Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de
óxido de nióbio para aplicação em fotônica”**

Felipe Thomaz Aquino

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP
2013

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de
óxido de nióbio para aplicação em fotônica”**

Felipe Thomaz Aquino

Orientadora: Rogéria Rocha Gonçalves

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP
2013

Versão corrigida da Tese de Doutorado (Doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química no dia 12/09/2013. A versão original encontra-se disponível na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP

FICHA CATALOGRÁFICA

Aquino, Felipe Thomaz

Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica. Ribeirão Preto, 2013.

207 p.: il.; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão preto/USP – Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Gonçalves, Rogéria Rocha.

1. Guias de onda.

2. Espectroscopia

3. Lantanídeos

DADOS CURRICULARES

FELIPE THOMAZ AQUINO

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Data de Nascimento: 12/01/1978

1.2. Nacionalidade: Brasileira

1.3. Naturalidade: Araraquara, São Paulo.

1.4. Estado Civil: Casado

1.5. Filiação:

1.5.1. Pai: Joaquim Thomaz Aquino Júnior

1.5.2. Mãe: Maria Christina Pavão

1.6. Profissão: Químico

1.7. Documento de Identidade: 32.699.163-3

1.8. Cadastro de Pessoa Física: 267.960.598-59

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Graduação

Bacharelado em Química Tecnológica, concluído em Janeiro de 2000 no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP.

2.2. Pós-graduação

Mestrado em Química, Área de concentração: Química Analítica, concluído em Março de 2003 no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP.

2. PUBLICAÇÕES

- Aquino, Felipe Thomaz; Ferrari, Jefferson Luis; Ribeiro, Sidney José Lima; Ferrier, Alban; Goldner, Philippe; Gonçalves, Rogéria Rocha. “Broadband NIR emission in novel sol-gel Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass ceramic planar waveguides for photonic applications”. **Optical Materials**, v.35, p.387-396, 2013.

3. PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

1. **Escola “Ana M.G. Massabni” de espectroscopia de Lantanídeos**, 2013
2. **1st Advanced School on Materials for Photonic Applications - Glasses, Optical Fibers and Sol-Gel Materials (SAMPa)**, 2012. “Nanostructured $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ planar and channel waveguides for photonics”.
3. **7^{ème} Rencontre Franco-Espagnole sur la Chimie et la Physique de l'Etat Solide**, 2012. “Micro and nanostructured sol-gel Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ planar and channel waveguides for photonic applications”. Apresentação de Pôster pela orientadora
4. **The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices**, 2012. “Nanostructured $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ planar and channel waveguides for photonics”. Apresentação de Pôster pela orientadora
5. **XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, 2012. “New $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ planar waveguides for photonic applications”.
6. **São Carlos Advanced School on Materials Science & Engineering**, 2012. “ $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ nanostructured materials for photonic applications: Optical and Spectroscopic Properties”
7. **18^o Encontro da SBQ-Regional Interior Paulista**, 2011. “Caracterização estrutural e morfológica de filmes a base de Nb_2O_5 dopados com íons lantanídeos”.
8. **The 16th International Sol-Gel Conference**, 2011 “Erbium-doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass ceramic planar waveguides: optical and spectroscopic properties”. Apresentação na forma oral pela orientadora
9. **34^a Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química**, 2011. “Preparação e caracterização óptica de guias de onda de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Er^{3+} ”
10. **18^o Encontro da SBQ-Regional Interior Paulista**, 2011. “Propriedades estruturais de vitrocerâmicas a base de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopadas com íons lantanídeos”.
11. **III Escola Avançada de Óptica e Fotônica - IFSC OSA Student Chapter**, 2010.
12. **4^a ESCUELA DE SÍNTESIS DE MATERIALES: PROCESOS SOL-GEL**, 2009. Desenvolvimento de Materiais Nanoestruturados a base de Óxido de Níbio para aplicação em Fotônica.

“Com grandes poderes vêm grandes responsabilidades” – Ben Parker (Stan Lee)

“Dedico esse trabalho a minha mãe, Maria Christina que me possibilitou iniciar essa jornada e sempre me incentivou aos estudos, a minha esposa Lillian que esteve ao meu lado todo o tempo e é a mulher que eu escolhi e me escolheu para ter ao meu lado por toda vida e ao meu irmão Alexandre, “sangue do meu sangue” que está comigo no meu coração, mesmo à distância, sempre. Amo vocês!”

