

1. Identificação da Proposta

Título: Vidros dopados e co-dopados com Yb³⁺, Er³⁺ e Nd³⁺ para termometria óptica.

Instituição Executora do Projeto: UACSA/UFRPE – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, PE.

Orientador: Prof. Mohammad Reza Dousti (CPF: 237.155.448-05).

Coorientador: Prof. Rafael Alves de Oliveira (CPF: 060.534.824-39).

2. Resumo da Proposta

Os vidros estão entre as matrizes de host mais interessantes para várias aplicações ópticas. As excelentes propriedades ópticas e térmicas dos vidros de óxido de metal pesado são devidas a seus altos índices de refração lineares e não lineares, boa janela de transparência, baixa energia de fônons, alta solubilidade em terras raras e estabilidade térmica. Uma das aplicações promissoras desses vidros é a termometria óptica. Nesta proposta, pretendemos estudar os fundamentos da termometria por espectroscopia de luminescência, o referencial teórico para o cálculo da sensibilidade térmica de materiais dopados com íons de terras raras e alguns exemplos e comparações de medidas de sensibilidade térmica em vários vidros. Citamos, como exemplo, os vidros teluritos dopados com Er³⁺ que podem ser aplicados como sensores térmicos na região espectral visível, onde a razão de intensidade fluorescente de duas bandas de emissão verde desempenha o papel de determinar opticamente a temperatura. Por outro lado, vidros dopados com íons Nd³⁺ poderiam ser usados para medir a temperatura na região do infravermelho próximo, usando as variações da razão de intensidade das emissões principais na faixa espectral de 800-1400 nm. A comparação da sensibilidade térmica entre casos varicosos é o principal objetivo desta proposta. A presente proposta visa realizar investigações experimentais e teóricas em problemas relacionados à espectroscopia e termometria pela luminescência, com intuito de correlacionar as propriedades ópticas e estruturais dos vidros e melhorar a sensibilidade térmica dessas amostras. Esse tema possui extremo interesse da engenharia devido à sua grande aplicabilidade tecnológica. Além disso, o tema é bastante atrativo às ciências da natureza por envolver conceitos fundamentais de Física. Através deste projeto, vimos solicitar uma bolsa mestrado junto à FACEPE para auxiliar na consolidação das atividades de pesquisa no Programa de Pós-graduação em Engenharia Física (PPENGFIS) sediado na Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Campus das Engenharias (UACSA-UFRPE). Essa proposta tem como objetivo desenvolver um estudo experimental e teórico da técnica de espectroscopia em geral e termometria em particular, além dos processos de sínteses dos vidros dopados com íons de terras raras. Com isso, acreditamos que o projeto tem um aspecto inovador, pois o mesmo propicia a integração entre a pesquisa de conceitos básicos em espectroscopia e luminescência, óptica não-linear e seus impactos em aplicações na engenharia e na ciência de materiais. Neste sentido, a realização desse projeto de pesquisa no PPENGFIS/UACSA/UFRPE terá um papel fundamental no desenvolvimento científico da região e na consolidação do ambiente de inovação do polo industrial de Suape.

3. Introdução

As limitações do termômetro de contato para trabalhar em escalas submicrométricas são bem conhecidas, e tais dificuldades levaram ao desenvolvimento de técnicas de termometria sem a necessidade de contato com o meio, como a termografia infravermelha, a termorreflectância, a interferometria óptica e a luminescência.

Dentre os métodos de termometria sem contato, a determinação da temperatura a partir da dependência térmica da luminescência tem despertado muito interesse, uma vez que essa é uma técnica muito precisa. A técnica baseia-se em alterações induzidas pela temperatura nas propriedades ópticas de materiais luminescentes. Esta é, sem dúvida, uma técnica promissora para o sensoriamento térmico em nanoescala. Entre os muitos sensores térmicos luminescentes existentes, podemos citar corantes orgânicos, polímeros, nanopartículas metálicas, pontos quânticos e nanomateriais dopados com íons de terras raras. Nesses casos, a avaliação da temperatura é feita pelas medidas espectroscópicas (intensidade, formato da banda, posição espectral, polarização, tempo de vida, largura de banda, etc) dos parâmetros que caracterizam o sensor de luminescência [1, 2]. Nesse tema, podemos citar:

i) Termometria por Intensidade de Luminescência: O parâmetro térmico (a ser utilizado para a detecção) é obtido pela análise da intensidade da luminescência. Quando ocorrem variações na temperatura, uma parte do número total de fótons emitidos por segundo também muda, fazendo com que o espectro de emissão se torne menos (ou mais) intenso. Essas mudanças na intensidade de luminescência são geralmente causadas pela ativação térmica do processo de supressão de luminescência e/ou devido à maior probabilidade de decaimentos não radiativos.

