastão de BaTiO_3 dopados com 0,5; 1; 2 e 3 mol% de Nd^{3+} foram avaliadas como termômetros luminescentes. Os espectros de emissão para a termometria luminescente foram coletados em uma faixa de temperatura de 303 e 373 K, sendo a amostra excitada com laser de diodo CW de 800 nm com potência de 5,0 mW. Os parâmetros termométricos utilizados para a análise de termometria luminescente por meio de alargamento de banda, foram a Largura Efetiva e a *Full width at half maximum* (FWHM) que é a Largura a Meia Altura do Máximo. Os melhores resultados obtidos para a sensibilidade relativa, foram 0,389% K^{-1} por meio da Largura Efetiva com a amostra dopada com 1 mol% de Nd^{3+} e 0,489% K^{-1} por meio da FWHM com a amostra dopada com 0,5 mol% de Nd^{3+} . Os resultados obtidos para os métodos de alargamento de banda, demonstram excelente reprodutibilidade, repetibilidade, sensibilidade relativa e incerteza na temperatura para as amostras de 1, 2 e 3 mol% de Nd^{3+} , porém, o resultado de repetibilidade para a amostra de 0,5 mol% de Nd^{3+} não foi satisfatório.

Palavras-chaves: Termometria Luminescente; Neodímio; Microcristais; Titanato de Bário.

ABSTRACT

In this work, samples of micrometric rod-shaped crystals of BaTiO_3 doped with 0.5; 1; 2 e 3 mol% of Nd^{3+} were evaluated as luminescent thermometers. The emission spectra for luminescent thermometry were collected in a temperature range of 303 and 373 K, with the sample being excited with a CW diode laser of 800 nm with power of 5.0 mW. The thermometric parameters used for the analysis of luminescent thermometry through spectral broadening were the Effective Width and the Full Width at Half Maximum (FWHM). The best results obtained for relative sensitivity were 0,389% K^{-1} through the Effective Width with the sample doped with 1 mol% of Nd^{3+} and 0,489% K^{-1} through FWHM with the sample doped with 0,5 mol% of Nd^{3+} . The results obtained for the spectral broadening methods demonstrate excellent reproducibility, repeatability, relative sensitivity and temperature uncertainty for samples of 1, 2 and 3 mol% of Nd^{3+} , however, the repeatability result for the 0,5 mol% of Nd^{3+} was not satisfactory.

Keywords: Luminescent Thermometry; Neodymium; Microcrystals; Barium Titanate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama do processo de Fotoluminescência.	16
Figura 2 – Distribuições de probabilidade das subcamadas $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ em um íon Gd^{3+}	18
Figura 3 – Níveis de Energia para os Íons Ln^{3+} até 42000 cm^{-1}	19
Figura 4 – Principais transições exploradas para o Íon Nd^{3+}	20
Figura 5 – Representação esquemática dos efeitos encontrados no espectro de emissão.	24
Figura 6 – Variação da largura de banda de 100 a 600 K para fosfatos dopados com Nd^{3+} usando a Equação 2.12.	27
Figura 7 – Difração de Raios-X para as amostras de $BaTiO_3:Nd^{3+}$	30
Figura 8 – Imagens de MEV obtidas para pós de $BaTiO_3$ calcinados à $1200^\circ C$ por 5 h	30
Figura 9 – Representação esquemática do Aparato Experimental.	31
Figura 10 – Espectro de emissão do $BaTiO_3:Nd^{3+}$ excitado com laser CW 800 nm	33
Figura 11 – Diagrama Simplificado dos Níveis de Energia para o Nd^{3+}	34
Figura 12 – Espectros de emissão em diferentes temperaturas.	36
Figura 13 – Demonstração do efeito de Alargamento de Banda com a variação da temperatura.	37
Figura 14 – Curvas para Largura Efetiva com Ajustes Lineares.	38
Figura 15 – Curvas para FWHM com Ajustes Lineares.	39
Figura 16 – Sensibilidade Relativa para Largura Efetiva.	41
Figura 17 – Sensibilidade Relativa para FWHM.	42
Figura 18 – Reprodutibilidade para Largura Efetiva.	44
Figura 19 – Reprodutibilidade para FWHM.	45
Figura 20 – Repetibilidade para Largura Efetiva.	46
Figura 21 – Repetibilidade para FWHM.	47
Figura 22 – Incerteza na Temperatura para Largura Efetiva.	49
Figura 23 – Incerteza na Temperatura para FWHM.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configurações Eletrônicas para os Átomos Lantanídeos Neutros.	18
Tabela 2 – Ajustes Lineares para as curvas de Largura Efetiva e FWHM.	35
Tabela 3 – Parâmetros dos ajustes lineares das curvas de Largura Efetiva e FWHM. . .	37
Tabela 4 – Valores obtidos para Sensibilidade Relativa.	40
Tabela 5 – Valores de Sensibilidade Relativa comparados entre métodos de análise e resultados na literatura.	43
Tabela 6 – Valores obtidos para Repetibilidade.	48
Tabela 7 – Valores obtidos para Incerteza na Temperatura.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FWHM *Full width at half maximum*

LPCM Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais

RIL Razão de Intensidade de Luminescência

RIVP Razão de Intensidade Vale-Pico

UFS Universidade Federal de Sergipe

LISTA DE SÍMBOLOS

Δ	Parâmetro Termométrico.
$\Delta\lambda$	Largura de Banda.
$\Delta\lambda_{eff}$	Largura Efetiva.
$\Delta\lambda_{90\%}$	Largura de Banda a 90% da intensidade máxima.
δT	Incerteza na Temperatura.
$R_{\%}$	Repetibilidade.
S_a	Sensibilidade Absoluta.
S_r	Sensibilidade Relativa.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	14
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	LUMINESCÊNCIA DE ÍONS DE TERRA RARA EM HOSPEDEIROS SÓ- LIDOS	16
2.1.1	Luminescência	16
2.1.2	Terras Raras	17
2.1.3	Íons de Neodímio	19
2.1.4	Transições Radiativas e Não Radiativas	21
2.1.5	Alargamento de Banda	22
2.2	TERMOMETRIA LUMINESCENTE	23
2.2.1	Avaliação de Performance Termométrica	25
2.2.2	Sensoriamento de temperatura por alargamento de banda	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BaTiO ₃ :Nd ³⁺	29
3.2	ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	LUMINESCÊNCIA DO BaTiO ₃ :Nd ³⁺	33
4.1.1	Luminescência do BaTiO₃:Nd³⁺ com Variação de Temperatura	35
4.2	SENSIBILIDADE RELATIVA	40
4.3	REPRODUTIBILIDADE	44
4.4	REPETIBILIDADE	46
4.5	INCERTEZA NA TEMPERATURA	48
5	CONCLUSÃO	51
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

A importância da temperatura é notável no dia a dia. A sua medida é utilizada em diferentes campos de conhecimento, desde a identificação de uma febre causada por uma infecção até operações industriais de grande porte. Quase todas as áreas da ciência reconhecem a temperatura como uma variável básica. Essa importância não aparece somente na escala humana, variações minúsculas de temperatura são capazes de gerar efeitos em escala global (DRAMICANIN, 2018).

Por ser uma variável tão importante, fazer sua medição de maneira precisa e confiável é imprescindível para diversos setores, metrologia, aerodinâmica, química, medicina, biologia, pesquisas climáticas e marinhas e muitos outros. Os sensores de temperatura, assim como suas várias aplicações, são diversos. Por exemplo, existem sensores baseados em materiais líquidos em expansão e contração, acondicionados em envólucros de vidro; outros operam por efeito Seebeck, como é o caso de termopares; e, mais recentemente, sensores ópticos de temperatura vêm ocupando posição de destaque (WANG; WOLFBEIS; MEIER, 2013). Em termos de mercado, sensores de temperatura são responsáveis por 80% da receita mundial de sensores, com uma taxa composta de crescimento anual de 4,8% de 2016 até 2022. Sendo 37% dessa receita proveniente da indústria de óleo e gás (DRAMICANIN, 2018).

Dentre os tipos de sensores térmicos, os sensores ópticos possuem a vantagem de realizar medições sem contato direto. Por exemplo, os termômetros por infravermelho baseados em radiação de corpo negro, foram os primeiros sensores ópticos para temperatura (WANG; WOLFBEIS; MEIER, 2013). Além da medição sem contato, outro importante fator é o de escala. Termômetros convencionais não são capazes de operar em escalas abaixo de $10 \mu m$ (BRITES; MILLÁN; CARLOS, 2016). Em escalas micro e nanométricas torna-se necessário uso de tecnologias alternativas, tais como a termometria luminescente. Esta relativamente nova classe de sensores é capaz de operar em condições adversas como, objetos em alta velocidade ou na presença de campos eletromagnéticos fortes e também se mostrou promissora para aplicações de sensoriamento de temperatura remota *in vitro* e *in vivo* (PUCCINI; LIU; HEMMER, 2024).

Entre as propostas de materiais para termometria luminescente em nano e microescala, moléculas, micro e nano partículas dopadas com íons lantanídeos Ln^{3+} são os candidatos mais explorados. Íons são dopados em matrizes hospedeiras cristalinas inorgânicas como, óxidos, cloretos, brometos, vanadatos, oxissulfetos, oxicloretos e fluoretos. Esta escolha é feita porque

estes hospedeiros exibem baixa energia de fônons, são produzidos por rotas de síntese acessíveis e apresentam boa estabilidade térmica e química (PUCCINI; LIU; HEMMER, 2024).

Tendo em mente o cenário apresentado acima, é possível encontrar na literatura diversos trabalhos que abordam o uso de materiais dopados com Ln^{3+} para aplicações de termometria luminescente. Em ROCHA et al. (2013) nanobastões de ouro foram utilizados como nano-aquecedores enquanto nanopartículas de $LaF_3:Nd^{3+}$ foram utilizadas como sensor de temperatura em um tecido biológico. No trabalho de BRANDÃO-SILVA et al. (2018) foi investigada a influencia do tamanho de nanocristais de $Y_2O_3:Er^{3+}$ na sua performance como nanotermômetro luminescente. Na busca de uma melhor sensibilidade para um nanotermômetro luminescente em tecido biológico, dopado com Nd^{3+} , no trabalho de BALABHADRA et al. (2015) foi utilizada uma fotomultiplicadora, onde a sensibilidade medida, foi uma ordem de grandeza maior que o possível até aquele momento. Em KOLESNIKOV et al. (2018) nanocristais de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ foram injetados em um peito de galinha, servindo como meio biológico, onde realizaram diferentes escolhas de transições para cálculo da razão de intensidade de luminescência.

É comum a aplicação do Nd^{3+} como dopante, quando o objetivo do estudo é avaliar um sensor de temperatura em tecidos biológicos. A frequência do laser de excitação e a emissão luminescente dos elétrons do íon encontram-se dentro da primeira janela biológica, no infravermelho próximo. Sendo este um dos motivos de sua escolha como dopante neste trabalho. Como matriz hospedeira foi escolhido o $BaTiO_3$. Uma matriz menos utilizada, mas ainda assim com bons resultados para aplicação em termometria luminescente, por sua capacidade de acomodar íons de tamanhos variados. Aqui vale destacar o trabalho desenvolvido por ALENCAR et al. (2004), onde foi investigado o desempenho do $BaTiO_3:Er^{3+}$ como sensor de temperatura.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo investigar o comportamento dos microcristais de $BaTiO_3$ dopados com 0,5 %, 1 %, 2 % e 3 % de Nd^{3+} como sensores ópticos de temperatura. Utilizando os métodos de análise Largura Efetiva e a *Full Width at Half Maximum* (FWHM) que é a Largura a Meia Altura do Máximo, que exploram o efeito de Alargamento de Banda que ocorre no espectro de emissão do material com o aumento da temperatura.

Para a realização deste trabalho foi necessário, medir os espectros de emissão do $BaTiO_3$ dopado com Nd^{3+} e identificar seu comportamento com a variação da temperatura de 303

a 333 K. A partir destas medidas, obter os Parâmetros Termométricos, Largura Efetiva e FWHM. Confirmar que estes parâmetros correspondem com o comportamento esperado teoricamente. E por fim, calcular as figuras de mérito, Sensibilidade Relativa, Reprodutibilidade, Repetibilidade e Incerteza nas medidas de Temperatura, que confirmam a confiabilidade da aplicação deste material como um sensor óptico de temperatura.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está organizado da seguinte forma, no Capítulo 2 é apresentada uma breve introdução teórica sobre a luminescência de íons terra rara em hospedeiros sólidos, o que é a luminescência, as principais características dos íons Terras Raras, uma análise em particular do Íon de Neodímio (Nd^{3+}) e uma descrição dos processos de transição radiativa e não radiativa. Neste capítulo é apresentada também uma introdução teoria da Termometria Luminescente, os efeitos estudados, metodologias aplicadas e os parâmetros de performance termométrica avaliados. No Capítulo 3 são descritos os métodos utilizados na síntese e caracterização do material e no estudo de espectroscopia óptica. No Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos na avaliação do sensoriamento óptico de temperatura e discussões sobre todos os resultados. Por fim no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho realizado e perspectivas futuras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

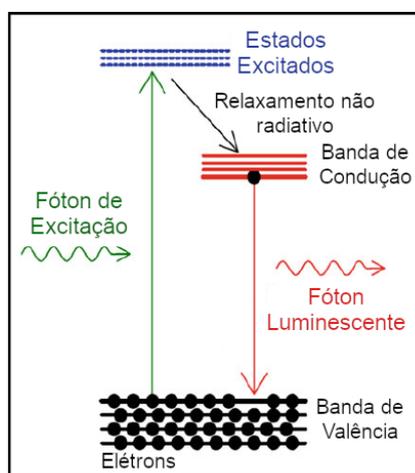
2.1 LUMINESCÊNCIA DE ÍONS DE TERRA RARA EM HOSPEDEIROS SÓLIDOS

2.1.1 Luminescência

Quando algum tipo de energia é absorvida por um meio material, seus elétrons são excitados, deixando o estado fundamental e ocupando um estado de energia mais alta. Após algum tempo, esses elétrons, então, podem relaxar a partir dos estados excitados de forma espontânea emitindo luz (fótons). Esse processo de relaxamento radiativo é chamado de Luminescência (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005).

A excitação pode ser proveniente de diferentes tipos de energia, como por exemplo, a Fotoluminescência que ocorre por excitação com radiação eletromagnética, Catodoluminescência que é excitada por um feixe de elétrons energéticos, Eletroluminescência cuja excitação é uma tensão elétrica e Quimiluminescência que é excitada pela energia de uma reação química, entre outras. Sendo assim, materiais luminescentes são aqueles que convertem certos tipos de energia em radiação eletromagnética (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Na Figura 1, é apresentado um esquema de um processo Fotoluminescente. Neste, inicialmente um elétron do material é promovido da banda de valência para um estado excitado devido à absorção de um fóton de excitação. Este elétron decai não radiativamente para a banda de condução, para, em seguida, retornar à banda de valência, emitindo assim um fóton de energia correspondente (SHINDE et al., 2012).

Figura 1 – Diagrama do processo de Fotoluminescência.



Fonte: Adaptado de SHINDE et al. (2012)

Materiais luminescentes possuem diversas aplicações, como lâmpadas fluorescentes, tubos de raios catódicos que eram utilizados em televisores e monitores de computadores, na geração de imagens de raios X, são usados em cintiladores para detecção de radiação α e γ e uma das principais aplicações foi possibilitando o desenvolvimento de lasers (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Dentre os materiais luminescentes, são denominados de fósforos os materiais sólidos que emitem luz quando excitados por radiação eletromagnética ou feixes de elétrons. Em geral, eles são compostos por uma matriz transparente para a radiação de excitação e um elemento ativador. Este ativador é responsável pela absorção da energia e posterior relaxamento, emitindo um fóton ao retornar para o estado fundamental (SHINDE et al., 2012).

Neste trabalho, iremos investigar o processo de fotoluminescência em um fósforo, no qual o elemento ativador é um íon de um elemento terra rara. Portanto, iremos nos limitar, nas seções posteriores, aos processos fotoluminescentes que ocorrem em hospedeiros sólidos dopados com estes íons, e sua aplicação em termometria óptica.

2.1.2 Terras Raras

Os elementos chamados Terras Raras são o Escândio (Sc), o Ítrio (Y) e os Lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Receberam este nome, por terem sido encontrados em pequenas quantidades em óxidos, de onde precisavam ser extraídos. Sendo sua configuração mais estável o estado trivalente Ln^{3+} (SOUSA; SERRA, 2014).

Os Lantanídeos possuem configuração eletrônica em comum com o Xenônio (Xe), simbolizada por $[Xe] = (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6)$, que é usualmente escrita como $[Xe] 4f^n 6s^2$, para os lantanídeos que possuem dois elétrons externos, ou $[Xe] 4f^n 5d 6s^2$, quando possuem três elétrons externos. O estado trivalente pode ser escrito na forma $[Xe] 4f^n$, onde n varia de 0 a 14 do Lantânio (La) até o Lutécio (Lu) (WYBOURNE, 1965). Na Tabela 1 são apresentadas todas as configurações eletrônicas para os Lantanídeos Neutros, as configurações eletrônicas para os íons trivalentes e os estados fundamentais em notação espectroscópica para estas configurações. As notações espectroscópicas são da forma $n^{2S+1}L_J$, onde n é número quântico principal (normalmente omitido na notação espectroscópica), S é o spin total do elétron, J é o momento angular total e L é o número orbital, escrito como "S", "P", "D" ou "F" para representar $L = 0, 1, 2$ ou 3 , por exemplo (HERZBERG, 1944).