Agradecimentos

Em primeiro lugar, sem dúvidas no meu coração agradeço a Deus, Buda, Vishnu, Thor, Destino. Enfim a essa força que nos guia, que nos coloca em nosso caminho, possibilitando realizar o que temos de realizar nesse pedacinho do Universo chamado vida. E foi essa força que me trouxe até aqui. Obrigado!

Agradecimentos especiais ao Edevaldo (in memoriam) que foi muito importante na minha vida e continua no meu coração. Ao meu “primo Jorge” que também me possibilitou iniciar a formação acadêmica que tenho hoje. Ao meu tio Aldo que é e sempre foi uma pessoa muito importante na minha vida. E por último, mas não menos importante, a minha outra família que eu ganhei com minha esposa: Seu Osmar, Dona Filó, meus cunhados Mateus e Carol, tio Wilson, tia Bete e todos os que fizeram parte da minha vida nesses quatro anos, sempre apoiando e torcendo por mim.

A minha orientadora Rogéria, por ter me dado essa grande oportunidade, pela confiança, pelo apoio e pelos ensinamentos, sem mencionar a possibilidade de ter conhecido grandes pesquisadores, grandes mestres e grandes pessoas nessa jornada.

A Universidade de São Paulo e seus funcionários por quatro anos incríveis. A CAPES, CNPQ, FAPESP e INCT-INAMI pelo apoio financeiro. Ao professor Sidney e ao Laboratório de Materiais Fotônicos (LAMF), pela colaboração no trabalho e todas as medidas realizadas. Ao Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris da École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (LCMCP-ENCP-Paristech), ao professor Lauro June Queiroz Maia, ao professor Elia Tfouni e ao professor Sérgio Carlos Zílio pelas medidas obtidas em seus laboratórios.

Ao professor Osvaldo Serra e aos meus grandes amigos e irmãos que tive a oportunidade de fazer nesses quatro anos na República RepHour, que eu espero que ainda tenha muitos anos pela frente. Jefferson, que merece um agradecimento especial não só pela amizade, mas por tudo o que me ensinou profissionalmente e por ter me possibilitado essa oportunidade. Aquele encontro ao acaso quatro anos atrás foi o que iniciou essa fase da minha vida. Obrigado meu velho! E aos outros grandes amigos: Erick, que sempre esteve lá me apoiando, conversando, assistindo seriados comigo; André, uma grande figura, um grande coração, “Frango”, você sempre estará nas minhas lembranças; Emerson, meu irmão, um grande cara, com quem tive e continuo tendo uma grande amizade e carinho. E aos novatos, Fabrício, meu irmão de alma nerd, que juntamente com seu irmão Bruno se tornaram grandes amigos em um curto espaço de tempo e ao Lucas, pelo seu exemplo de esforço e garra que levo comigo. Por fim, ao veterano “Fabão” que sempre esteve presente nesses 4 anos e sempre deixou grandes palavras e grandes lições para todos nós.

A Silvânia e a Karmel, as melhores amigas que um homem pode ter e que mostra que é possível sim a amizade entre um homem e uma mulher de forma pura e carinhosa. Obrigado pelo apoio, pelas palavras, pelas risadas, por tudo, tudo mesmo. Adoro vocês!

Aos amigos do laboratório: Rafa, por sempre poder contar com você. Ana Paula, que foi muito importante nesse trabalho. Obrigado pelas lições e pela amizade. E todos que já passaram ou ainda estão por lá: Dayane, Aninha, Camila (minha primeira IC!), Drielly, Diego, Macuna e aos novatos Wesley (que também se tornou um grande amigo em pouco tempo) e Luiz que vão continuar fazendo coisas muito legais no Materlumen!

Aos amigos do Bloco 5 e outros amigos que sempre estiveram presentes nessa fase da minha vida, com um conselho, uma risada, caronas, apoio, alegria e consolo: Priscila, Dani (sempre presente, outra grande amiga), Wellington, Serrana, DaMãe, Toddy, X, Tiago (Cavallini), PC, e as “meninas do Betão”: Ana Flávia, Anelize, Ana Paula e Tânia. Vocês sempre terão um lugar no meu coração! Obrigado!