ii) *Termometria baseada na forma da banda de luminescência*: Nesse caso, procuramos relacionar as intensidades relativas de diferentes linhas espectrais que compõem o espectro de luminescência. Em muitos casos, a temperatura induz variações na forma da banda luminescente e, em geral, isso ocorre quando os estados eletrônicos, a partir dos quais as emissões estão sendo geradas, são termicamente acoplados. Esse método também é conhecido como ratiométrico e é auto-referenciado. Nesse caso, as medidas de intensidade não são comprometidas pelas conhecidas desvantagens dos experimentos baseados na intensidade de apenas uma transição.

iii) *Termometria de posição espectral de luminescência*: Esse método é baseado na análise da posição espectral das linhas de emissão, que são determinadas pelo gap de energia entre os dois níveis eletrônicos envolvidos nesse processo. Além disso, a variação da largura do gap de energia depende tanto da temperatura quanto de outros parâmetros que fazem parte do processo de emissão do material, por exemplo, o índice de refração e as distâncias interatômicas (densidade). Assim, espera-se que as linhas de emissão de qualquer material emissor sejam dependentes da temperatura. De fato, esse método explora o deslocamento de um dado material devido a variações na temperatura.

iv) *Termometria baseada na Polarização da Luminescência*: Em um meio anisotrópico, a radiação emitida geralmente é polarizada de forma não isotrópica e, conseqüentemente, a forma e a intensidade da radiação emitida são fortemente dependentes de sua polarização. Esse fato nos permite definir um parâmetro que chamaremos de "anisotropia de polarização", que é a razão entre a intensidade da luminescência emitida nos dois estados ortogonais da polarização. Em resumo, esta abordagem baseia-se na influência da temperatura na "anisotropia de polarização".

v) *Termometria Baseada em Largura de Banda de Luminescência*: A largura de várias linhas de emissão, que fazem parte de um espectro de luminescência, é determinada pelas propriedades do material (por exemplo, o grau de desordem dos átomos), bem como pela sua temperatura. Já se sabe que muitos materiais luminescentes sofrem um aumento na temperatura local, devido ao aumento da densidade de fônons no material, contribuindo assim para o alargamento espectral não homogêneo do espectro de luminescência. Variações na largura do espectro de luminescência são exploradas por este método, a fim de realizar uma leitura térmica do meio.

vi) *Termometria baseada em vida útil de luminescência*: O tempo de vida, τ , da luminescência é definido como o tempo em que a intensidade de luminescência emitida é reduzida para $1/e$ do valor inicial. Esta é uma boa indicação da probabilidade total de decaimento da intensidade emitida (na verdade, essa probabilidade é definida como o inverso do tempo de vida da luminescência). A probabilidade de decaimento dos níveis eletrônicos depende de um número enorme de fatores e, muitos deles têm uma certa dependência com a temperatura (como processos de transferência de energia auxiliados por fônons e decaimentos multifônicos). A dependência da temperatura torna possível extrair (executar) a leitura térmica a partir da determinação da vida útil.

4. Objetivos

4.1 Geral

- Preparar e caracterizar as amostras dos vidros dopados com íons de terras raras (tais como Er^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{3+}) para aplicação da termometria e luminescência e sua possível utilização como laser de estado sólidos ou sensor térmico.

4.2 Específicos

- Síntese e preparação dos vidros (com composições diferentes) dopados com íons de terras raras;
- Estudar a luminescência dos íons de terras raras e a caracterização óptica, tais como: absorção, luminescência, tempo de vida, etc;
- Comparar os parâmetros ópticos dos vidros em estudo e correlacionar essas propriedades com estrutura do vidro;
- Avaliar e examinar a possibilidade de implementação da técnica de termometria pela luminescência para cada um caso (vidro dopados com íons de terras raras), e calcular a sensibilidade térmica.

5. Metodologia

As populações de níveis de energia, termicamente acoplados, poderiam ser descritas em termos da distribuição da população de Boltzmann. Assim, a emissão de dois níveis, termicamente acoplados, de um íon trivalente de terras raras (RE^{3+}) pode fornecer informações sobre a temperatura na qual o sistema está em equilíbrio térmico. Esta técnica é chamada de razão de intensidade de fluorescência (FIR), onde a informação de temperatura é obtida da razão das intensidades de emissão dos dois níveis termicamente acoplados, que foi introduzida em 1990 por Berthou e Jorgensen [3] usando um vidro fluorado de fibra