Uma importante característica desses elementos, é a blindagem fornecida pelas camadas

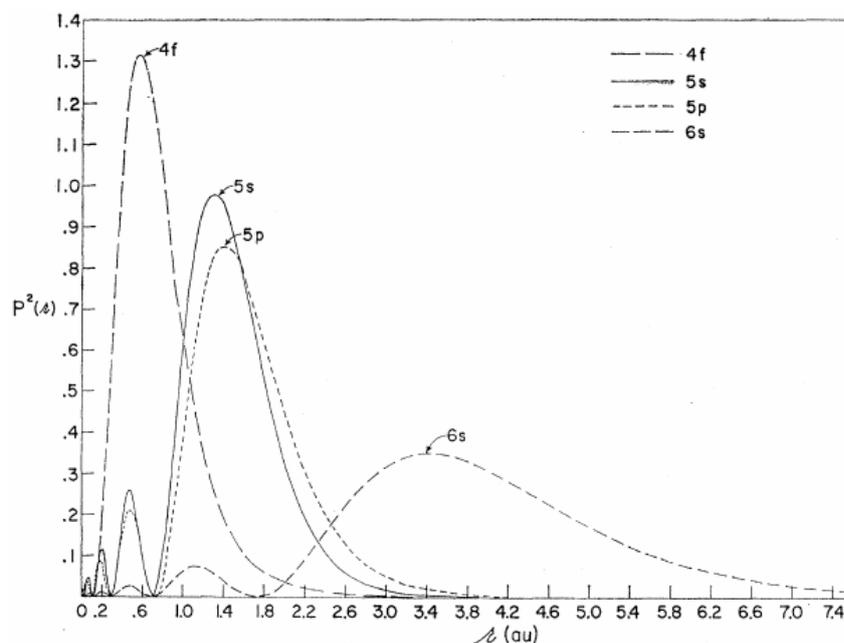
Tabela 1 – Configurações Eletrônicas para os Átomos Lantanídeos Neutros.

Nº Atômico	Lantanídeo	Átomo	Íon Trivalente Ln^{3+}
58	Cério (Ce)	[Xe] $4f^5 5d 6s^2$ (1G_4)	[Xe] $4f$ ($^2F_{5/2}$)
59	Praseodímio (Pr)	[Xe] $4f^3 6s^2$ ($^4I_{9/2}$)	[Xe] $4f^2$ (3H_4)
60	Neodímio (Nd)	[Xe] $4f^4 6s^2$ (5I_4)	[Xe] $4f^3$ ($^4I_{9/2}$)
61	Promécio (Pm)	[Xe] $4f^5 6s^2$ ($^6H_{5/2}$)	[Xe] $4f^4$ (5I_4)
62	Samário (Sm)	[Xe] $4f^6 6s^2$ (7F_0)	[Xe] $4f^5$ ($^6H_{5/2}$)
63	Európio (Eu)	[Xe] $4f^7 6s^2$ ($^8S_{7/2}$)	[Xe] $4f^6$ (7F_0)
64	Gadolínio (Gd)	[Xe] $4f^7 5d 6s^2$ (9D_2)	[Xe] $4f^7$ ($^8S_{7/2}$)
65	Térbio (Tb)	[Xe] $4f^9 6s^2$ ($^6H_{15/2}$)	[Xe] $4f^8$ (7F_6)
66	Disprósio (Dy)	[Xe] $4f^{10} 6s^2$ (5I_8)	[Xe] $4f^9$ ($^6H_{15/2}$)
67	Hólmio (Ho)	[Xe] $4f^{11} 6s^2$ ($^4I_{15/2}$)	[Xe] $4f^{10}$ (5I_8)
68	Érbio (Er)	[Xe] $4f^{12} 6s^2$ (3H_6)	[Xe] $4f^{11}$ ($^4I_{15/2}$)
69	Túlio (Tm)	[Xe] $4f^{13} 6s^2$ ($^2F_{7/2}$)	[Xe] $4f^{12}$ (3H_6)
70	Itérbio (Yb)	[Xe] $4f^{14} 6s^2$ (1S_0)	[Xe] $4f^{13}$ ($^2F_{7/2}$)
71	Lutécio (Lu)	[Xe] $4f^{14} 5d 6s^2$ ($^2D_{3/2}$)	[Xe] $4f^{14}$ (1S_0)

Fonte: Adaptado de WYBOURNE (1965)

$5s^2$ e $5p^6$ que estão sempre preenchidas, reduzindo possíveis interferências da matriz hospedeira nas características espectroscópicas do material (DONG; SUN; YAN, 2013). Na Figura 2, são apresentadas as distribuições de probabilidade de encontrar os elétrons nas subcamadas $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ para um íon de Gadolínio (Gd^+).

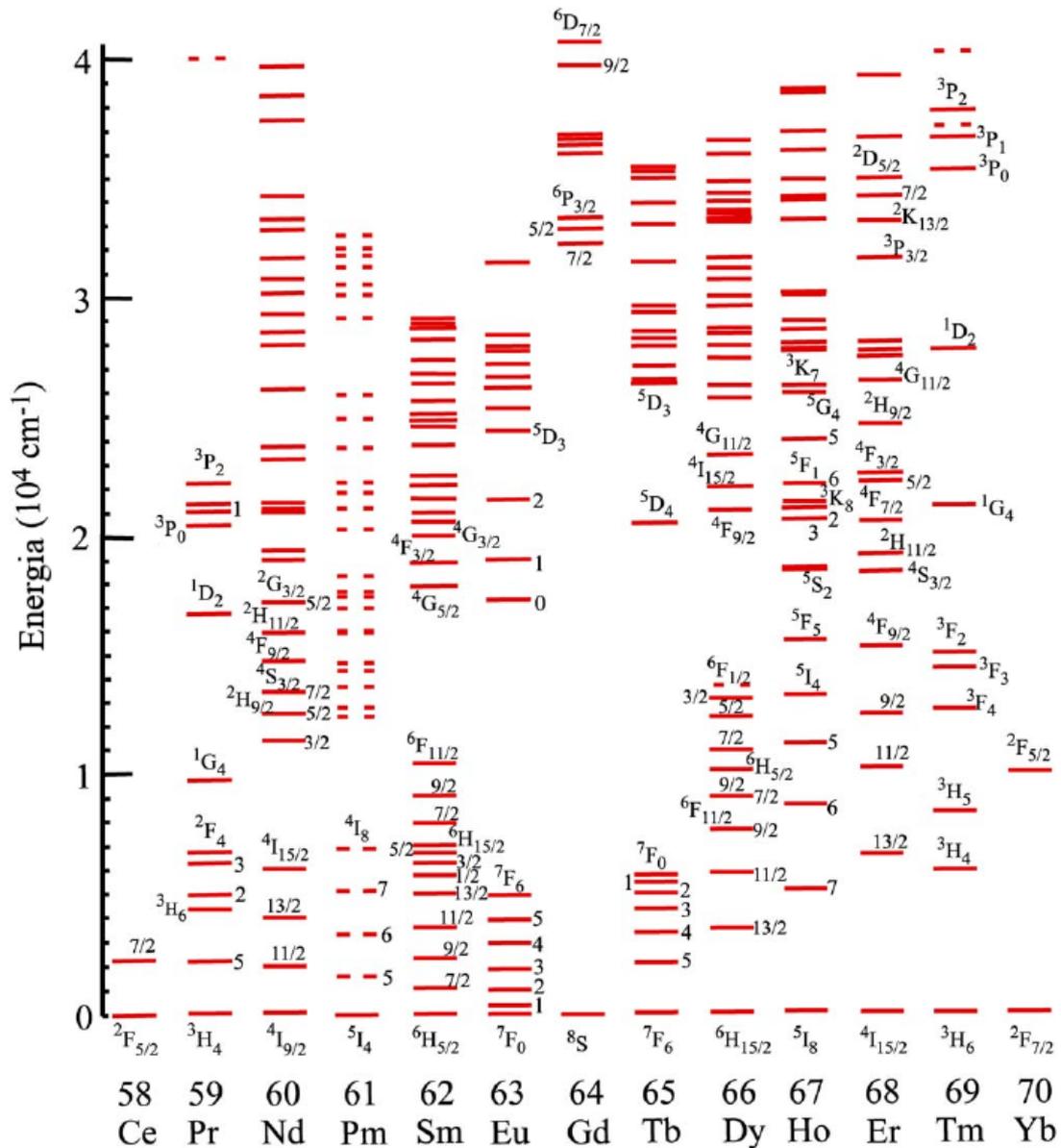
Figura 2 – Distribuições de probabilidade das subcamadas $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ em um íon Gd^+ .



Fonte: FREEMAN; WATSON (1962)

Existe um grande interesse no estudo desses elementos, devido à grande variedade de níveis de energia que podem ser utilizados em diversas aplicações, já que é possível a obtenção de luminescência com comprimentos de onda do ultravioleta ao infravermelho (OGASAWARA et al., 2007). Na Figura 3, são apresentados os diferentes níveis de energia para os íons Ln^{3+} .

Figura 3 – Níveis de Energia para os Íons Ln^{3+} até 42000 cm^{-1} .



Fonte: Adaptado de OGASAWARA et al. (2007)

2.1.3 Íons de Neodímio

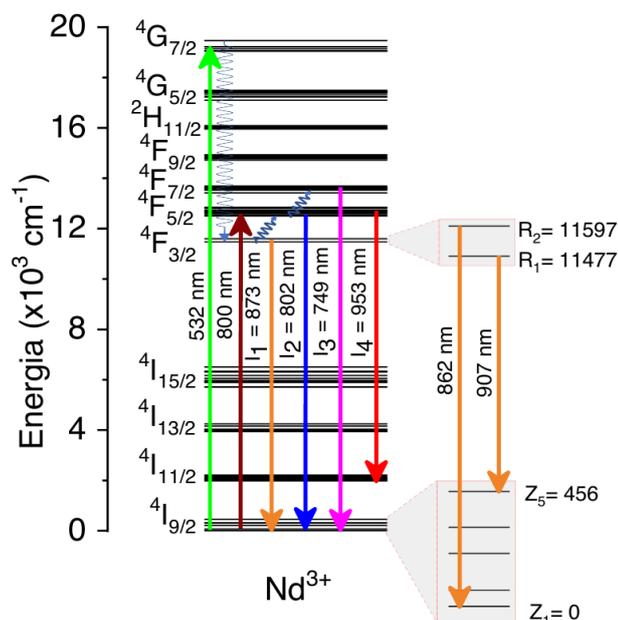
Em 1885, o químico Carl Auer von Welsbach descobriu que o elemento Didímio é na realidade composto por dois elementos, Praseodímio (Pr) e Neodímio (Nd). O Neodímio tem

como principais aplicações, a liga $Nd_2Fe_{14}B$ que é utilizada na fabricação dos poderosos ímãs permanentes, assim como a utilização do Neodímio como dopante no material sólido usado como meio de ganho em lasers de estado sólido de alta potência (THORNTON; BURDETTE, 2017).

Como foi apresentado na Tabela 1 acima, o Íon Nd^{3+} , possui 3 elétrons no nível $4f$ que estão blindados pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$, com uma energia fundamental representada por $^4I_{9/2}$.

Devido à distribuição dos níveis eletrônicos de energia dos íons de neodímio em sua forma trivalente, materiais dopados com estes íons podem apresentar diferentes processos de fotoluminescência. Na Figura 4, apresentamos alguns exemplos desses processos observados em cristais de fosfato de lítio e bário dopados com Nd^{3+} . Nesta figura, são apresentados apenas os níveis de energia que participam dos processos de fotoluminescência identificados. Dois lasers de diferentes comprimentos de onda foram utilizados como fontes de excitação. A absorção de um fóton do laser de 532 nm promove a transição de um elétron no estado fundamental $^4I_{9/2}$ para o estado excitado $^4G_{7/2}$, enquanto isso, a transição do estado fundamental para o estado excitado $^4F_{5/2}$ ocorre devido à absorção de um fóton do laser de 800 nm . Transições não radiativas podem ocorrer a partir dos estados $^4G_{7/2}$ e $^4F_{5/2}$. Em seguida, ocorrem os relaxamentos radiativos, que estão associados às transições $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$; $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$; $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$; $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (LAIA, 2021).

Figura 4 – Principais transições exploradas para o Íon Nd^{3+} .



Fonte: LAIA (2021)

Devido à estrutura cristalina da matriz hospedeira, os íons ficam submetidos a um campo elétrico estático. Por causa deste campo, os níveis eletrônicos dos íons, sofrem um desdobramento de energia devido ao efeito Stark. Assim, o espectro de emissão de luz muitas vezes é composto por uma coleção de picos de emissão estreitos, que são associados às transições entre os subníveis Stark. O nível excitado ${}^4F_{3/2}$ é subdividido em dois subníveis Stark, enquanto que o estado fundamental é subdividido em 5 subníveis (SAKURAI; NAPOLITANO, 2013). Na Figura 4, estão destacadas duas transições entre os subníveis Stark, ${}^4F_{3/2}(R_2) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_1)$ e ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$. A estrutura fina Stark na banda de transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ é usualmente utilizada em sensores de temperatura, onde a temperatura é relacionada com a intensidade fotoluminescente da razão dos níveis ${}^4F_{3/2}(R_1)$ e ${}^4F_{3/2}(R_2)$ que são termicamente acoplados (SKRIPKA et al., 2019).

2.1.4 Transições Radiativas e Não Radiativas

O físico Van Vleck foi responsável por identificar que as transições do tipo $f \rightarrow f$ que ocorrem em íons terras raras são o que causam as linhas espectrais observadas. Afirmando que a natureza dessas transições poderia ocorrer devido a dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e dipolo magnético (VLECK, 1937). No entanto, trabalhos posteriores determinaram que o mecanismo de dipolo elétrico forçado é o principal responsável pela geração dessas linhas espectrais (BROER; GORTER; HOOGSCHAGEN, 1945).

As transições do tipo $f \rightarrow f$ só tiveram uma descrição matemática formalizada após os trabalhos de JUDD (1962) e de OFELT (1962). A teoria Judd-Ofelt é capaz de fornecer a probabilidade de transição radiativa, ou seja a transição por dipolo elétrico forçado, onde foi considerado um termo perturbativo estático proveniente do campo cristalino da matriz hospedeira, que causa assim, uma mistura das funções de onda do tipo $4f^n$.

A Equação 2.1 mostra expressão matemática que fornece essa probabilidade entre dois estados multieletrônicos (WEBER; VARITIMOS; MATSINGER, 1973),

$$A_{\alpha j, \alpha j'} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2j+1)} \left[\chi_{DE} e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |U_{\alpha j, \alpha j'}^t|^2 \right], \quad (2.1)$$

onde $A_{\alpha j, \alpha j'}$ representa a probabilidade entre os dois estados multieletrônicos, h é a constante de Planck, ν é a frequência dos fótons da transição, j é o momento angular total do nível inicial, χ_{DE} é um fator de correção de Lorentz do dipolo elétrico de emissão, e é a carga do

elétron, $|U_{\alpha_j, \alpha_j'}^t|^2$ é o elemento de matriz reduzida do operador tensorial U^t , esse elemento varia conforme o dopante utilizado e os Ω_t que são chamados de parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

Transições onde não ocorrem absorção ou emissão de luz, são chamadas de transições não radiativas, elas ocorrem devido a absorção ou emissão de fônons. Essa energia que não é emitida como luz é transferida para a matriz hospedeira na forma de calor, podendo também ocorrer uma transferência de energia para os próprios íons (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005).

Esse processo de relaxamento não radiativo é dependente do *gap* de energia entre os dois estados, da frequência dos modos vibracionais e da temperatura. A Equação 2.2 mostra a expressão utilizada para taxa e relaxamento multifônica dependente da temperatura (RISEBERG; MOOS, 1968),

$$W(T) = W(0) \left[\frac{\exp(\hbar\omega_m/kT)}{\exp(\hbar\omega_m/kT) - 1} \right]^{\frac{\Delta E}{\hbar\omega_m}}, \quad (2.2)$$

onde $\hbar\omega_m$ é a energia máxima do fônon do modo vibracional acoplado a transição eletrônica do íon, ΔE é a energia do *gap* entre os estados e $W(0)$ é a taxa de transição espontânea em $T = 0$ quando os fônons estão todos no estado fundamental. A Equação 2.3 mostra a expressão para o número de fônons (p) que participam do processo,

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_m}. \quad (2.3)$$

O aumento na taxa desses processos não radiativos causa uma redução na luminescência do material. A redução da população em um estado excitado (N_2) causa conseqüentemente uma redução do tempo de vida experimental (τ_{exp}), como é descrito na Equação 2.4 (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005),

$$\frac{dN_2}{dt} = -W(0)N_2 - W(T)N_2 = -\left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)N_2 = -\frac{N_2}{\tau_{exp}}, \quad (2.4)$$

onde τ_0 é o tempo de vida radiativo e τ_{NR} é o tempo de vida não radiativo.

2.1.5 Alargamento de Banda

Uma banda de emissão associada a uma transição eletrônica sempre apresenta uma largura espectral finita. Esse alargamento ocorre por diferentes fatores. Por exemplo, para temperaturas próximas de 0 K , existe uma largura inicial intrínseca que é proveniente de tensões

associadas às deformações microscópicas do material hospedeiro. Devido à natureza aleatória destas deformações, esta largura possui uma forma Gaussiana.

Contudo, com o aumento da temperatura, novos processos contribuem para o alargamento espectral, tais como a interação elétron-fônon devido à processos diretos de espalhamento de fônons, processos de emissão multifônicas e fônons ativos Raman e o processo de espalhamento Raman. Para temperaturas acima de aproximadamente 50 K, o processo associado ao espalhamento Raman passa a ser dominante (SARDAR; YOW, 1999).