Sumário

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
1. INTRODUÇÃO	5
1.1. As telecomunicações e a amplificação óptica.....	6
1.2. O fenômeno de guiamento de luz	9
1.3. Lantanídeos ou terras raras	13
1.4. Matrizes dopadas com íons lantanídeos para amplificação óptica	23
1.5. Propriedades do óxido de nióbio (Nb_2O_5)	30
1.6. O processo sol-gel e técnica dip-coating	35
2. OBJETIVOS.....	39
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.1. Preparação dos materiais $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos	42
3.1.1. Preparação dos sóis $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$	42
3.1.2. Preparação dos guias de onda e filmes $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos	43
3.1.3. Preparação dos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos	43
3.2. Difração de raios X (DRX).....	44
3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR).....	44
3.4. Espectroscopia Raman	44
3.5. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)	45
3.6. Espectroscopia de Fotoluminescência	45
3.6.1. Espectroscopia de fotoluminescência na região do Infravermelho próximo	45
3.6.2. Espectroscopia de fotoluminescência dos nanocompósitos dopados com íons Eu^{3+}	46

3.6.3. Espectroscopia de fotoluminescência na região do visível (Conversão Ascendente).....	46
3.7. Caracterização óptica dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos (M-Line).....	47
3.8. Reflectância difusa.....	47
3.9. Inscrição dos canais nos guias de onda planares	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1. Nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+}	49
4.1.1. Propriedades estruturais: DRX e MET-AR	49
4.1.2. Propriedades estruturais: Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) e Espectroscopia Raman	56
4.1.3. Espectroscopia de fotoluminescência na região do Infravermelho próximo	65
4.2. Nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% de íons Eu^{3+}	74
4.3. Nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+}	87
4.3.1. Propriedades estruturais: Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IVTF) e Difração de Raios X (DRX).....	88
4.3.2. Espectroscopia de fotoluminescência na região do Infravermelho próximo	93
4.3.3. Espectroscopia de fotoluminescência na região do visível (conversão ascendente).....	101
4.4. Guias de onda planares dopados com 0,3% de íons Er^{3+}	110
4.4.1. Caracterização óptica.....	110
4.4.2. Caracterização espectroscópica	124
4.5. Guias de onda planares co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+}	138
4.5.1. Caracterização óptica - M-line	138
4.5.2. Espectroscopia de fotoluminescência na região do infravermelho próximo	141

4.5.3. Espectroscopia de fotoluminescência na região do visível (Conversão ascendente).....	147
4.5.4. Guias de onda canais	152
4.6. Materiais nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com íons Tm^{3+} e íons Yb^{3+}	153
4.6.1. Espectroscopia de fotoluminescência na região do Infravermelho próximo	154
4.6.2. Espectroscopia de fotoluminescência na região do visível (Conversão Ascendente).....	160
4.6.3. Guias de onda canais	167
CONCLUSÕES	168
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171

Índice de Figuras

Figura 1. Níveis de energia dos íons Er^{3+} e mecanismos de emissão na região do Infravermelho próximo (1,5 μm).....	7
Figura 2. Esquema da emissão estimulada ou induzida para o sistema de três níveis dos íons Er^{3+}	8
Figura 3. Esquema de um amplificador óptico planar integrado com um divisor de sinal (SPL), e multiplexadores e demultiplexadores (WDM) para acoplar e desacoplar os feixes do sinal e bombeio. Fonte: (POLMAN, 1997).....	8
Figura 4. Esquema do fenômeno de reflexão interna total em um guia de onda planar. Adaptada de Gonçalves (GONÇALVES, 2001).	10
Figura 5. Modos de guiamento da luz: (A) Modo de radiação, (B) Modo do substrato, (C) Modo guiado. Adaptada de Gonçalves (GONÇALVES, 2001).....	10
Figura 6. Representações do Hamiltoniano do campo central e as diversas energias envolvidas em suas perturbações. Adaptada de (MALTA e CARLOS, 2003).	15
Figura 7. Mecanismos de transferência de energia entre dois íons. (A) transferência radiativa, (B) transferência não radiativa, (C) transferência assistida por multifônons e (D) relaxação cruzada. Adaptada de (AUZEL, 2004).	16
Figura 8. Níveis de energia dos íons Er^{3+} e processos de emissão na região do infravermelho próximo e emissões no visível decorrentes de processos de conversão ascendente de energia.	18
Figura 9. Níveis de energia dos íons Er^{3+} e íons Yb^{3+} e intensificação de das emissões na região do infravermelho próximo e no visível decorrentes de processos de conversão ascendente, evidenciando a transferência de energia entre os íons Er^{3+} e os íons Yb^{3+} . 19	
Figura 10. Diagrama de níveis de energia dos íons Eu^{3+} . Fonte: Pereira (PEREIRA, 2012).....	20
Figura 11. Diagrama do uso das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J=0-4$) referentes a luminescência dos íons Eu^{3+} como estimativa dos sítios de simetria dos mesmos. Fonte: Pereira (PEREIRA, 2012), adaptado de Tanner (TANNER, 2011).	21
Figura 12. Níveis de energia dos íons Tm^{3+} e íons Yb^{3+} e processos de emissão na região do infravermelho próximo e no visível: (A) Excitação em 800 nm para materiais dopados somente com íons Tm^{3+} , (B) Excitação em 980 nm para materiais co-dopados com íons Tm^{3+} e Yb^{3+}	23