óptica co-dopado com $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$. As intensidades de fluorescência de dois níveis de energia próximos (1 e 2) são registradas como uma função da temperatura, a ser analisada em um sistema simples de três níveis. A pequena diferença de energia entre dois estados excitados permite que a população do nível superior seja inferior, através de uma excitação térmica. O aumento da temperatura provoca uma redistribuição da população dos níveis emissores. Essa redistribuição da população gera uma mudança nas intensidades de emissão desses níveis. No caso de dois níveis de energia suficientemente próximos e termicamente acoplados, a população de íons promovida ao nível mais alto por energia térmica pode ser descrita pela lei de distribuição de Boltzmann [4,5], $N_2 = N_1 e^{\left(\frac{-\Delta E_{21}}{K_B T}\right)}$, onde N_1 (ou N_2) é a população de nível j (ou i), ΔE_{21} é a separação do gap de energia entre os níveis termalizados 1 e 2, que podem ser determinados experimentalmente a partir do espectro de absorção, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. A intensidade de emissão termalizada I_{20} (ou I_{10}) originada do decaimento radiativo do nível 2 (ou 1) para o estado fundamental 0 (ou outro nível negativo) é proporcional à população de íons N_2 (ou N_1), a taxa de emissão radiativa espontânea A_{20} (ou A_{10}), a razão de ramificação associada à transição correspondente β_{20} (ou β_{10}), a energia média de fótons $h\nu_{20}$ (ou $h\nu_{10}$) e a degeneração g_2 (ou g_1) dos níveis. Assim, a intensidade de emissão térmica, I_{20} , poderia ser escrita como $I_{20} = N_2 h\nu_{20} \beta_{20} A_{20} g_2$. De outro modo, I_{20} é proporcional à área integrada sob a curva de luminescência deste nível A_{E20} , $I_{20} \propto A_{E20}$. Calculando a razão entre as áreas integradas das duas transições, ou seja, a FIR das duas transições correspondentes aos níveis de energia termalizada, níveis 2 e 1, temos: $FIR = R = \frac{A_{E20}}{A_{E10}} = \frac{N_2 h\nu_{20} \beta_{20} A_{20} g_2}{N_1 h\nu_{10} \beta_{10} A_{10} g_1}$, a razão da intensidade de fluorescência entre duas emissões térmicas pode ser associada à temperatura do sensor óptico através da seguinte relação [6,7], $R = \frac{\nu_{20} \beta_{20} A_{20} g_2}{\nu_{10} \beta_{10} A_{10} g_1} e^{\left(\frac{-\Delta E_{21}}{K_B T}\right)}$ ou de uma forma mais simples, $R = C e^{\left(\frac{-\Delta E_{21}}{K_B T}\right)}$. Assim, calculando a razão das intensidades de fluorescência das duas bandas de emissão térmica (i e j), é possível determinar a temperatura absoluta na qual o sistema está em equilíbrio térmico. Como pode ser facilmente observado, calculando $\ln(R)$, uma equação linear pode ser encontrada em função de T^{-1} , i.e., $\ln(R) = a + b \frac{1}{T}$ ($a = \ln(C)$ e $b = \frac{-\Delta E_{21}}{K_B}$). Este comportamento linear de $\ln(R)$ versus T^{-1} é de grande interesse em aplicações práticas em sensores. A razão dessas intensidades é independente da intensidade da fonte de energia, uma vez que a intensidade de cada faixa de emissão é proporcional à população de cada nível. Tal característica da técnica FIR é promissora para aplicações práticas. No entanto, o parâmetro C depende das propriedades da matriz do host e das transições eletrônicas envolvidas.

Para estudar os aspectos descritos na introdução e nos objetivos, iremos montar um laboratório de síntese e caracterização dos materiais vítreos. Os materiais a serem utilizados serão fornecido pelo orientador, por seus colaboradores da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) e da Universidade de São Paulo (IFSC-USP). A preparação dos vidros será pelos métodos convencionais citados nos vários artigos, onde reagentes químicos em pó serão misturado antes de fusão na alta temperatura. A caracterização óptica dos materiais será feita usando espectrômetros de luminescência nas regiões de espectro visível e próximo-infravermelho. Após a aquisição dos sinais nas diferentes temperaturas, os espectros serão analisados pelo método citado acima. A caracterização estrutural e morfológica será feitas pelas técnicas de difração de raios-X, FTIR e Raman, além dos métodos calorimétricos onde são determinadas importantes temperaturas características dos vidros, tais como temperatura de transição do vidro e temperatura de cristalização.

6. Aderência aos critérios de Priorização

6.1. Reserva de bolsas para Cursos Novos.

O programa de pós-graduação em Engenharia Física (PPENGFIS), vinculado à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA–UFRPE), está iniciando suas atividades em 2019.1. O PPENGFIS foi aprovado na 181ª reunião do CTC-CAPES em dezembro de 2018.

6.2. Apoio diferenciado à pós-graduação em Engenharias.

O projeto está vinculado ao programa de pós-graduação em Engenharia Física, sediado na UACSA-UFRPE, pertencente à grande área de Materiais da CAPES.