Sendo assim, a largura de banda pode ser expressa como na Equação 2.5, com o termo de tensões e com o termo do espalhamento Raman (SARDAR; YOW, 1999),

$$\Delta\lambda(T) = \Delta\lambda^{Tensões} + \Delta\lambda^{Raman}(T), \quad (2.5)$$

substituindo o termo do espalhamento de Raman, temos a Equação 2.6 (WALSH; Di Bartolo, 2015),

$$\Delta\lambda(T) = \Delta\lambda^{Tensões} + \left[\bar{\alpha} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^7 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right], \quad \text{com } x = \frac{\hbar\omega_0}{kT}, \quad (2.6)$$

onde $\bar{\alpha}$ é o coeficiente de acoplamento das interações elétron-hospedeiro, θ_D é a temperatura de Debye e $\hbar\omega_0$ é a energia de fônons.

2.2 TERMOMETRIA LUMINESCENTE

Efeitos de termometria luminescente podem ser observados em diversos tipos de materiais. Este trabalho tem como foco o uso de um material inorgânico dopado com íons Ln^{3+} . Em geral, escolhe-se uma matriz hospedeira inorgânica que apresenta resistência a oxidação em ambientes de altas temperaturas e não reagente a produtos químicos agressivos (WANG et al., 2015). E quando dopados com íons Ln^{3+} , exibam também boa biocompatibilidade e baixa toxicidade (HEMMER; VETRONE; SOGA, 2014).

A escolha da matriz hospedeira é importante devido a sua influência no processo de emissão do material. Variações no campo cristalino, deslocamento de linhas no espectro, mudança do nível de energia para algumas transições e variações na largura de banda, são alguns dos efeitos causados pela configuração da matriz hospedeira (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

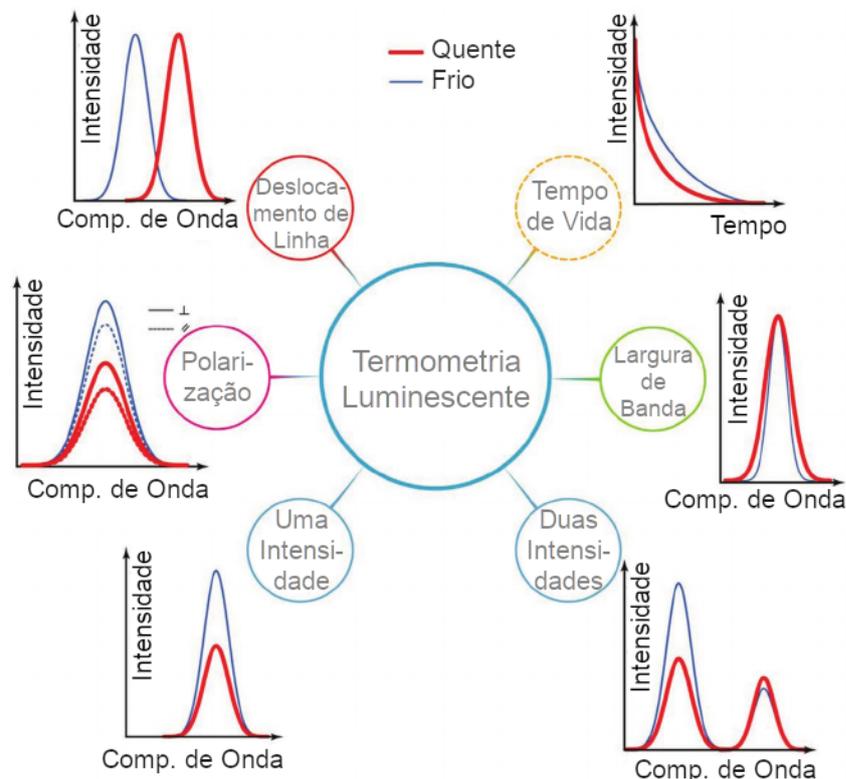
Dentre os materiais inorgânicos, materiais da classe Perovskita possuem matrizes que apresentam um bom potencial para sensoriamento luminescente de temperatura (PIOTROWSKI

et al., 2022). Um dos primeiros materiais dessa classe a ser estudado para esta finalidade foi o $BaTiO_3$ dopado com Er^{3+} (ALENCAR et al., 2004). Devido às características apresentadas, essa foi a matriz escolhida para estudo neste trabalho.

Outro fator de influência na nanotermometria luminescente é o tamanho das partículas utilizadas como sensores e as dimensões de seu cristalito. Em BRANDÃO-SILVA et al. (2018), foi observada a relação entre o tamanho de partícula e sensibilidade do termômetro luminescente. Para níveis termicamente acoplados, partículas maiores apresentavam melhor sensibilidade e para níveis não termicamente acoplados partículas menores apresentavam melhor sensibilidade.

Os termômetros luminescentes baseados em materiais inorgânicos dopados com íons Ln^{3+} podem ser analisados a partir de diversos efeitos observados no espectro de emissão do material. Na Figura 5 é apresentado de forma esquemática diferentes efeitos dependentes da temperatura que podem ser observados e explorados para o desenvolvimento de sensores luminescentes de temperatura.

Figura 5 – Representação esquemática dos efeitos encontrados no espectro de emissão.



Fonte: Adaptado de BRITES; BALABHADRA; CARLOS (2019)

A depender do comportamento do espectro de emissão com a temperatura, diferentes metodologias de análise podem ser aplicadas. Como por exemplo a Razão de Intensidade de Luminescência (RIL), onde é utilizada a razão entre a intensidade de duas bandas de emissão,

de diferentes níveis de transição com diferentes dependências com a temperatura (KUSAMA; SOVERS; YOSHIOKA, 1976). O método RIL é a escolha mais popular por ser auto-referenciada, assim reduzindo possíveis problemas com variações nas condições de medição (DRAMICANIN, 2020).

Quando ocorre a sobreposição de dois picos de emissão que fazem parte da mesma banda de transmissão e estes picos possuem um formato lorentziano, devido ao efeito de alargamento de banda, é possível utilizar o método de Razão de Intensidade Vale-Pico (RIVP). Neste, é calculada a razão entre a intensidade de um dos picos e a intensidade do vale formado entre eles (RAKOV; XING; MACIEL, 2020).

O Alargamento de Banda em si, também pode ser utilizado para análise de um termômetro luminescente, sendo FWHM a metodologia mais utilizada. Esse alargamento ocorre principalmente devido a uma variação na densidade de fônons no material (LU et al., 2019). Sendo o Alargamento de Banda a metodologia escolhida para este trabalho, mais detalhes são apresentados na seção 2.3.

Outras técnicas são possíveis, mas independente do método utilizado, a aplicação do material como termômetros luminescente depende do seu desempenho que é avaliado a partir de alguns parâmetros, ou figuras de mérito, que serão discutidos a seguir.

2.2.1 Avaliação de Performance Termométrica

Diferentes fenômenos luminescente podem ser explorados para se medir temperatura. Por este motivo, quantidades distintas são utilizadas pelos vários métodos propostos para aferir o valor da temperatura. Estas quantidades são denominadas de parâmetros termométricos (Δ). Para comparar o desempenho de sensores de temperatura, algumas figuras de mérito foram propostas e vêm sendo empregadas ao longo dos anos, tais como, Sensibilidade Absoluta (S_a), Sensibilidade Relativa (S_r), Reprodutibilidade, Repetibilidade ($R_{\%}$) e Incerteza na Temperatura (δT) (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019).

A Sensibilidade Absoluta (S_a), é definida como a taxa de variação do parâmetro termométrico escolhido, com relação a temperatura absoluta. Um valor elevado de S_a indica que uma pequena mudança de temperatura estará associada a uma mudança significativa do parâmetro termométrico.

$$S_a = \frac{\partial \Delta}{\partial T}. \quad (2.7)$$

Porém, para que seja possível uma comparação entre diferentes métodos, é necessário o cálculo da Sensibilidade Relativa. Esta figura de mérito relaciona a Sensibilidade Absoluta com o próprio Parâmetro Termométrico (COLLINS et al., 1998).

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial T}. \quad (2.8)$$

A Reprodutibilidade tem como função avaliar o comportamento do termômetro luminescente em diferentes condições de uso e identificar possíveis variações em medidas de um mesmo material (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019). Medições são realizadas em tempos distintos ou alterando-se a região do material que está sendo excitada pelo laser. Os valores obtidos para o parâmetro termométrico nas diferentes medições são comparados. Para ser um bom sensor, os resultados obtidos devem ser aproximadamente iguais para o mesmo valor de temperatura.

O teste de Repetibilidade é realizado pela medição repetida do Parâmetro Termométrico em um curto espaço de tempo, com as mesmas condições, mesmo aparato experimental, mesmo operador, com o objetivo de avaliar se o mesmo resultado é obtido em todas as medidas (DRAMICANIN, 2020). A Equação 2.9, é utilizada para obter esse valor de Repetibilidade, que deve se manter acima de 95%.

$$R_{\%} = \left[1 - \frac{\max(|\Delta_m - \Delta_c|)}{\Delta_c} \right] \times 100\%, \quad (2.9)$$

onde Δ_m é o valor do Parâmetro Termométrico médio e Δ_c é o valor na medida atual.

A Incerteza na Temperatura é expressa pela Equação 2.10, e representa a menor variação de temperatura que o procedimento e aparato experimentais, são capazes de detectar (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019).

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta}, \quad (2.10)$$

onde $\delta \Delta / \Delta$ é a Incerteza Relativa de Δ . Por exemplo, se temos que $\Delta = I_1 / I_2$, para o caso de uma RIL, a Incerteza Relativa de Δ pode ser expressa como na Equação 2.11, obtida a partir do valor médio da raiz quadrada dos desvios relativos de cada intensidade (BRITES; MILLÁN; CARLOS, 2016).

$$\frac{\delta\Delta}{\Delta} = \sqrt{\left(\frac{\delta I_1}{I_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta I_2}{I_2}\right)^2}. \quad (2.11)$$

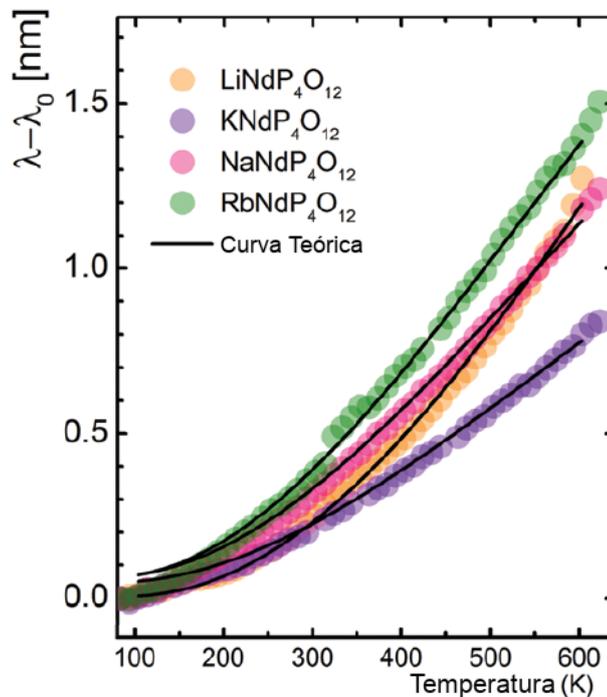
2.2.2 Sensoriamento de temperatura por alargamento de banda

Em MARCINIAK et al. (2016), é apresentado que a Equação 2.6 pode ser expressa como a Equação 2.12 abaixo,

$$\Delta\lambda(T) = \Delta\lambda_0 \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right)}, \quad (2.12)$$

sendo considerada uma faixa longa de temperatura, em torno de 100 a 600 K , como é apresentado na Figura 6. Quando é considerada uma faixa de temperatura mais estreita, como a estudada neste trabalho de 303 a 373 K , a largura da banda pode ser aproximada por uma relação linear, como na Equação 2.13,

Figura 6 – Variação da largura de banda de 100 a 600 K para fosfatos dopados com Nd^{3+} usando a Equação 2.12.



Fonte: Adaptado de MARCINIAK et al. (2016)

$$\Delta\lambda(T) = \alpha + \beta T. \quad (2.13)$$

O principal Parâmetro Termométrico utilizado a partir do efeito de Alargamento de Banda é a largura à meia altura do máximo (FWHM). No entanto em casos onde as bandas das transições dos subníveis Stark estão muito próximas, FWHM pode fornecer resultados errôneos. Assim, DEUTSCHBEIN; PAUTRAT; SVIRCHEVSKY (1967) propuseram o uso do que ficou chamado de Largura Efetiva, expressa pela Equação 2.14 (WEBER; ZIEGLER; ANGELL, 1982),

$$\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I(\lambda) d\lambda}{I_{max}} = \frac{A_t}{I_{max}}, \quad (2.14)$$

onde A_t é a área total da banda analisada e I_{max} é a intensidade máxima na região de comprimento de onda que delimita a banda.

Novas metodologias vêm sendo apresentadas para o estudo de Alargamento de Banda. Para casos onde ocorre grande sobreposição de transições de subníveis Stark, pode ser observada uma variação na largura de banda acima de 80% da intensidade máxima. Em LAIA et al. (2020), é proposto o estudo do alargamento de banda a 90% da intensidade máxima ($\Delta\lambda_{90\%}$). Onde este Parâmetro Termométrico apresentou um comportamento exponencial com o aumento da temperatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$

As amostras de $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$ utilizadas neste trabalho foram sintetizadas e fornecidas pelo Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

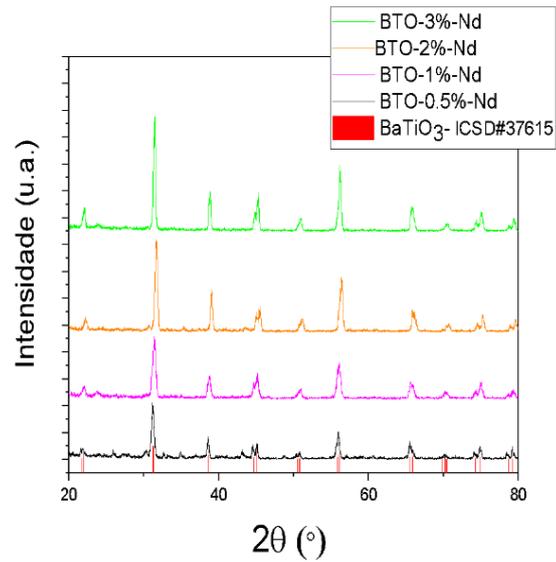
Os precursores utilizados para a produção do BaTiO_3 foram o $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (acetato de bário) e o TiCl_3 (triclóreto de titânio). A fonte de Neodímio (Nd) foi o $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de neodímio hexaidratado). Os pós de $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$ produzidos, foram obtidos através da rota sol-gel modificada utilizando água de rio, na qual se baseia na capacidade de complexação da matéria orgânica para ancorar os íons metálicos precursores. Foi utilizada a água coletada do rio Vaza-Barris, localizado na serra da Miaba, no município de São Domingos/SE.

Na rota sol-gel modificada utilizando água de rio, a matéria orgânica natural presente na água, que são substâncias húmicas aquáticas, são utilizadas no lugar dos alcóxidos metálicos da rota sol-gel tradicional, para minimizar o impacto ambiental deste método. As vantagens do uso da matéria orgânica natural são sua ampla disponibilidade, baixas concentrações de impurezas minerais. A grande similaridade entre a matéria orgânica natural encontrada em diferentes regiões globais, pode ser benéfico para a reprodutibilidade do procedimento de síntese (CUNHA; ROMÃO; MACEDO, 2014).

Inicialmente, o acetato de bário foi dissolvido na água de rio sob agitação magnética durante 30 minutos à temperatura e pressão ambiente. A concentração do sol foi de $0,5 \text{ g/ml}$. Na etapa seguinte, o sol era colocado para secar a 150°C por 24 h . Após a secagem obtinha-se o xerogel, que foi homogeneizado em um almofariz de ágata e posteriormente submetido a um novo tratamento térmico em 1200°C por 5 h .

Para as medida de difração de raios X foi utilizado um difratômetro de raios X modelo RIGAKU RINT 2000 P/C com radiação K_α do Cobre (Cu). Foi utilizado intervalo angular 2θ de 20° a 80° em modo de varredura contínua com velocidade de $2^\circ/\text{min}$. A fase tetragonal foi observada em todas as amostras e é evidenciada pela duplicação dos picos em torno de 45° referente aos planos cristalinos $(200)/(002)$, sem fases secundárias. Na Figura 7, pode ser observado que todos os picos de difração puderam ser indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS No. 75-1606.

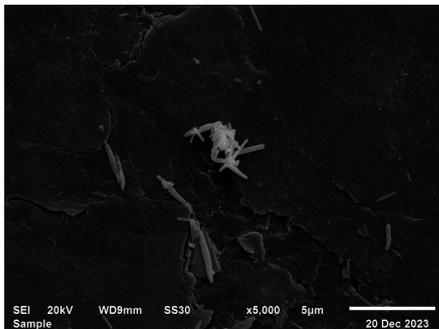
Figura 7 – Difração de Raios-X para as amostras de $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$.



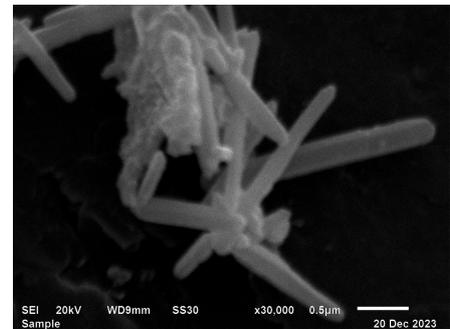
Fonte: Lorena F. A. Domingos, LPCM (2023)

Na Figura 8, são apresentadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$ calcinado à 1200°C por 5 h . A partir das imagens é possível concluir que foram obtidas partículas em escala micrométrica em forma de bastão com aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ por $0,1\ \mu\text{m}$.