Figura 13. Curva de atenuação versus comprimento de onda mostrando as diferentes bandas da terceira janela de telecomunicações, bem como os diferentes íons terras raras e matrizes e as regiões de abrangência características dos mesmos. Adaptada de Prakash <i>et al.</i> (G.V.PRAKASH, 2011).	24
Figura 14. Representações das principais fases cristalinas de Nb ₂ O ₅ : (A) Fase T, (B) Fase H. Fontes: Representação preta e branca, (IKEYA e SENNA, 1988). Representação colorida, Adaptada da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).....	32
Figura 15. Representação de algumas rotas do processo sol gel. Adaptada de Brinker (BRINKER, 1990).....	36
Figura 16. Etapas do processo de dip coating: (a) imersão, (b) início, (c) deposição e secagem, (d) secagem, (e) evaporação, (f) contínuo. Adaptada de Brinker (BRINKER, 1990).....	38
Figura 17. Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos de (100-x)SiO ₂ -xNb ₂ O ₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er ³⁺ em diferentes proporções de Si/Nb tratados termicamente a: (A) 900°C, (B) 1000°C e (C) 1100°C.....	51
Figura 18. Imagens de MET-AR dos nanocompósitos (1-x)SiO ₂ -xNb ₂ O ₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er ³⁺ : (A) 90Si-10Nb tratada termicamente a 900°C, (B) 70Si-30Nb tratada termicamente 900°C, (C) 70Si-30Nb tratada termicamente a 1000°C, (D) 70Si-30Nb tratada termicamente a 1100°C, (E) 50Si-50Nb tratada termicamente 900°C, (F) 50Si-50Nb tratada termicamente 1000°C, e (G) 50Si-50Nb tratada termicamente 1100°C por 10 horas. Detalhe: difração de elétrons mostrando a cristalização dos nanocompósitos.	55
Figura 19. Espectros Raman dos nanocompósitos de (1-x)SiO ₂ -xNb ₂ O ₅ dopados com 0,3% em mol de íons Eu ³⁺ em diferentes proporções de Si/Nb tratados termicamente a: (A) 900°C, (B) 1000°C e (C) 1100°C.	59
Figura 20. Espectros IVTF dos nanocompósitos de (1-x)SiO ₂ -xNb ₂ O ₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er ³⁺ : (A) 90Si-10Nb tratado termicamente em diferentes temperaturas; 90Si-10Nb, 70Si-30Nb, 50Si-50Nb tratados termicamente a: (B) 900°C, (C) 1000°C e (D) 1100°C	62
Figura 21. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 90SiO ₂ -10Nb ₂ O ₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er ³⁺ tratados termicamente em diferentes temperaturas sob excitação em 980 nm, evidenciando a emissão relativa à transição ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2} dos íons Er ³⁺	68
Figura 22. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 80SiO ₂ -20Nb ₂ O ₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er ³⁺ tratados termicamente em diferentes temperaturas sob excitação em 980 nm, evidenciando a emissão relativa à transição ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2} dos íons Er ³⁺	68