7. Resultados Esperados

Neste projeto de mestrado, serão revisitadas algumas importantes pesquisas recentes realizadas sobre o sensoriamento óptico de vidros dopados com íons terras raras, dando ênfase especial aos íons de Er^{3+} ou Nd^{3+} . Os vidros dopados com íons Er^{3+} são importantes níveis termotolerados na região espectral verde, que é alcançável por uma abordagem de excitação Stokes ou anti-Stokes. A emissão upconversion de íons Er^{3+} é uma opção muito promissora. Quando co-dopado com íons Yb^{3+} , uma emissão de conversão ascendente mais forte pode ser gerada, o que também é adequado para medições térmicas baseadas no

método de razão de intensidade de luminescência. Uma tabela, posteriormente, será dedicada aos dados de termometria de vidros dopados com Er^{3+} e algumas cerâmicas para tirar conclusões sobre a sensibilidade à temperatura nos vidros ou cerâmicas estudados. Por outro lado, as emissões termostáticas de infravermelho próximo de íons Nd^{3+} poderiam ser um caso adequado para as aplicações biológicas, onde a existência de mais de um par de níveis termostáticos poderia dar mais oportunidades para analisar a sensibilidade óptica de tal sistema. Espera-se que a máxima sensibilidade obtida para os vidros dopados com íons Nd^{3+} , em geral, seja menor que a obtida para os íons Er^{3+} . O efeito da concentração dos íons Er^{3+} e Nd^{3+} na sensibilidade térmica máxima pôde ser estudado. Além disso, o efeito da composição do hospedeiro de vidro sobre os parâmetros da termometria é um caso importante de estudo, que também pode ser examinado, embora não haja uma discussão ainda disponível na literatura e exija mais atenção. Os vidros de óxido de metal pesado podem apresentar características sensoriais ópticas significativas e são materiais promissores para desenvolver sensores ópticos em uma ampla faixa de temperatura.

8. Cronograma de Atividades

Atividades	1º Semestre	2º Semestre	3º Semestre	4º Semestre
Revisão e atualização bibliográfica.	X	X	X	X
Disciplinas.	X	X		
Estudar as fundamentais de luminescência dos íons de terras raras		X	X	
Preparar as amostras dos vidros dopados com íons de terras raras		X	X	
Caracterização óptica e estrutural das amostras.		X	X	
Análise dos resultados.			X	X
Elaboração de artigo.				X
Elaboração de Relatório.	X	X	X	X
Defesa da Dissertação.				X

9. Referências Bibliográficas

- [1] M. Reza Dousti, W.Q. Santos, C. Jacinto, Optical Sensing Based on Rare-Earth-Doped Tellurite Glasses, in Tellurite Glass Smart Materials pp. 179-20, Springer, (2018).
- [2] D. Jaque, F. Vetrone, Nanoscale 4, 4301–26 (2012).
- [3] H. Berthou, C.K. Jørgensen, Opt. Lett. 15, 1100–1102 (1990).
- [4] K.U. Kumar, W.Q. Santos, W.F. Silva, C. Jacinto, J. Nanosci. Nanotechnol. 13, 6841–5 (2013).
- [5] E. Saïdi, B. Samson, L. Aigouy, S. Volz, P. Löw, C. Bergaud, M. Mortier, E. Sa, B. Samson, L. Aigouy, S. Volz, L. Peter, C. Bergaud, M. Mortier, E. Sardi, B. Samson, L. Aigouy, S. Volz, P. Low, Low, C. Bergaud, M. Mortier, Nanotechnology 20, 115703/1–115703/8 (2009).
- [6] C. Pérez-rodríguez, L.L. Martín, S.F. León-luis, I.R. Martín, Sensors Actuators B. Chem. 195, 324–331 (2014).
- [7] S.F. León-luis, U.R. Rodríguez-mendoza, P. Haro-gonzález, I.R. Martín, V. Lavín, Sensors Actuators B. Chem. 174, 176–186 (2012).
- [8] M. Reza Dousti, Tunable and white light generation in lanthanide doped novel fluorophosphate glasses, in Current Trends on Lanthanide Glasses and Materials, pp. 1-44, Materials Research Forum, (2017).
- [9] T.O. Sales, R.J. Amjad, C. Jacinto, M.R. Dousti, Journal of Luminescence, 205, 282-286 (2019).
- [10] A.R. Molla, A.M. Rodrigues, S.P. Singh, R.F. Lancelotti, E.D. Zanotto, A.C.M. Rodrigues, M. R. Dousti, A.S.S. de Camargo, C.J. Magon, I.D.A. Silva, Journal of the American Ceramic Society, 100, 1963-1975, (2017)