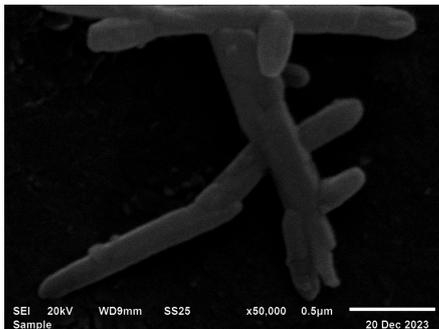
Figura 8 – Imagens de MEV obtidas para pós de BaTiO_3 calcinados à 1200°C por 5 h .



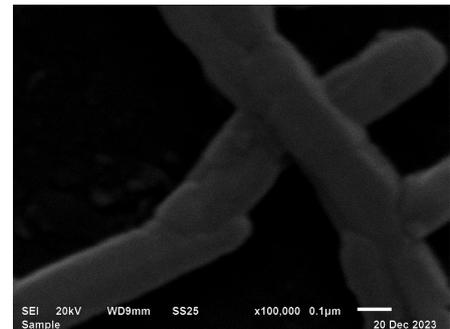
(a) Ampliação de 5000x, escala $5\ \mu\text{m}$.



(b) Ampliação de 30000x, escala $0,5\ \mu\text{m}$.



(c) Ampliação de 50000x, escala $0,5\ \mu\text{m}$.



(d) Ampliação de 100000x, escala $0,1\ \mu\text{m}$.

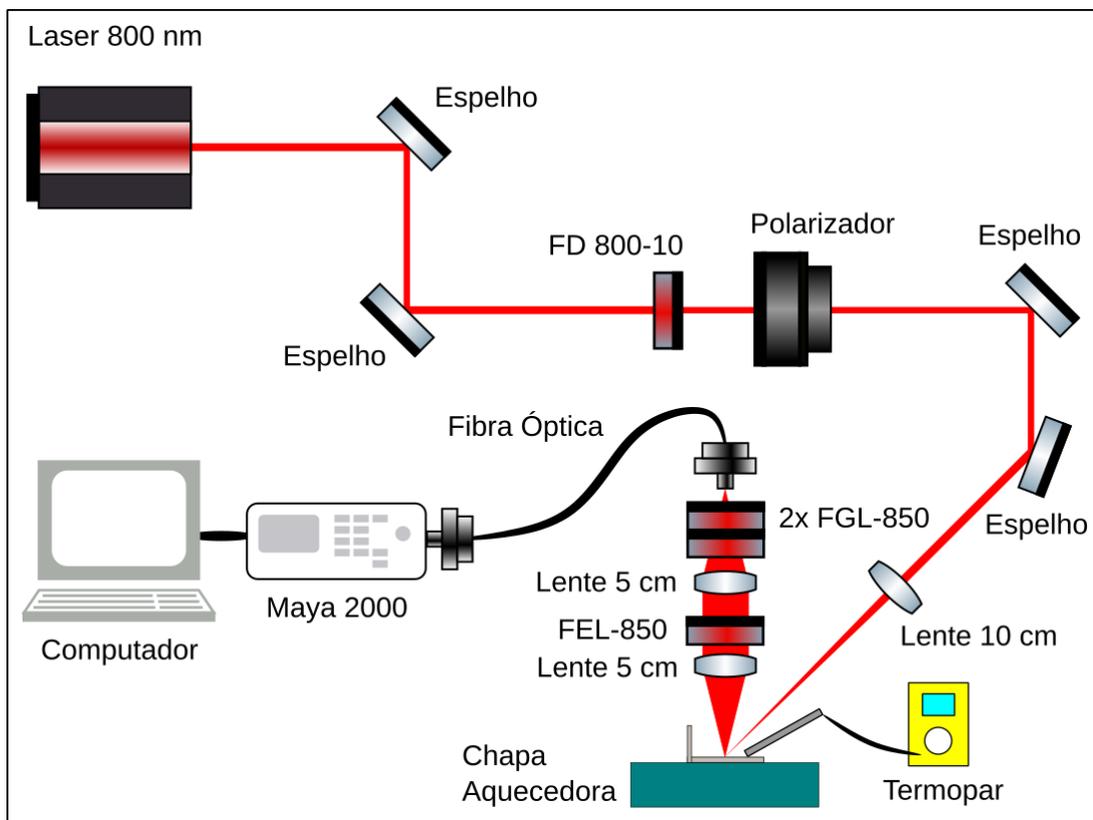
Fonte: DOMINGOS et al. (2024)

3.2 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Para a obtenção dos espectros das amostras, foi utilizado um laser de diodo CW na faixa do infravermelho 800 nm , a uma potência de $5,0\text{ mW}$. O feixe do laser passou por um filtro FD 800-10 assim estreitando a banda de excitação e posteriormente passou por um polarizador que foi utilizado para o controle potência.

O feixe do laser incidiu sobre a amostra em um ângulo de 60° , passando por uma lente com distância focal de 10 cm posicionada a essa mesma distância da amostra. A emissão da amostra foi coletada perpendicularmente a superfície da amostra, passando por duas lentes com distância focal de 5 cm , dois filtros FGL-850 e um filtro FEL-850, onde as lentes serviram para focalizar a luz de emissão na entrada da fibra óptica e o conjunto de filtros serviu para eliminar a presença do laser de 800 nm . A luz coletada pela fibra óptica foi analisada por um espectrômetro Maya 2000 da *Ocean Optics*, conectado ao computador. Na Figura 9 é apresentado um esquema de todo o aparato experimental.

Figura 9 – Representação esquemática do Aparato Experimental.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

As amostras foram pressionadas em formato aproximadamente semiesférico com 3 mm de diâmetro e 1 mm de profundidade. As amostras foram então posicionadas em uma chapa

aquecedora, onde a temperatura foi variada de 303 a 373 K . Para os espectros de variação de temperatura, na faixa de 303 a 333 K , os espectros foram coletados a cada 3 K e na faixa de 333 a 373 K , os espectros foram coletados a cada 5 K . A temperatura na amostra foi monitorada por meio de um termopar conectado a um multímetro.

Para a avaliação da dependência do espectro de emissão com a temperatura foi observada a faixa de comprimentos de onda entre 850 nm e 1100 nm , para as concentrações de 0,5%, 1%, 2% e 3% Nd^{3+} . Neste trabalho foram utilizadas as metodologias de Largura Efetiva e FWHM para o estudo do Alargamento de Banda na transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

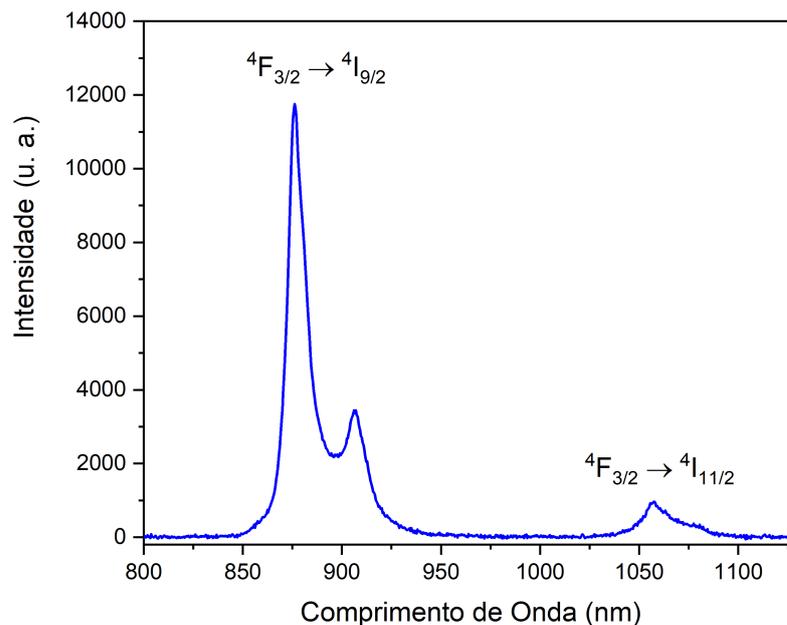
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as propriedades fotoluminescentes do $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$ ao ser excitado por um laser CW de 800 nm , assim como, os resultados dos testes de calibração deste material como um sensor óptico de temperatura e os parâmetros de performance para estes sensores, como Sensibilidade Relativa, Reprodutibilidade, Repetibilidade e Incerteza na Temperatura.

Foram utilizadas 4 amostras de BaTiO_3 dopadas com 0,5%, 1%, 2% e 3% Nd^{3+} . A calibração do sensor foi realizada a partir da variação na largura espectral da banda de emissão associada à transição de ${}^4F_{3/2}$ para ${}^4I_{9/2}$, com o aumento da temperatura. Os métodos de Largura Efetiva e FWHM foram investigados e suas performances comparadas.

4.1 LUMINESCÊNCIA DO $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$

Na Figura 10, é apresentado o espectro de emissão para o $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$ medido à 303 K . Esta emissão foi obtida por meio de uma excitação com laser contínuo CW de 800 nm , onde foram observadas duas bandas de emissão características do Nd^{3+} .

Figura 10 – Espectro de emissão do $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$ excitado com laser CW 800 nm .

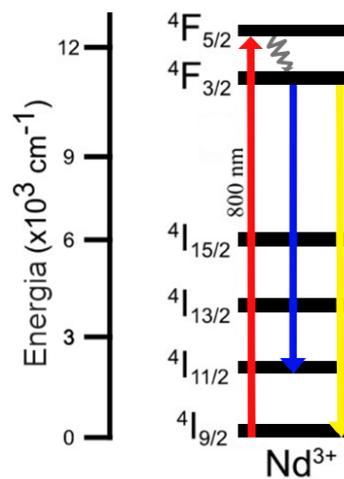


Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

A primeira banda está associada a transição ${}^4F_{3/2}$ para ${}^4I_{9/2}$, apresentando dois picos centralizados em 878 nm e 906 nm . A segunda banda está associada a transição ${}^4F_{3/2}$ para ${}^4I_{11/2}$, centralizada em 1056 nm (CERNEA et al., 2016).

Na Figura 11 observa-se o diagrama simplificado dos níveis de energia para o Nd^{3+} . Onde ocorre primeiro, em vermelho, a excitação por meio do laser CW 800 nm , em seguida na cor cinza, a transição não-radiativa para o nível ${}^4F_{3/2}$, a partir deste nível podem ocorrer as transições radiativas para os níveis ${}^4I_{9/2}$ em amarelo e ${}^4I_{11/2}$ em azul.

Figura 11 – Diagrama Simplificado dos Níveis de Energia para o Nd^{3+} .



Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

A primeira banda pode ser dividida em subníveis Stark, onde o nível ${}^4F_{3/2}$ é dividido em dois subníveis, e o nível ${}^4I_{9/2}$ é dividido em 5 subníveis, podendo assim ocorrer 10 diferentes transições entre os subníveis Stark. Para a segunda banda o nível ${}^4I_{11/2}$ é dividido em 6 subníveis, sendo assim, possível ocorrer 12 diferentes transições nesta banda. (CHANG et al., 1982).

Devido à configuração da primeira banda, com dois picos bem definidos e uma largura estreita, não foi possível uma determinação precisa dos 10 picos das transições de subníveis Stark. E sendo a intensidade de luminescência da segunda banda muito inferior, foram escolhidas outras estratégias de análise ao invés da Razão de Intensidade de Luminescência (RIL).

4.1.1 Luminescência do BaTiO₃:Nd³⁺ com Variação de Temperatura

Sendo os subníveis Stark do nível ${}^4F_{3/2}$ termicamente acoplados devido à sua pequena diferença de energia, o aumento da temperatura modifica a intensidade de transições radiativas entre os dois subníveis R_1 e R_2 para os 5 subníveis (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 e Z_5) do nível ${}^4I_{9/2}$ (ĆIRIĆ; DRAMIĆANIN, 2022). Além da mudança na intensidade de emissão, o aumento de temperatura causa também o efeito de alargamento de banda, que está associado ao espalhamento de fônons, como discutido no Capítulo 2.

Neste trabalho, foi estudado o efeito de Alargamento de Banda pelos métodos de Largura Efetiva e FWHM. Na Figura 12 são apresentados os espectros das diferentes amostras em diferentes temperaturas 303, 333 e 373 K. Para todas as amostras, é possível observar uma diminuição na intensidade de emissão com o aumento da temperatura. Esse *quenching* térmico ocorre devido ao aumento da probabilidade de transições não radiativas mediadas por fônons para temperaturas mais elevadas, como descrito na Equação 2.2.

Na Figura 13 é possível observar a variação da largura de banda para a banda de transição ${}^4F_{3/2}$ para ${}^4I_{9/2}$, comparando-se os espectros de emissão normalizados em 303 K e 373 K. Essa banda de transição foi escolhida para as análises pelos métodos de Largura Efetiva e FWHM.

Nas Figuras 14 e 15 são apresentados os resultados para Largura Efetiva e FWHM com seus respectivos ajustes lineares. Esta dependência linear é necessária para o uso destas técnicas na avaliação de um sensor luminescente de temperatura, como apresentado em capítulos anteriores. Os resultados de R^2 podem ser observados na Tabela 2 abaixo, comprovando a boa concordância entre o modelo linear e o resultado experimental.

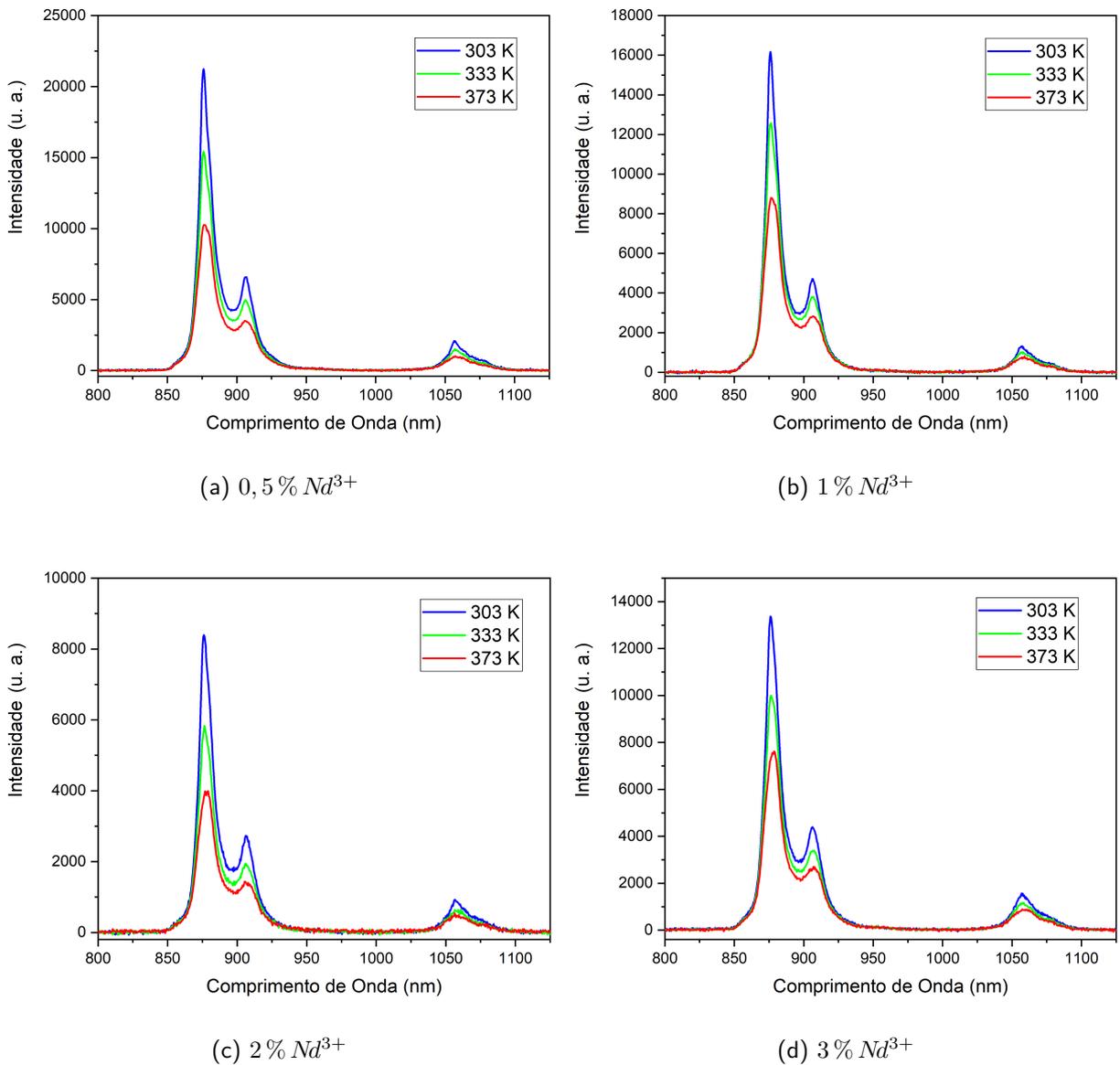
Tabela 2 – Ajustes Lineares para as curvas de Largura Efetiva e FWHM.