Figura 23. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 70SiO ₂ -30Nb ₂ O ₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er ³⁺ tratados termicamente em diferentes temperaturas sob excitação em 980 nm, evidenciando a emissão relativa à transição ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2} dos íons Er ³⁺	69
Figura 24. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 60SiO ₂ -40Nb ₂ O ₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er ³⁺ tratados termicamente em diferentes temperaturas sob excitação em 980 nm, evidenciando a emissão relativa à transição ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2} dos íons Er ³⁺	69
Figura 25. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 50SiO ₂ -50Nb ₂ O ₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er ³⁺ tratados termicamente em diferentes temperaturas sob excitação em 980 nm, evidenciando a emissão relativa à transição ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2} dos íons Er ³⁺	70
Figura 26. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado ⁴ I _{13/2} dos íons Er ³⁺ sob excitação em 980 nm para os nanocompósitos (100-x)SiO ₂ -xNb ₂ O ₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er ³⁺ em diferentes proporções de Si/Nb e diferentes temperaturas de tratamento térmico.	73
Figura 27. Espectros de excitação com emissão fixada em diferentes comprimentos de onda obtidos à temperatura ambiente do nanocompósito 70Si-30Nb tratado termicamente a 900°C.	76
Figura 28. Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos (100-x)SiO ₂ -xNb ₂ O ₅ em diferentes proporções em mol (%) de Si/Nb tratados termicamente a 900°C, com emissão fixada em 612 nm.....	76
Figura 29. Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente do nanocompósito 70Si-30Nb tratado termicamente a 900°C fixando a excitação em diferentes comprimentos de onda.....	77
Figura 30. Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 70Si-30Nb dopado com 0,3% em mol de íons Eu ³⁺ tratados em diferentes temperaturas com excitação fixada em 394 nm	78
Figura 31. Espectros de emissão obtidos a temperatura ambiente dos nanocompósitos (100-x)SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ em diferentes proporções em mol de Si/Nb tratados termicamente a 900°C com excitação fixada em 394 nm.	79
Figura 32. Espectros de emissão obtidos a temperatura ambiente dos nanocompósitos (100-x)SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ em diferentes proporções em mol de Si/Nb tratados termicamente a 1000°C com excitação fixada em 394 nm.	80
Figura 33. Espectros de emissão obtidos a temperatura ambiente dos nanocompósitos (100-x)SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ em diferentes proporções em mol de Si/Nb tratados termicamente a 1100°C com excitação fixada em 394 nm	80

Figura 34. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado 5D_0 dos íons Eu^{3+} para os nanocompósitos $(100-x)SiO_2-xNb_2O_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} : (A) 90Si-10Nb, (B) 70Si-30Nb, (C) 50Si-50Nb tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C. 82

Figura 35. Comparação dos espectros de emissão de trabalhos utilizando matrizes dopadas com Eu^{3+} : (A) $NaNbO_3$ dopados com íons Eu^{3+} tratados termicamente a 600 e 900°C. Detalhes: ampliação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Fonte: Pin, S. *et al.*(2012); (B) Nb_2O_5 dopado com íons Eu^{3+} obtido pelo método Pechini tratado termicamente a 600°C. Detalhe: ampliação da $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Fonte: Falcomer, D. *et al.* (2007) (C) Nb_2O_5 dopado com íons Eu^{3+} obtido pela método sol-gel tratado em diferentes temperaturas. Fonte: Pereira, R.R. (2012), (D) Vidros de SiO_2 tratados termicamente a 150°C em diversos tempos. Fonte: Yi, W. *et al.* (2006)..... 85

Figura 36. Representação da estrutura de $NaNbO_3$. Fonte: Herman e Wiley (2009).... 86

Figura 37. Espectros IVTF dos nanocompósitos de $(1-x)SiO_2-xNb_2O_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} : (A) 90Si-10Nb tratado termicamente em diferentes temperaturas; (B) 90Si-10Nb, 70Si-30Nb, 50Si-50Nb tratados termicamente a 900°C..... 89

Figura 38. Difractogramas de raios X dos nanocompósitos de $(1-x)SiO_2-xNb_2O_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb tratados termicamente a: (A) 900°C, (B) 1000°C e (C) 1100°C. 92

Figura 39. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)SiO_2-xNb_2O_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções Si/Nb sob excitação em 980 nm tratados termicamente a 900°C, evidenciando a emissão relativa à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} 96

Figura 40. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)SiO_2-xNb_2O_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções Si/Nb sob excitação em 980 nm tratados termicamente a 1000°C, evidenciando a emissão relativa à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} 96

Figura 41. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)SiO_2-xNb_2O_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções Si/Nb sob excitação em 980 nm tratados termicamente a 1100°C, evidenciando a emissão relativa à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} 97

Figura 42. Comparação entre os espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 70Si-30Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} , evidenciando a intensificação da emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} .	97
Figura 43. Mecanismo de transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} para emissão no Infravermelho próximo mostrando os níveis de energia envolvidos.	98
Figura 44. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} para os nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb e diferentes temperaturas de tratamento térmico sob excitação em 980 nm.	100
Figura 45. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 80Si-20Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C, sob excitação em 980 nm.	103
Figura 46. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C sob excitação em 980 nm.	103
Figura 47. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 60Si-40Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C sob excitação em 980 nm.	104
Figura 48. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 50Si-50Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C sob excitação em 980 nm.	104
Figura 49. (A) Espectros de fotoluminescência na região do visível obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} na proporção 70Si-30Nb tratados termicamente a 900°C sob excitação em 980 nm variando-se a potência de 35 a 170 mW. Gráficos log-log da intensidade de luminescência em 545 e 670 nm em função da potência de excitação, dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} tratados termicamente a 900°C: (B) 80Si-20Nb, (C) 70Si-30Nb, (D) 60Si-40Nb, (E) 50Si-50Nb.	107

Figura 50. Mecanismos de conversão ascendente mostrando as transições dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} envolvidas: (A) ESA; (B) ETU.....	109
Figura 51. Mecanismo de conversão ascendente alternativo envolvendo a absorção de 3 fótons e emissão de 2 fótons mostrando as transições dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} envolvidas.	109
Figura 52. Índices de refração medidos e calculados dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+}	113
Figura 53. Curva de dispersão Cauchy para os guias de onda planares $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} , em diferentes proporções de Si/Nb para os modos TE (A) e TM (B).....	115
Figura 54. Perfis dos índices de refração dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções de Si/Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em 632,8 nm. Os índices de refração efetivos para os modos TE (●) e TM (○) também são apresentados.....	117
Figura 55. Perfis do campo elétrico ao quadrado para o modo TE_0 nos comprimentos de onda de 532; 632,8 e 1538 nm para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb.....	118
Figura 56. Perfis do campo elétrico ao quadrado para o modo TM_0 nos comprimentos de onda de 532; 632,8 e 1538 nm para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb.	119
Figura 57. Perfis do campo elétrico ao quadrado para o modo TE_0 nos comprimentos de onda de 532; 632,8 e 1538 nm para os guias de onda 90Si-10Nb dopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+}	121
Figura 58. Espectros de reflectância difusa dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb.....	123
Figura 59. Valores de band-gap dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb calculados pela equação de Kubelka–Munk e método de Tauc.....	123
Figura 60. Espectros vibracionais de transmissão na região do infravermelho próximo entre (A) 4000 e 1500 cm^{-1} e (B) 1500 a 200 cm^{-1} dos filmes $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções Si/Nb depositados sobre substrato de Si(100).	126
Figura 61. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ em várias proporções Si/Nb mostrando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , sob excitação em 980 nm.	129

Figura 62. Estudo de densificação dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções Si/Nb através da relação índice refração vs tempo de tratamento térmico a 900°C no comprimentos de onda de 532 nm e 632,8 nm.	133
Figura 63. Comparação dos difratogramas dos guias de onda 70Si-30Nb e 50Si-50Nb após o processo de densificação, nanocompósito 50Si-50Nb tratado termicamente a 900°C por 10h e Nb_2O_5 tratado termicamente a 600°C por 8 h. Todos os materiais foram dopados com 0,3% mol de íons Er^{3+}	135
Figura 64. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ densificados em várias proporções Si/Nb evidenciando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , sob excitação em 980 nm.	136
Figura 65. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} sob excitação em 980 nm para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb e tratados termicamente a 900°C	137
Figura 66. (A) Perfis dos índices de refração do guia de onda 70Si-30Nb dopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em 632,8 nm. Os índices de refração efetivos para os modos TE (●) e TM (○) também são apresentados (B) Perfis do campo elétrico ao quadrado para o modo TE_0 nos comprimentos de onda de 632,8 e 1538 nm para o guia de onda 70Si-30Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+}	140
Figura 67. Espectros de emissão na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ sem tratamento térmico posterior à deposição em diferentes proporções Si/Nb, sob excitação em 980 nm evidenciando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+}	142
Figura 68. Espectros de emissão na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ após um longo tempo de tratamento térmico em diferentes proporções Si/Nb evidenciando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , sob excitação em 980 nm.	142
Figura 69. Comparação entre os espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda 70Si-30Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+}	145
Figura 70. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} sob excitação em 980 nm para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb e tratados termicamente a 900°C	146