Concentração de Dopante	Ajustes $\Delta\lambda_{eff}$	Ajustes FWHM
0,5 % Nd ³⁺	$R^2 = 0,997$	$R^2 = 0,996$
1 % Nd ³⁺	$R^2 = 0,998$	$R^2 = 0,995$
2 % Nd ³⁺	$R^2 = 0,998$	$R^2 = 0,996$
3 % Nd ³⁺	$R^2 = 0,997$	$R^2 = 0,994$

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Considerando o comportamento linear de ambos os métodos estudados, é possível escrevê-los matematicamente como na equação 4.1. Na Tabela 3, são listados os parâmetros dos ajustes lineares apresentados nas Figuras 14 e 15. Note que o coeficiente angular destes

Figura 12 – Espectros de emissão em diferentes temperaturas.

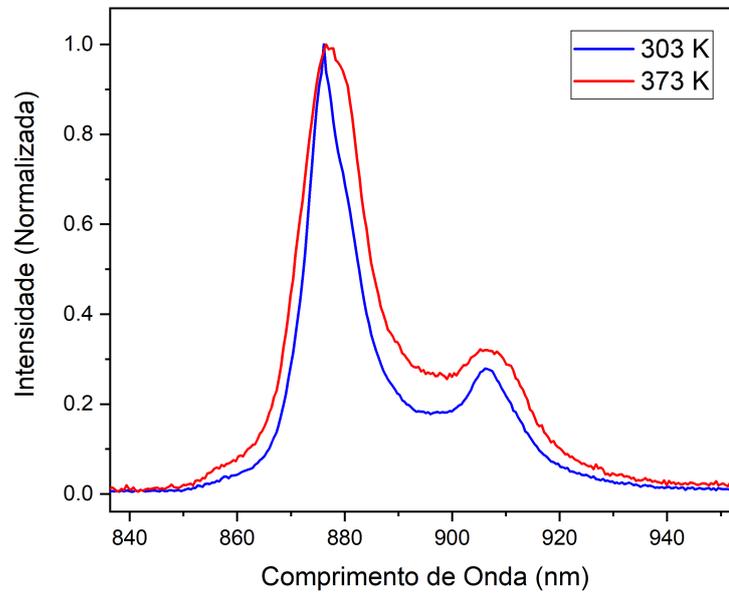


Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

ajustes corresponde ao valor da sensibilidade absoluta para cada um dos sensores obtidos com as 4 amostras e dos dois métodos de termometria para alargamento de banda. Os valores de Sensibilidade Absoluta variam entre $(7,70 \pm 0,08) \times 10^{-2} nm \cdot K^{-1}$ e $(5,03 \pm 0,09) \times 10^{-2} nm \cdot K^{-1}$, sendo que o sensor baseado em Largura Efetiva com a amostra dopada com 2 % Nd^{3+} exibiu a maior sensibilidade absoluta.

$$\Delta(T) = \alpha_{\Delta} + \beta_{\Delta} T. \quad (4.1)$$

Figura 13 – Demonstração do efeito de Alargamento de Banda com a variação da temperatura.



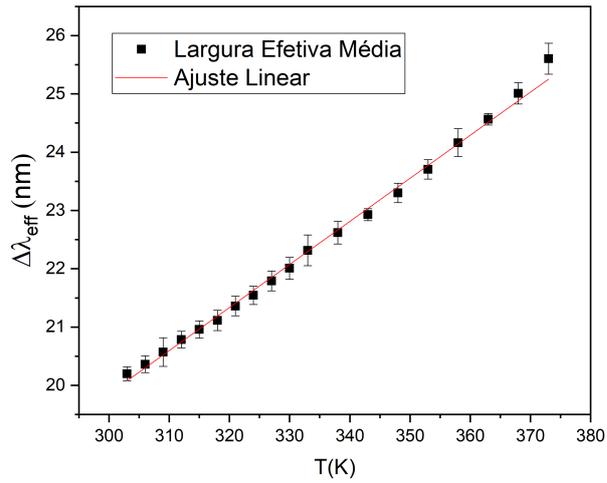
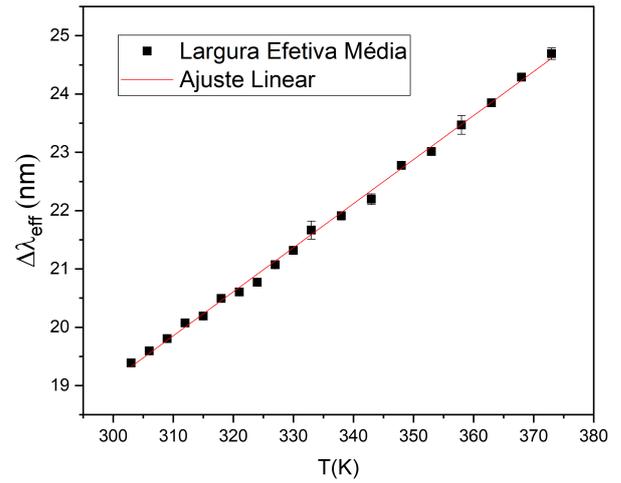
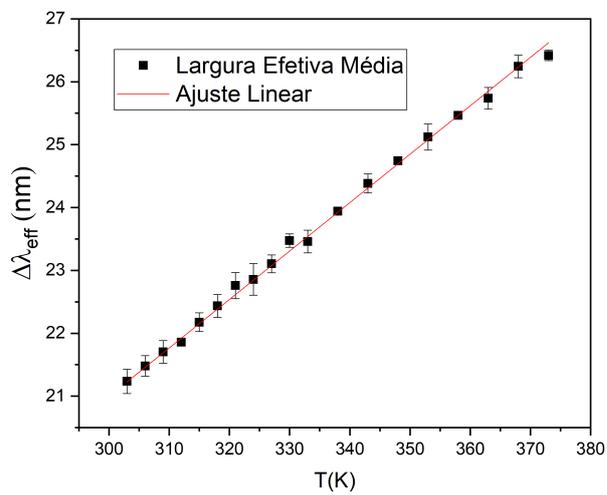
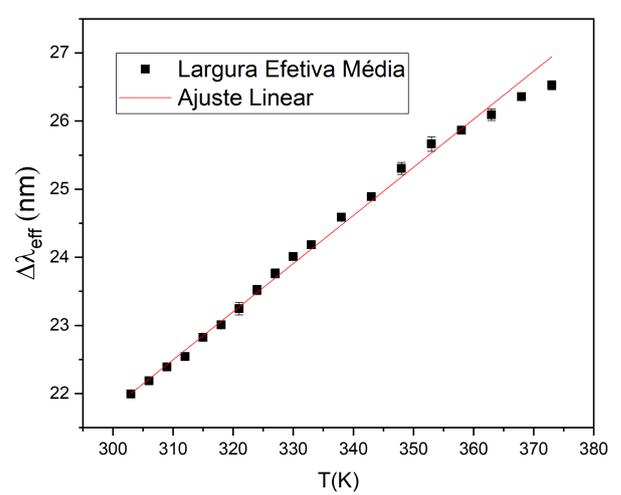
Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Tabela 3 – Parâmetros dos ajustes lineares das curvas de Largura Efetiva e FWHM.

Concentração de Dopante	Método (Δ)	α_{Δ} (nm)	β_{Δ} (nm · K ⁻¹)
0,5 % Nd ³⁺	$\Delta\lambda_{eff}$	$-2,3 \pm 0,3$	$(7,4 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
1 % Nd ³⁺	$\Delta\lambda_{eff}$	$-3,6 \pm 0,2$	$(7,55 \pm 0,07) \times 10^{-2}$
2 % Nd ³⁺	$\Delta\lambda_{eff}$	$-2,1 \pm 0,3$	$(7,70 \pm 0,08) \times 10^{-2}$
3 % Nd ³⁺	$\Delta\lambda_{eff}$	$0,6 \pm 0,3$	$(7,06 \pm 0,09) \times 10^{-2}$
0,5 % Nd ³⁺	FWHM	$-5,5 \pm 0,3$	$(5,41 \pm 0,09) \times 10^{-2}$
1 % Nd ³⁺	FWHM	$-5,2 \pm 0,3$	$(5,29 \pm 0,09) \times 10^{-2}$
2 % Nd ³⁺	FWHM	$-4,0 \pm 0,3$	$(5,23 \pm 0,08) \times 10^{-2}$
3 % Nd ³⁺	FWHM	$-3,0 \pm 0,3$	$(5,03 \pm 0,09) \times 10^{-2}$

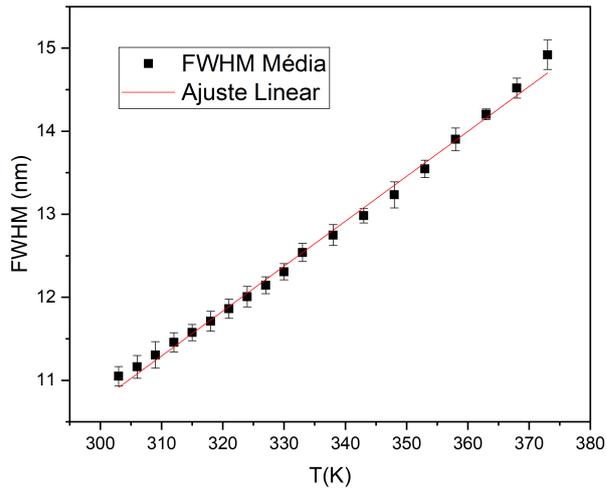
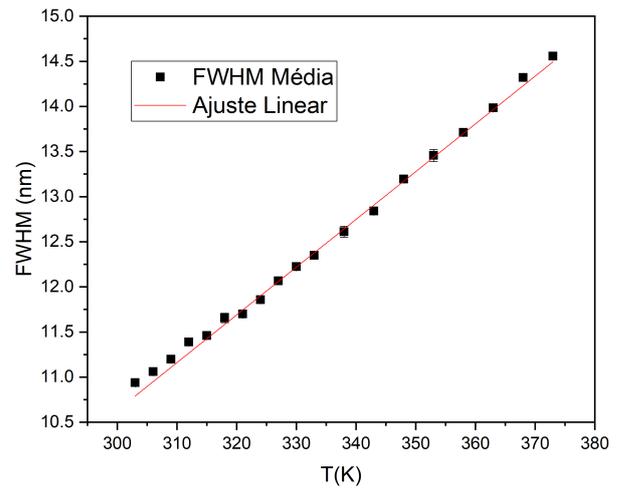
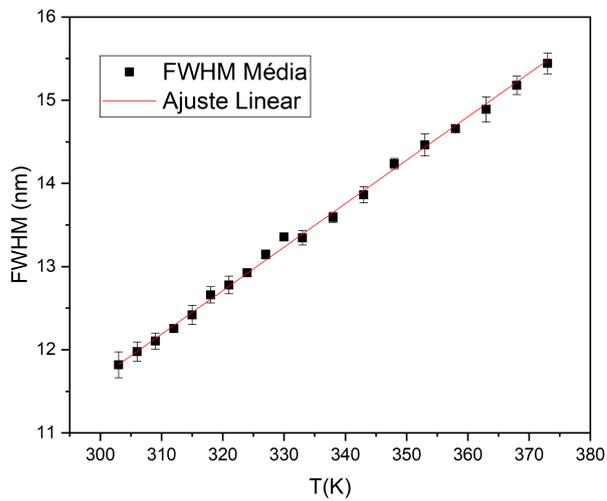
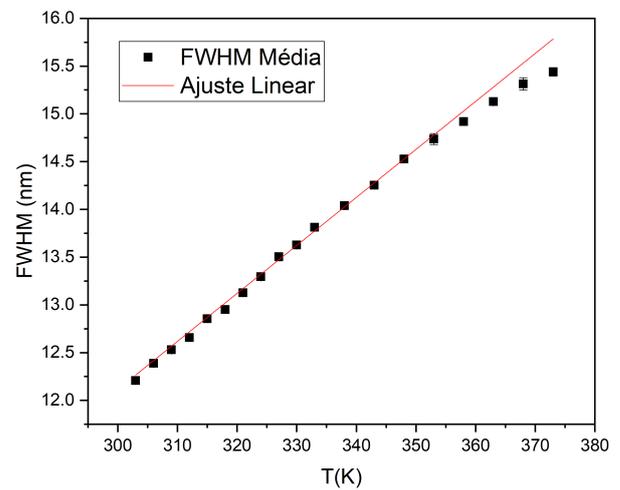
Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Figura 14 – Curvas para Largura Efetiva com Ajustes Lineares.

(a) $0,5\% \text{ Nd}^{3+}$ (b) $1\% \text{ Nd}^{3+}$ (c) $2\% \text{ Nd}^{3+}$ (d) $3\% \text{ Nd}^{3+}$

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Figura 15 – Curvas para FWHM com Ajustes Lineares.

(a) 0,5 % Nd^{3+} (b) 1 % Nd^{3+} (c) 2 % Nd^{3+} (d) 3 % Nd^{3+}

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

4.2 SENSIBILIDADE RELATIVA

Os valores de Sensibilidade Relativa obtidos para as diferentes concentrações de dopante medidos à 303 K , estão listados na Tabela 4. Estes resultados variam entre $0,489\% K^{-1}$ para a amostra dopada com $0,5\% Nd^{3+}$ medida pelo método de FWHM e $0,321\% K^{-1}$ para a amostra dopada com $3\% Nd^{3+}$ medida pelo método de Largura Efetiva.

Tabela 4 – Valores obtidos para Sensibilidade Relativa.

Concentração de Dopante	Sr $\Delta\lambda_{eff}$ (303 K)	Sr FWHM (303 K)
$0,5\% Nd^{3+}$	$0,366 \pm 0,005\% K^{-1}$	$0,489 \pm 0,009\% K^{-1}$
$1\% Nd^{3+}$	$0,389 \pm 0,004\% K^{-1}$	$0,484 \pm 0,008\% K^{-1}$
$2\% Nd^{3+}$	$0,363 \pm 0,004\% K^{-1}$	$0,442 \pm 0,008\% K^{-1}$
$3\% Nd^{3+}$	$0,321 \pm 0,004\% K^{-1}$	$0,412 \pm 0,007\% K^{-1}$

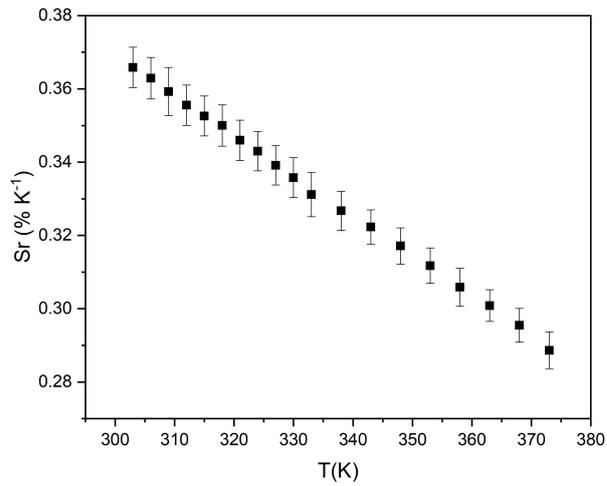
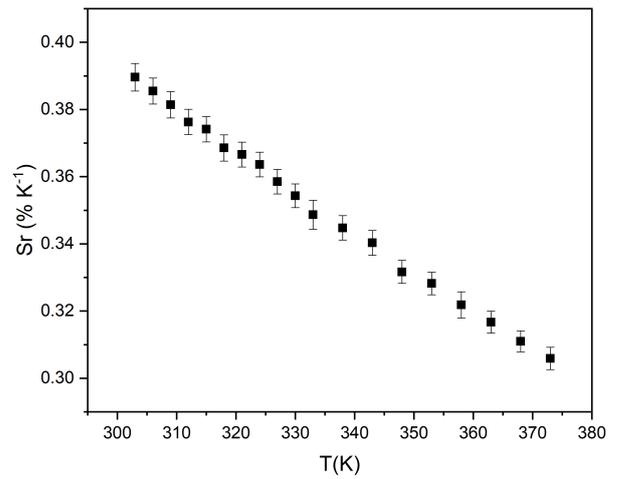
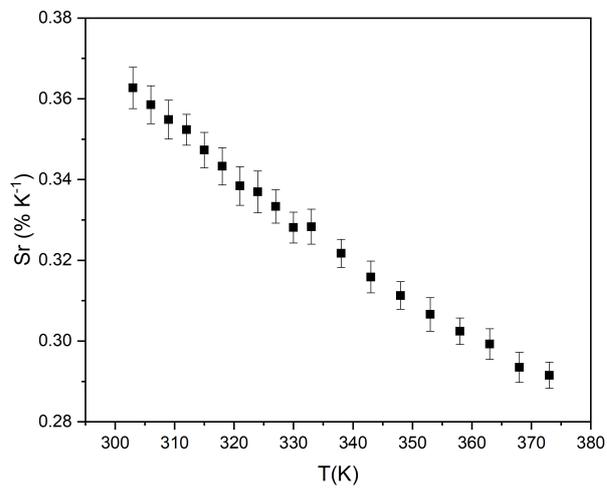
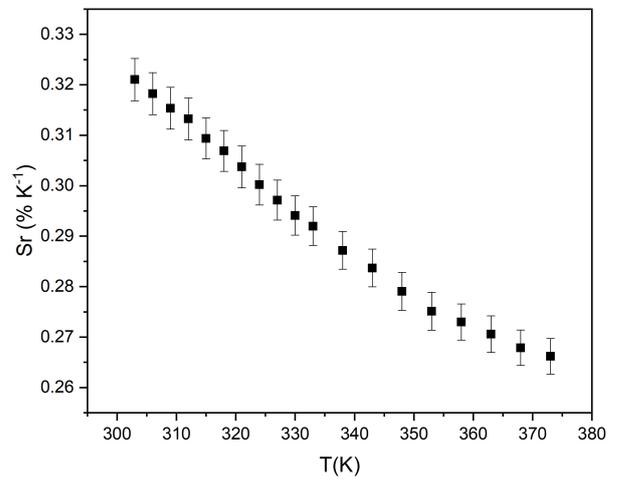
Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

É possível observar que, para todas as amostras testadas, a análise pelo método de FWHM forneceu os melhores resultados para Sensibilidade Relativa quando comparado com o método de Largura Efetiva.