Figura 71. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb sob excitação em 980 nm: (A) 80Si-20Nb, (B) 70Si-30Nb, (C) 60Si-40Nb e (D) 50Si-50Nb tratados termicamente a 900°C.	148
Figura 72. Gráficos log-log da intensidade de luminescência em 545 e 670 nm em função da potência de excitação, dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a 900°C: (A) 80Si-20Nb, (B) 70Si-30Nb, (C) 60Si-40Nb, (D) 50Si-50Nb.....	149
Figura 73. Diagramas CIE de cromaticidade e coordenadas x, y dos guias de onda planares (A) 80Si-20Nb, (B) 70Si-30Nb, (C) 60Si-40Nb e (D) 50Si-50Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% mols de íons Yb^{3+}	151
Figura 74. Imagens dos canais inscritos no guia de onda planar guia de onda 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} e ampliação da imagem em 50x dos canais.....	152
Figura 75. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 70Si-30Nb sob excitação em 980 nm, co-dopados com (A) 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} com (B) 0,5% em mol de íons Tm^{3+} e 2,0% em mol de íons Yb^{3+} , evidenciando a emissão relativa à transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ dos íons Tm^{3+}	155
Figura 76. Diagrama parcial de níveis de energia de íons Tm^{3+} e íons Yb^{3+} , apresentando o mecanismo de transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Tm^{3+} para emissão no Infravermelho próximo mostrando os níveis de energia envolvidos.....	156
Figura 77. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^3\text{F}_4$ dos íons Tm^{3+} sob excitação em 980 nm para os nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com (A) 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} e (B) 0,5% em mol de íons Tm^{3+} e 2,0% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes temperaturas de tratamento térmico	159
Figura 78. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrente do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente sob diferentes potências de excitação em 980 nm dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a: (A) 900°C 80Si-20Nb, (B) 1000°C e (C) 1100°C. (D) Comparação da intensidade das emissões das diferentes proporções de Tm^{3+} e Yb^{3+}	161
Figura 79. Mecanismos de conversão ascendente mostrando as transições de Tm^{3+} e Yb^{3+} envolvidas.	162

Figura 80. Gráficos log-log da intensidade de luminescência em 475 e 785 nm em função da potência de excitação, dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a: (A) 900°C 80Si-20Nb, (B) 1000°C e (C) 1100°C..... 163

Figura 81. (A) Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrente do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente utilizando diferentes potências de excitação em 980 nm do guia de onda 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} (B) Gráficos log-log da intensidade de luminescência a 475 e 785 nm em função da potência de excitação, dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} 166

Figura 82. Imagens dos canais inscritos no guia de onda guia de onda planar 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} e ampliação da imagem em 50x dos canais. 167

Índice de Tabelas

Tabela 1. Tamanho médio de cristalitos dos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções Si/Nb e tratamentos térmicos	53
Tabela 2. Valores de largura de banda à meia altura (FWHM) e tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções Si/Nb e temperaturas de tratamento térmico.	71
Tabela 3. Valores da razão das intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ para as diferentes amostras dopadas com íons Eu^{3+}	77
Tabela 4. Tempos de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$ dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} em diferentes proporções Si/Nb e temperaturas de tratamento térmico	83
Tabela 5. Valores de largura de banda à meia altura (FWHM) e tempos de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos nanocompósitos $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C.....	98
Tabela 6. Número de fótons (n) calculados pela lei de potência IaP^n dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} nas diferentes proporções de Si/Nb e diferentes temperaturas de tratamento térmico.	108
Tabela 7. Parâmetros ópticos medidos a 532, 632,8 e 1538 nm (modos TE e TM) dos guias de onda planares de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} recém-preparados.....	111
Tabela 8. Constantes da lei de dispersão Cauchy os guias de onda planares $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções de Si/Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+}	116
Tabela 9. Coeficientes de confinamento de luz calculados para o modo TE_0 dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb nos comprimentos de onda de 532, 632,8 e 1538 nm.....	120
Tabela 10. Valores de energia de band-gap para dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb calculados pela equação de Kubelka–Munk e método de Tauc.	124
Tabela 11. Valores de larguras de banda à meia altura (FWHM) e tempos de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em várias proporções Si/Nb	131