Nas Figuras 16 e 17 são apresentados os gráficos para Sensibilidade Relativa para a Largura Efetiva e para FWHM, respectivamente. É possível observar para ambos os casos um comportamento decrescente da Sensibilidade Relativa com o aumento da temperatura, melhor sensibilidade em temperaturas próximas de 303 K com uma diminuição para temperaturas próximas de 373 K . Ao analisar a faixa de 303 a 333 K , que apresenta resultados mais elevados de Sensibilidade Relativa, conclui-se que estes materiais e metodologias são promissores para aplicações biológicas.

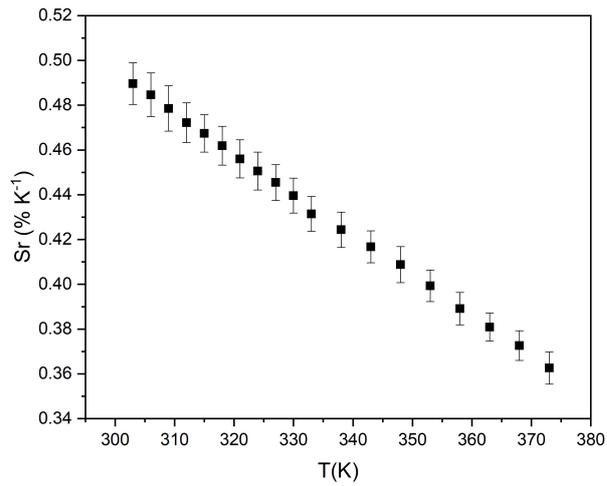
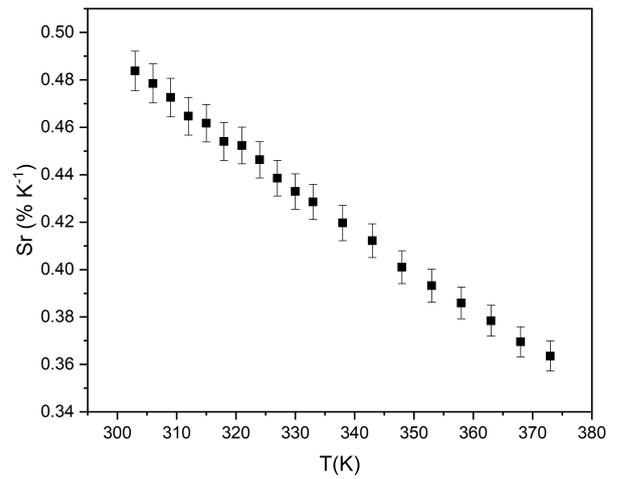
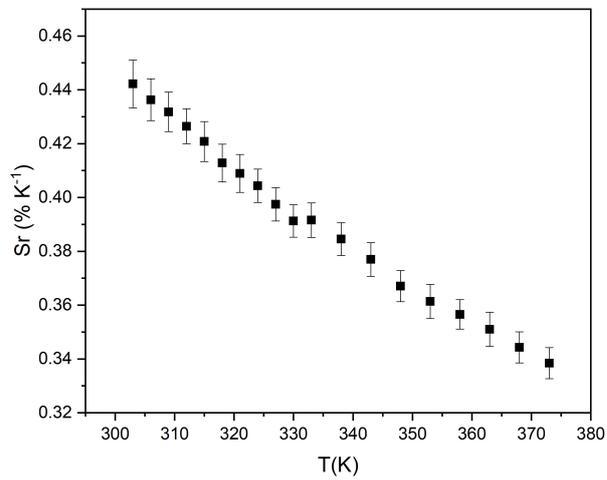
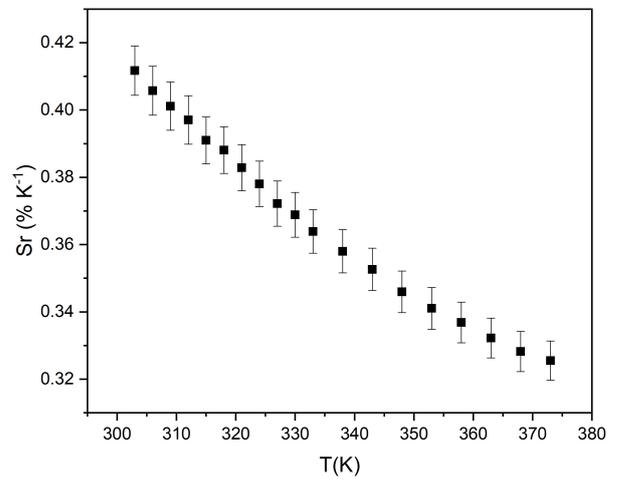
Este material foi estudado por outros dois métodos, RIL e RIVP, pelo aluno Ruan Moura do Grupo de Óptica da UFS e pela aluna Lorena Domingos do LPCM da UFS, respectivamente. A comparação dos resultados obtidos para Sensibilidade Relativa estão da Tabela 5 (DOMINGOS et al., 2024). Todos os métodos apresentaram bons resultados de Sensibilidade Relativa, o que mostra ser promissor o estudo deste material para aplicação em termometria luminescente. Observa-se que a metodologia RIVP apresentou melhores resultados de Sensibilidade Relativa. Nesta mesma tabela são apresentados resultados de trabalhos na literatura que estudaram o Alargamento de Banda.

Figura 16 – Sensibilidade Relativa para Largura Efetiva.

(a) 0,5 % Nd^{3+} (b) 1 % Nd^{3+} (c) 2 % Nd^{3+} (d) 3 % Nd^{3+}

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Figura 17 – Sensibilidade Relativa para FWHM.

(a) 0,5 % Nd^{3+} (b) 1 % Nd^{3+} (c) 2 % Nd^{3+} (d) 3 % Nd^{3+}

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Tabela 5 – Valores de Sensibilidade Relativa comparados entre métodos de análise e resultados na literatura.

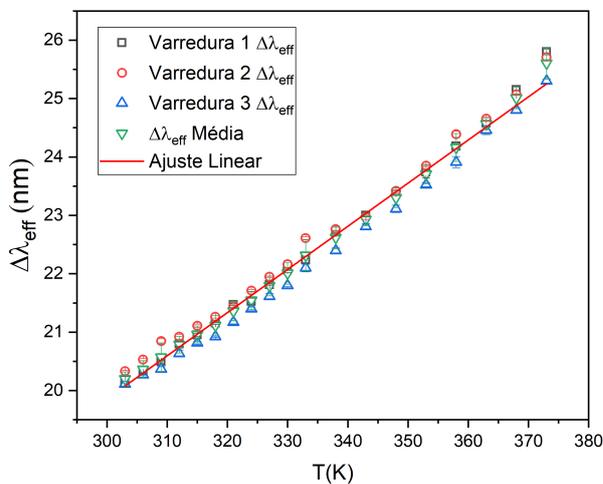
Método	Material	Sr (% K^{-1})	Temp.	Referência
$\Delta\lambda_{eff}$	BaTiO ₃ :0,5 % Nd ³⁺	0,366	303 K	Este Trabalho
$\Delta\lambda_{eff}$	BaTiO ₃ :1 % Nd ³⁺	0,389	303 K	Este Trabalho
$\Delta\lambda_{eff}$	BaTiO ₃ :3 % Nd ³⁺	0,321	303 K	Este Trabalho
FWHM	BaTiO ₃ :0,5 % Nd ³⁺	0,489	303 K	Este Trabalho
FWHM	BaTiO ₃ :1 % Nd ³⁺	0,484	303 K	Este Trabalho
FWHM	BaTiO ₃ :3 % Nd ³⁺	0,412	303 K	Este Trabalho
RIL	BaTiO ₃ :0,5 % Nd ³⁺	0,498	303 K	(DOMINGOS et al., 2024)
RIL	BaTiO ₃ :1 % Nd ³⁺	0,515	303 K	(DOMINGOS et al., 2024)
RIL	BaTiO ₃ :3 % Nd ³⁺	0,435	303 K	(DOMINGOS et al., 2024)
RIVP	BaTiO ₃ :0,5 % Nd ³⁺	0,53	303 K	(DOMINGOS et al., 2024)
RIVP	BaTiO ₃ :1 % Nd ³⁺	0,56	303 K	(DOMINGOS et al., 2024)
RIVP	BaTiO ₃ :3 % Nd ³⁺	0,505	303 K	(DOMINGOS et al., 2024)
FWHM	LiBaPO ₄ :Nd ³⁺	0,06	294 K	(LAIA et al., 2020)
$\Delta\lambda_{eff}$	LiBaPO ₄ :Nd ³⁺	0,1	294 K	(LAIA et al., 2020)
$\Delta\lambda_{90\%}$	LiBaPO ₄ :Nd ³⁺	0,55	294 K	(LAIA et al., 2020)
FWHM	LiNdP ₄ O ₁₂	0,46	300 K	(MARCINIAK et al., 2016)
FWHM	Y ₂ O ₃ :Nd ³⁺	0,43	873 K	(KOLESNIKOV et al., 2019)
FWHM	YVO ₄ :Eu ³⁺	0,12	700 K	(ĆIRIĆ et al, 2019)
FWHM	Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺	0,1	300 K	(ĆIRIĆ et al, 2020)

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

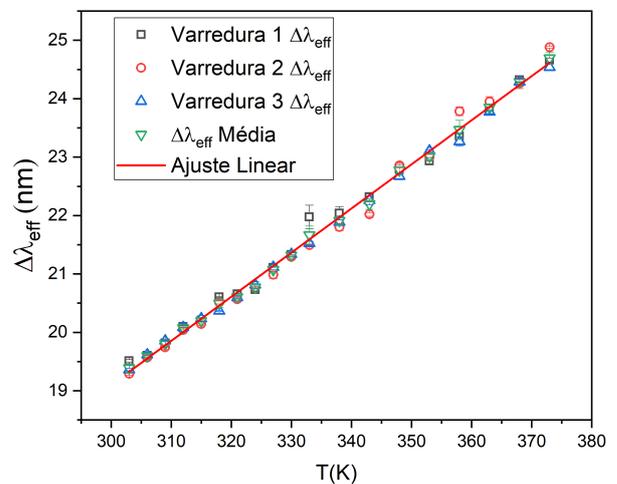
4.3 REPRODUTIBILIDADE

Para garantir que a amostra possui um comportamento estável, testes de Reprodutibilidade e Repetibilidade são realizados (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019). Para o teste de Reprodutibilidade, medições são realizadas mais de uma vez em diferentes dias e horários, com o intuito de garantir que a amostra apresente um comportamento mais próximo o possível entre cada uma dessas medidas. Nas Figuras 18 e 19 abaixo, é possível observar o teste de Reprodutibilidade para a Largura Efetiva e FWHM, respectivamente.

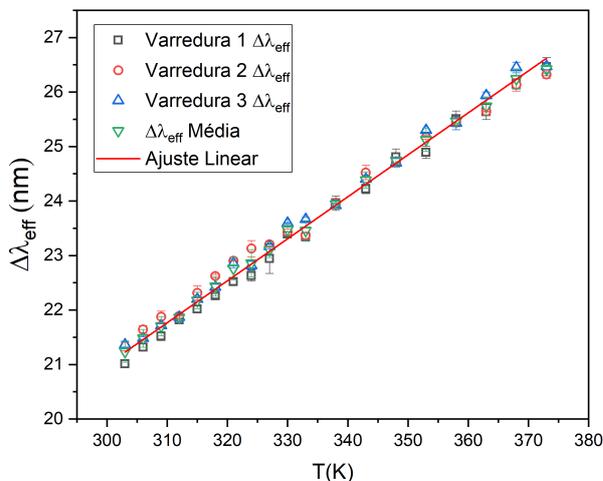
Figura 18 – Reprodutibilidade para Largura Efetiva.



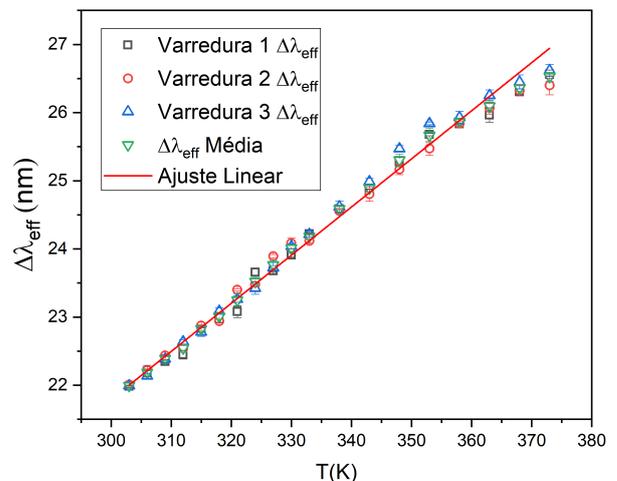
(a) 0,5 % Nd^{3+}



(b) 1 % Nd^{3+}



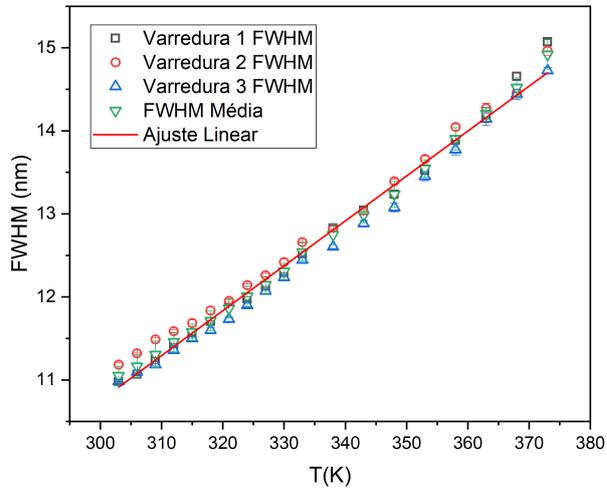
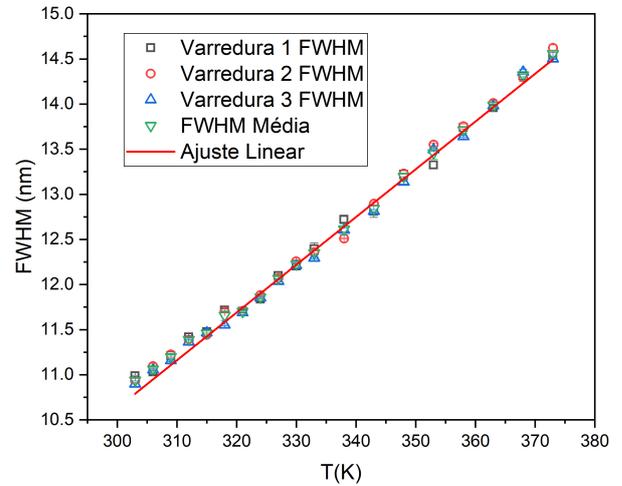
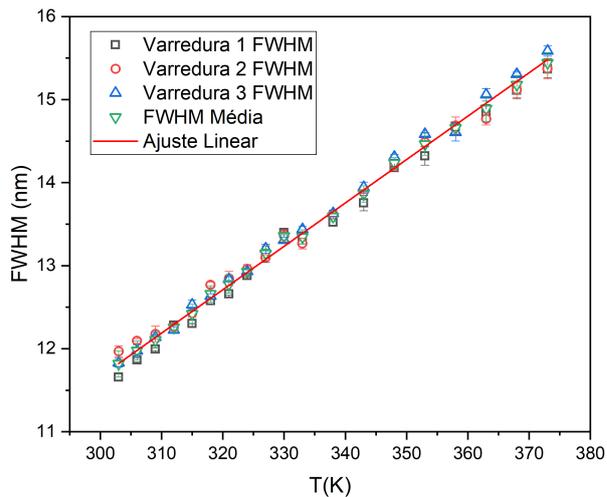
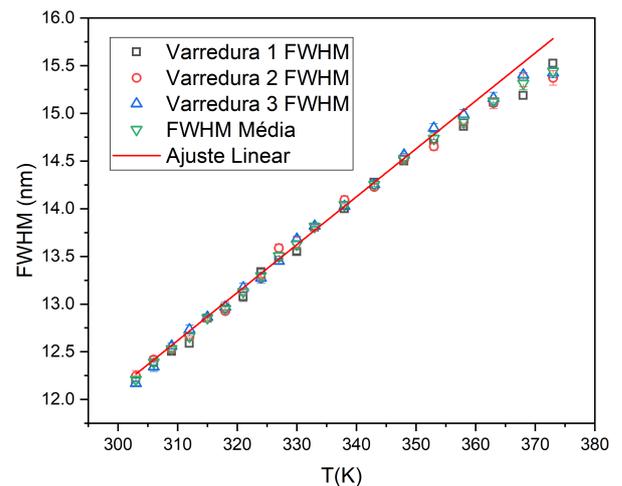
(c) 2 % Nd^{3+}



(d) 3 % Nd^{3+}

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Figura 19 – Reprodutibilidade para FWHM.

(a) 0,5 % Nd^{3+} (b) 1 % Nd^{3+} (c) 2 % Nd^{3+} (d) 3 % Nd^{3+}

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

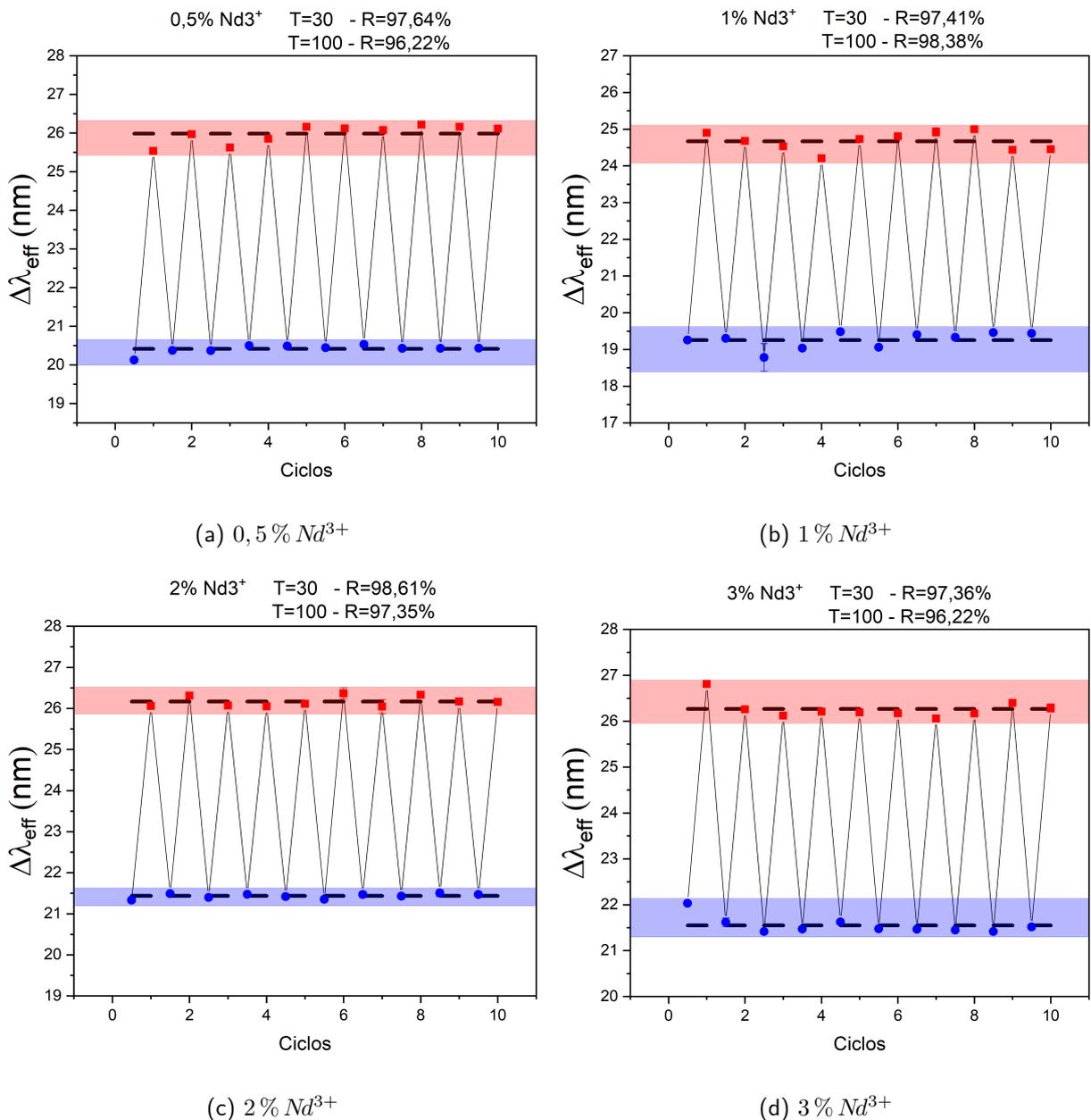
Para cada amostra, foram realizadas 3 varreduras de 30 a 100 °C, o resultado destas varreduras são comparados entre si. Espera-se uma concordância entre as curvas onde pelo menos as barras de erro se encontrem. Todas as amostras estudadas apresentaram um bom resultado para Reprodutibilidade em ambos os métodos de análise.

4.4 REPETIBILIDADE

Para o teste de Repetibilidade, são realizados ciclos de medições onde a temperatura é variada de 30 a 100 °C e os espectros de emissão nestes extremos são registrados. Tem como objetivo avaliar a capacidade do termômetro apresentar os mesmos resultados nas mesmas circunstâncias (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019).

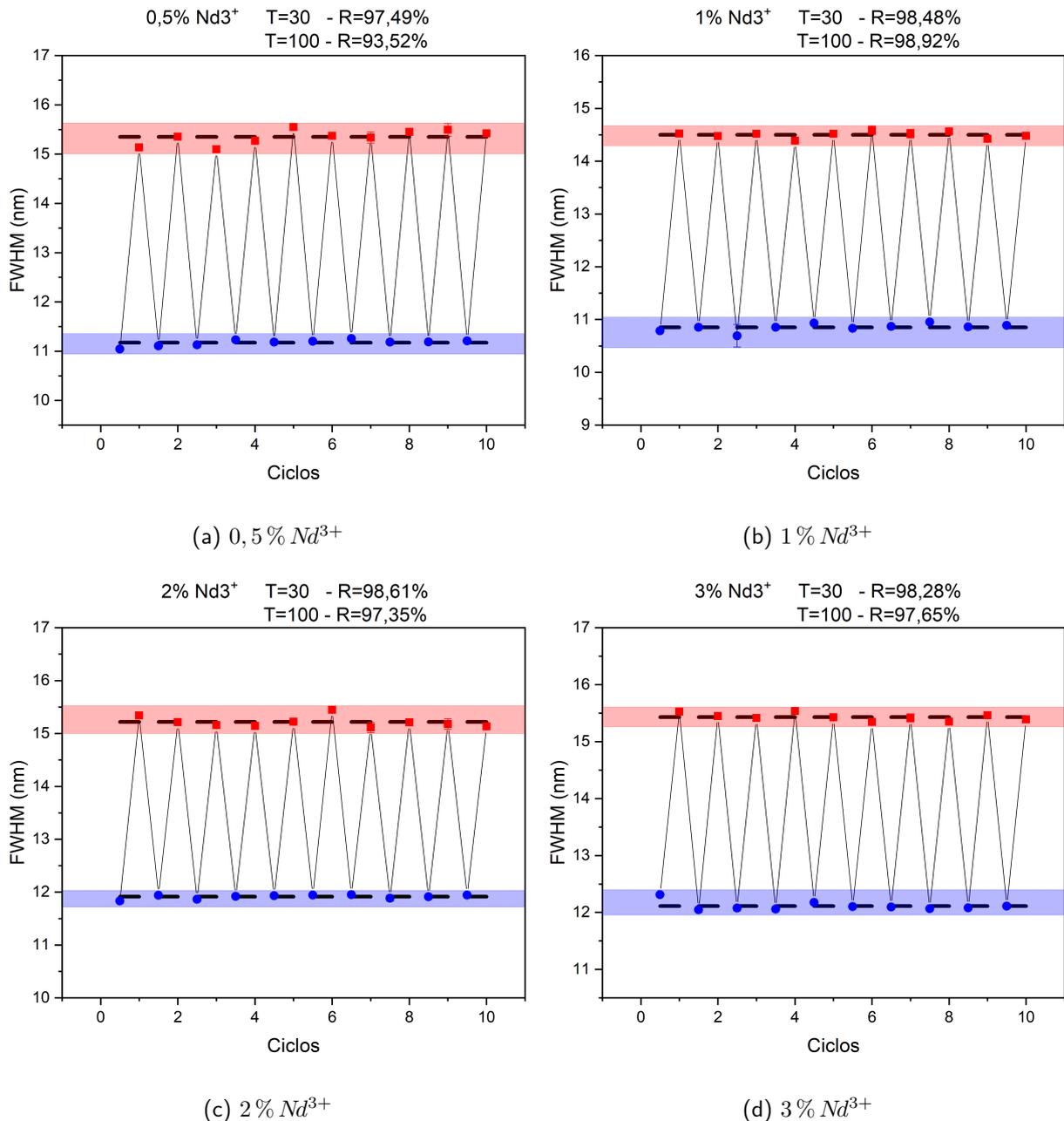
A Repetibilidade é calculada com base na Equação 2.9. Nas Figuras 20 e 21 são apresentados os resultados de Repetibilidade para a Largura Efetiva e para FWHM, respectivamente.

Figura 20 – Repetibilidade para Largura Efetiva.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Figura 21 – Repetibilidade para FWHM.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Para um resultado de Repetibilidade aceitável, é esperado que a Equação 2.9 tenha um valor de 95% ou maior em ambos os extremos de temperatura, 30 e 100 °C, os resultados mais baixos para Repetibilidade de cada amostra, estão na Tabela 6.

Foram realizados 10 ciclos de medições em cada teste, onde os valores máximo e mínimo obtidos em cada extremo de temperatura e o valor médio obtido pelas 3 varreduras, são utilizados para a avaliação de Repetibilidade. A região azul nos gráficos representa a variação de resultados na faixa de 30 °C e a região vermelha a variação de resultados na faixa de

100 °C.

Tabela 6 – Valores obtidos para Repetibilidade.

Concentração de Dopante	$R_{\%}$ para $\Delta\lambda_{eff}$	$R_{\%}$ para FWHM
0,5 % Nd^{3+}	96,22 %	93,52 %
1 % Nd^{3+}	97,41 %	98,48 %
2 % Nd^{3+}	97,35 %	97,35 %
3 % Nd^{3+}	96,22 %	97,65 %

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Pode-se observar que apenas a amostra dopada com 0,5 % Nd^{3+} , quando analisada pelo método FWHM, não passou no teste de Repetibilidade, todas as demais amostras tiveram resultado positivo para este teste.

4.5 INCERTEZA NA TEMPERATURA

São apresentados nas Figuras 22 e 23 os gráficos com os resultados da Incerteza na Temperatura para ambos os métodos estudados. É possível observar que para as amostras de 0,5 %, 1 % e 3 % Nd^{3+} , essa incerteza está em torno de 0,67 K, porém, para a amostra de 2 % Nd^{3+} , o resultado para Incerteza na Temperatura foi acima da média, em torno de 1,135 K.

Na Tabela 7 são listados os resultados de maior incerteza para cada amostra, separados por método estudado. O ponto de maior incerteza ocorreu na temperatura máxima testada de 100 °C.

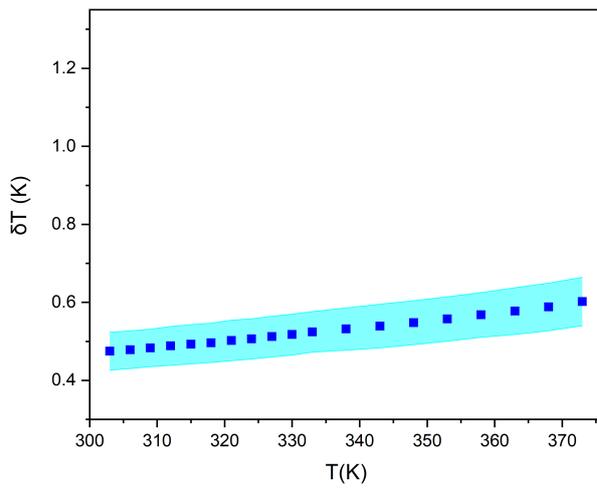
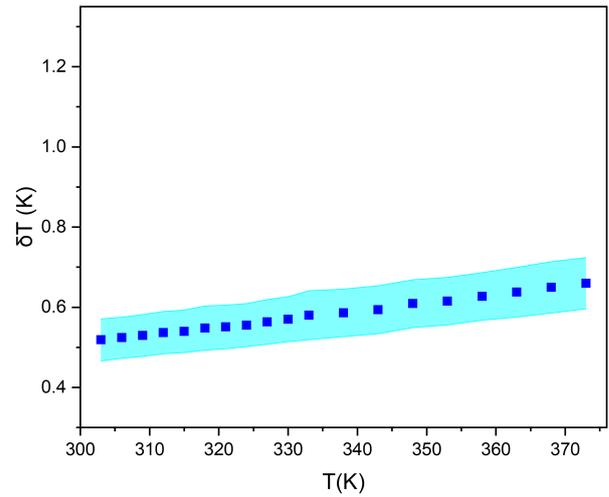
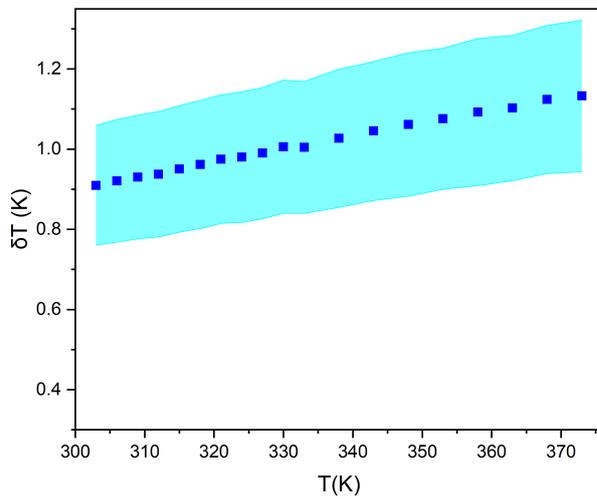
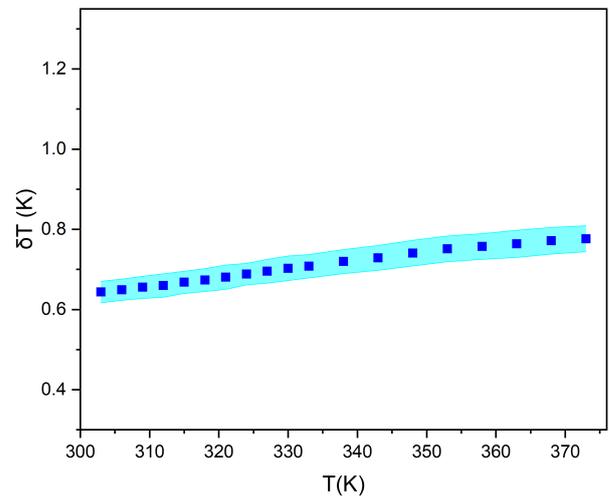
Com a proximidade dos resultados e devido a alternância entre melhor ou pior valor de incerteza para Largura Efetiva e FWHM, entre as diferentes amostras, não é possível determinar qual seria o método mais aconselhável, para uma aplicação neste conjunto de amostras, segundo este parâmetro de análise.

Tabela 7 – Valores obtidos para Incerteza na Temperatura.

Concentração de Dopante	δT para $\Delta\lambda_{eff}$ (100 °C)	δT para FWHM (100 °C)
0,5 % Nd^{3+}	0,60 ± 0,06 K	0,70 ± 0,07 K
1 % Nd^{3+}	0,66 ± 0,06 K	0,58 ± 0,10 K
2 % Nd^{3+}	1,13 ± 0,19 K	1,14 ± 0,14 K
3 % Nd^{3+}	0,78 ± 0,03 K	0,73 ± 0,08 K

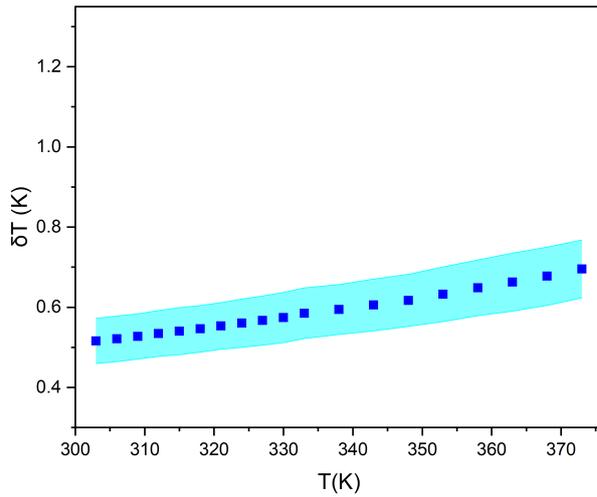
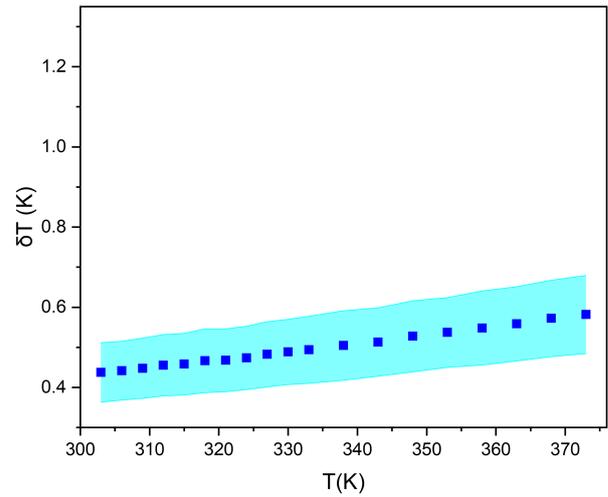
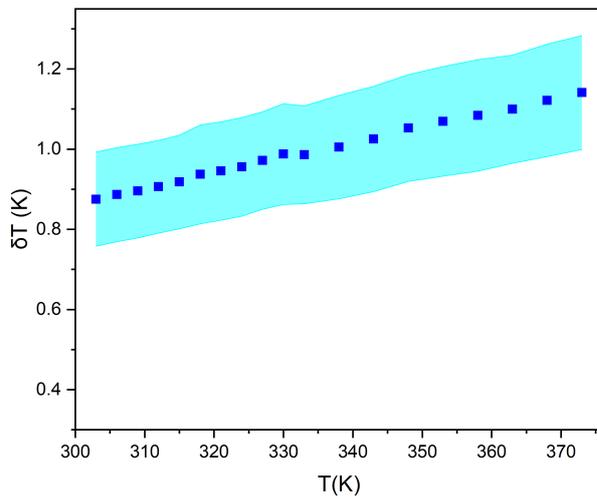
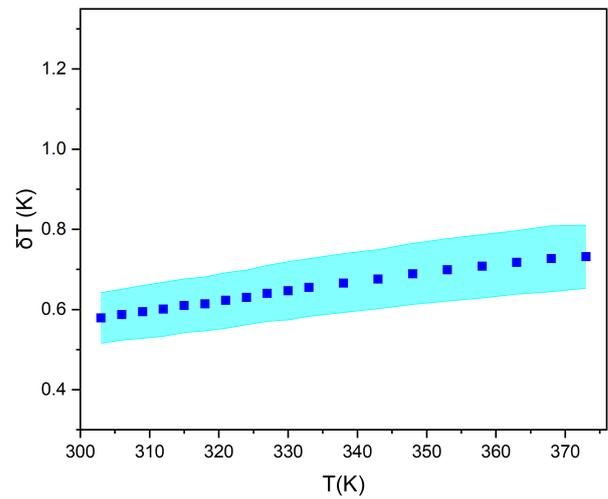
Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Figura 22 – Incerteza na Temperatura para Largura Efetiva.

(a) 0,5 % Nd^{3+} (b) 1 % Nd^{3+} (c) 2 % Nd^{3+} (d) 3 % Nd^{3+}

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Figura 23 – Incerteza na Temperatura para FWHM.

(a) 0,5 % Nd^{3+} (b) 1 % Nd^{3+} (c) 2 % Nd^{3+} (d) 3 % Nd^{3+}

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

5 CONCLUSÃO

Os cristais micrométricos em formato de bastão de $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$ com estrutura tetragonal, sintetizados pela rota sol-gel modificada utilizando água de rio, foram caracterizados por espectroscopia de fotoluminescência sob comprimento de onda de excitação de 800 nm . Bandas de emissão no infravermelho próximo foram observadas e associadas a transições ${}^4\text{F}_{3/2}$ para ${}^4\text{I}_{9/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2}$ para ${}^4\text{I}_{11/2}$, sendo que a primeira transição foi utilizada para os testes de desempenho desse material como termômetro luminescente. A faixa de temperatura utilizada foi de 303 a 373 K .

Para o estudo do efeito de Alargamento de Banda, duas metodologias foram utilizadas, Largura Efetiva e FWHM. Os valores obtidos para a Sensibilidade Relativa variaram entre $0,489\% \text{ K}^{-1}$ e $0,321\% \text{ K}^{-1}$, onde o melhor resultado obtido para o método de Largura Efetiva foi de $0,389\% \text{ K}^{-1}$ para a amostra dopada com $1\% \text{ Nd}^{3+}$ e o melhor resultado para o método FWHM foi de $0,489\% \text{ K}^{-1}$ para a amostra dopada com $0,5\% \text{ Nd}^{3+}$. Os resultados para Reprodutibilidade foram satisfatórios para todas as amostras. Para Repetibilidade, apenas a amostra de $0,5\% \text{ Nd}^{3+}$ utilizando o método FWHM não alcançou os 95% necessários para que o teste seja considerado satisfatório. Para a Incerteza na Temperatura todas as amostras ficaram abaixo de 1 K de incerteza, exceto pela amostra de $2\% \text{ Nd}^{3+}$ que alcançou $1,13\text{ K}$ para o método de Largura Efetiva e $1,14\text{ K}$ para o método FWHM.

Para todas as amostras testadas, o método FWHM obteve melhores resultados de Sensibilidade Relativa do que o método de Largura Efetiva. Sendo que a Largura Efetiva foi criada para os casos onde, a FWHM fornece valores errôneos devido a sobreposição das linhas de transição dos subníveis Stark. O melhor desempenho das FWHM neste trabalho, pode indicar que a sobreposição dos subníveis Stark, não foi um fator de erro perceptível nos resultados do método FWHM. A amostra de $2\% \text{ Nd}^{3+}$ apresentou piores resultados de Incerteza na Temperatura e menor intensidade de emissão do que as demais amostras, indicando assim um possível problema com o Aparato Experimental no momento da realização das medidas desta amostra com relação as demais.

Os resultados obtidos mostram que o $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$ é um material promissor para a aplicação como Termômetro Luminescente. O fato deste sensor operar inteiramente na primeira janela biológica, exibindo bons resultados de sensibilidade relativa, incerteza na temperatura, repetibilidade e reprodutibilidade, mostra também uma forte indicação para o estudo de sua

viabilidade em aplicações biológicas.

Como perspectivas de trabalhos futuros, podemos destacar as propostas a seguir:

- Avaliar possíveis melhorias a serem realizadas no aparato experimental, buscando redução de incertezas e maior consistência entre medidas.
- Estudar a influência de diferentes configurações estruturais no desempenho termométrico do $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$.
- Estudar a emissão de $\text{BaTiO}_3:\text{Nd}^{3+}$ em faixas de comprimento de onda mais distantes no infravermelho.
- Estudar o desempenho termométrico do BaTiO_3 dopado e co-dopado com outros íons Ln^{3+} ou metais de transição.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, M. A. R. C.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B. de; PATRA, A. Er³⁺-doped BaTiO₃ nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 23, p. 4753–4755, 06 2004. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1760882>>.
- BALABHADRA, S.; DEBASU, M. L.; BRITES, C. D. S.; NUNES, L. A. O.; MALTA, O. L.; ROCHA, J.; BETTINELLI, M.; CARLOS, L. D. Boosting the sensitivity of Nd³⁺-based luminescent nanothermometers. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 17261–17267, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5NR05631D>>.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. *Luminescent Materials*. 1^a. ed. Verlag, Berlin: Springer, 1994.
- BRANDÃO-SILVA, A. C.; GOMES, M. A.; NOVAIS, S. M.; MACEDO, Z. S.; AVILA, J. F.; RODRIGUES, J.; ALENCAR, M. Size influence on temperature sensing of erbium-doped yttrium oxide nanocrystals exploiting thermally coupled and uncoupled levels' pairs. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 731, p. 478–488, 2018. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881733205X>>.
- BRITES, C.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. Chapter 281 - lanthanides in luminescent thermometry. In: JEAN-CLAUDE, B.; Vitalij K., P. (Ed.). *Including Actinides*. Elsevier, 2016, (Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v. 49). p. 339–427. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168127316000064>>.
- 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. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adom.201801239>>.
- BROER, L.; GORTER, C.; HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. *Physica*, v. 11, n. 4, p. 231–250, 1945. ISSN 0031-8914. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031891445800095>>.
- CERNEA, M.; VASILESCU, C. S.; SECU, M.; ALDICA, G.; SURDU, V.-A.; GANEA, P. Dielectric and photoluminescence properties of nd and ga codoped-batio₃, prepared by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, 11 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/305274187_Dielectric_and_photoluminescence_properties_of_Nd_and_Ga_codoped-BaTiO3_prepared_by_sol-gel_method>.
- CHANG, N. C.; GRUBER, J. B.; LEAVITT, R. P.; MORRISON, C. A. Optical spectra, energy levels, and crystal-field analysis of tripositive rare earth ions in Y₂O₃. I. Kramers ions in C₂ sites. *The Journal of Chemical Physics*, v. 76, n. 8, p. 3877–3889, 04 1982. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.443530>>.
- COLLINS, S. F.; BAXTER, G. W.; WADE, S. A.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. V.; ZHANG, Z. Y.; PALMER, A. W. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation. *Journal of Applied Physics*, v. 84, n. 9, p. 4649–4654, 11 1998. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.368705>>.

- CUNHA, G. da C.; ROMÃO, L. P. C.; MACEDO, Z. S. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. *Powder Technology*, v. 254, p. 344–351, 2014. ISSN 0032-5910. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591014000175>>.
- DEUTSCHBEIN, O.; PAUTRAT, C.; SVIRCHEVSKY, I. Les verres phosphates, nouveaux matériaux laser. *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, EDP Sciences, v. 2, p. 29–37, 1967. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/rphysap:019670020102900>>.
- DOMINGOS, L. F. A.; LILGE, T. S.; LIMA, C. H. S.; GOMES, M. A.; ESPÍNDOLA, L. O.; MOURA, R. P. R.; JR., J. J. R.; ALENCAR, M. A. R. C.; VALÉRIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. Developing photothermometric Nd-doped BaTiO₃ particles operating in the first biological window produced using river water. *Artigo em preparação*, 2024.
- DONG, H.; SUN, L.-D.; YAN, C.-H. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 5703–5714, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3NR34069D>>.
- DRAMICANIN, M. D. *Luminescence Thermometry: Methods, Materials, and Applications*. 1ª. ed. New York, NY: Woodhead Publishing, 2018. ISBN 978-0-08-102029-6.
- DRAMICANIN, M. D. Trends in luminescence thermometry. *Journal of Applied Physics*, v. 128, n. 4, p. 040902, 07 2020. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0014825>>.
- FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 127, p. 2058–2075, Sep 1962. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.127.2058>>.
- HEMMER, E.; VETRONE, F.; SOGA, K. Lanthanide-based nanostructures for optical bioimaging: Small particles with large promise. *MRS Bulletin*, v. 39, n. 11, p. 960–964, Nov 2014. ISSN 1938-1425. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/mrs.2014.223>>.
- HERZBERG, G. *Atomic Spectra and Atomic Structure*. 2ª. ed. New York, NY: Dover Publications, 1944.
- JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 127, p. 750–761, Aug 1962. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.127.750>>.
- KOLESNIKOV, I.; KALINICHEV, A.; KUROCHKIN, M.; MAMONOVA, D.; KOLESNIKOV, E.; KUROCHKIN, A.; LÄHDERANTA, E.; MIKHAILOV, M. Y₂O₃:Nd³⁺ nanocrystals as ratiometric luminescence thermal sensors operating in the optical windows of biological tissues. *Journal of Luminescence*, v. 204, p. 506–512, 2018. ISSN 0022-2313. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231318307889>>.
- KOLESNIKOV, I. E.; KALINICHEV, A. A.; KUROCHKIN, M. A.; MAMONOVA, D. V.; KOLESNIKOV, E. Y.; LÄHDERANTA, E.; MIKHAILOV, M. D. Bifunctional heater-thermometer Nd³⁺-doped nanoparticles with multiple temperature sensing parameters. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 30, n. 14, p. 145501, feb 2019. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aafcb8>>.

KUSAMA, H.; SOVERS, O. J.; YOSHIOKA, T. Line shift method for phosphor temperature measurements. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 15, n. 12, p. 2349, dec 1976. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.15.2349>>.

LAIA, A. S. *Termometria Luminescente Dentro da 1a e 2a Janelas Biológicas e Aquecimento Óptico com Micro e Nanoestruturas de LiBaPO₄:Nd³⁺, Y₂O₃:Nd³⁺ e Y₂O₃:Er³⁺*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2021.

LAIA, A. S.; HORA, D. A.; REZENDE, M. V. dos S.; XING, Y.; RODRIGUES, J. J.; MACIEL, G. S.; ALENCAR, M. A. C. Comparing the performance of Nd³⁺-doped LiBaPO₄ phosphors as optical temperature sensors within the first biological window exploiting luminescence intensity ratio and bandwidth methods. *Journal of Luminescence*, v. 227, p. 117524, 2020. ISSN 0022-2313. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231320306608>>.

LU, H.; YANG, J.; HUANG, D.; ZOU, Q.; YANG, M.; ZHANG, X.; WANG, Y.; ZHU, H. Ultranarrow NIR bandwidth and temperature sensing of YOF:Yb³⁺/Tm³⁺ phosphor in low temperature range. *Journal of Luminescence*, v. 206, p. 613–617, 2019. ISSN 0022-2313. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231318311530>>.

MARCINIAK, L.; BEDNARKIEWICZ, A.; HRENIAK, D.; STREK, W. The influence of Nd³⁺ concentration and alkali ions on the sensitivity of non-contact temperature measurements in ALaP₄O₁₂:Nd³⁺ (A = Li, K, Na, Rb) nanocrystalline luminescent thermometers. *J. Mater. Chem. C*, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 11284–11290, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6TC03396B>>.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 08 1962. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1701366>>.

OGASAWARA, K.; WATANABE, S.; TOYOSHIMA, H.; BRIK, M. G. Chapter 231 first-principles calculations of 4fⁿ→4fⁿ⁻¹5d transition spectra. In: GSCHNEIDNER, K. A.; BÜNZLI, J.-C.; PECHARSKY, V. K. (Ed.). Elsevier, 2007, (Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v. 37). p. 1–59. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168127307370311>>.

PIOTROWSKI, W.; RISTIC, Z.; DRAMIĆANIN, M.; MARCINIAK, L. Modification of the thermometric performance of the lifetime-based luminescent thermometer exploiting Ti³⁺ emission in SrTiO₃ and CaTiO₃ by doping with lanthanide ions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 906, p. 164398, 2022. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838822007897>>.

PUCCINI, A.; LIU, N.; HEMMER, E. Lanthanide-based nanomaterials for temperature sensing in the near-infrared spectral region: illuminating progress and challenges. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 10975–10993, 2024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D4NR00307A>>.

RAKOV, N.; XING, Y.; MACIEL, G. S. Optical thermometry operation within all three biological windows using Nd³⁺:Er³⁺:Y₂O₃ nanocomposite phosphors. *ACS Applied Nano Materials*, v. 3, n. 10, p. 10479–10486, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02397>>.

- RISEBERG, L. A.; MOOS, H. W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 174, p. 429–438, Oct 1968. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.174.429>>.
- ROCHA, U.; SILVA, C. Jacinto da; SILVA, W. F.; GUEDES, I.; BENAYAS, A.; MAESTRO, L. M.; ELIAS, M. A.; BOVERO, E.; VEGGEL, F. C. J. M. van; SOLÉ, J. A. G.; JAQUE, D. Subtissue thermal sensing based on neodymium-doped LaF₃ nanoparticles. *ACS Nano*, v. 7, n. 2, p. 1188–1199, 2013. PMID: 23311347. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn304373q>>.
- SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J. *Mecânica Quântica Moderna*. 2ª. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2013.
- SARDAR, D. K.; YOW, R. M. Inter-stark energy levels and effects of temperature on sharp emission lines of Nd³⁺ in LiYF₄. *physica status solidi (a)*, v. 173, n. 2, p. 521–534, 1999. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291521-396X%28199906%29173%3A2%3C521%3A%3AAID-PSSA521%3E3.0.CO%3B2-1>>.
- SHINDE, K.; DHOBLE, S.; SWART, H.; PARK, K. *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*. 1ª. ed. Verlag, Berlin: Springer, 2012.
- SKRIPKA, A.; MORINVIL, A.; MATULIONYTE, M.; CHENG, T.; VETRONE, F. Advancing neodymium single-band nanothermometry. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 11322–11330, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9NR02801C>>.
- SOLÉ, J.; BAUSÁ, L.; JAQUE, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 1ª. ed. West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- SOUSA, P. C. d. F.; SERRA, O. A. Rare earths in brazil: Historical aspects, production, and perspectives. *Química Nova*, GN1 Sistemas e Publicacoes Ltd., v. 37, n. 4, 2014. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>>.
- THORNTON, B. F.; BURDETTE, S. C. The neodymium neologism. *Nature Chemistry*, v. 9, n. 2, p. 194–194, Feb 2017. ISSN 1755-4349. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nchem.2722>>.
- VLECK, J. H. V. The puzzle of rare-earth spectra in solids. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 41, n. 1, p. 67–80, 1937. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j150379a006>>.
- WALSH, B. M.; Di Bartolo, B. On the analysis of the thermal line shift and thermal line width of ions in solids. *Journal of Luminescence*, v. 158, p. 265–267, 2015. ISSN 0022-2313. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231314005845>>.
- WANG, X.; LIU, Q.; BU, Y.; LIU, C.-S.; LIU, T.; YAN, X. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 86219–86236, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA16986K>>.
- WANG, X.; WOLFBEIS, O. S.; MEIER, R. J. Luminescent probes and sensors for temperature. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 42, p. 7834–7869, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60102A>>.
- WEBER, M. J.; VARITIMOS, T. E.; MATSINGER, B. H. Optical intensities of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 8, p. 47–53, Jul 1973. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.47>>.

WEBER, M. J.; ZIEGLER, D. C.; ANGELL, C. A. Tailoring stimulated emission cross sections of Nd³⁺ laser glass: Observation of large cross sections for BiCl₃ glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 6, p. 4344–4350, 06 1982. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.331214>>.

WYBOURNE, B. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Interscience Publishers, 1965. ISBN 9780470965078. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=I91EAAAAIAAJ>>.

ĆIRIĆ, A.; DRAMIĆANIN, M. D. Lumthools - software for fitting the temperature dependence of luminescence emission intensity, lifetime, bandshift, and bandwidth and luminescence thermometry and review of the theoretical models. *Journal of Luminescence*, v. 252, p. 119413, 2022. ISSN 0022-2313. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231322006883>>.

ĆIRIĆ, A.; STOJADINOVIĆ, S.; DRAMIĆANIN, M. D. Time-integrated luminescence thermometry of Eu³⁺ and Dy³⁺ doped YVO₄. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 295, p. 450–455, 2019. ISSN 0924-4247. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424719307046>>.

ĆIRIĆ, A.; STOJADINOVIĆ, S.; DRAMIĆANIN, M. D. Luminescence temperature sensing using thin-films of undoped Gd₂O₃ and doped with Ho³⁺, Eu³⁺ and Er³⁺ prepared by plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International*, v. 46, n. 14, p. 23223–23231, 2020. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288422031765X>>.