Tabela 12. Parâmetros ópticos medidos em 632,8 e 1538 nm (modos TE e TM) dos guias de onda planares de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} recém-preparados.	139
Tabela 13. Coeficientes de confinamento de luz calculados para o modo TE_0 para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb nos comprimentos de onda de 632,8 e 1538 nm.	141
Tabela 14. Valores de larguras de banda a meia altura (FWHM) e tempos de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em várias proporções Si/Nb.	144
Tabela 15. Valores estimados de larguras de banda à meia altura (FWHM) e tempos de vida do estado excitado $^3\text{F}_4$ dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com diferentes proporções em mol (%) de íons Tm^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente em diferentes temperaturas.	157
Tabela 16. Número de fótons (n) calculados pela lei de potência $I\alpha P^n$ dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com diferentes proporções em mol (%) de íons Tm^{3+} e Yb^{3+} em diferentes temperaturas de tratamento térmico.	162

RESUMO

No presente trabalho foram realizadas a síntese e caracterizações estruturais, ópticas e espectroscópicas de materiais nanocompósitos na forma de guias de onda planares e pós de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos pelo método sol-gel, para aplicação em Fotônica. Foi observada separação de fase controlada e cristalização, com distribuição e tamanho de partículas, bem como a fase cristalina de Nb_2O_5 formada, dependentes da composição (%Nb) e temperatura de tratamento térmico. Caracterizações estruturais revelaram a formação de duas fases cristalinas de Nb_2O_5 , ortorrômbica (fase T) e monoclinica (fase M), com distribuição de tamanhos de nanopartículas da ordem de 7 a 30 nm. Essas duas fases cristalinas apresentaram-se na forma de nanocristais dispersos em uma matriz amorfa, formando sistemas nanocompósitos transparentes. A formação dessas diferentes fases cristalinas influenciou diretamente nas propriedades luminescentes dos materiais que apresentaram uma intensa emissão na região do Infravermelho próximo (com máximo de emissão em 1530 nm) sob excitação em 980 nm, com valores de largura de banda variando de 48 a 84 nm. A dependência dos espectros de emissão (largura inhomogênea e componentes Stark), valores de largura de banda e tempos de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ em relação às diferentes fases cristalinas de Nb_2O_5 formadas, permitiram a conclusão de que os íons Er^{3+} estão ocupando preferencialmente ambientes de baixa energia de fônon à base de Nb_2O_5 . Estudos espectroscópicos dos nanocompósitos dopados com íons Eu^{3+} possibilitaram maiores evidências da ocupação dos íons lantanídeos em diferentes sítios de simetria no Nb_2O_5 . A co-dopagem dos nanocompósitos com íons Er^{3+} e Yb^{3+} permitiu uma intensificação na emissão na região do Infravermelho próximo, correspondente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, decorrente da maior seção de choque dos íons Yb^{3+} em 980 nm e um processo eficiente de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e os íons Er^{3+} distribuídos nas matrizes estudadas. Essa transferência de energia eficiente intensificou também as emissões tanto na região do verde como do vermelho, decorrente de processos de conversão ascendente. Um estudo detalhado da dinâmica do processo de conversão ascendente foi realizado para os pós e guias de onda. No presente trabalho também foram obtidos guias de onda planares $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Er^{3+} e co-dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} , com excelentes propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e espectroscópicas para aplicação como amplificadores ópticos, tais como, superfícies livres de trinca, distribuição uniforme dos valores de índice de refração através da superfície e em função da profundidade, baixa rugosidade, alta porcentagem de confinamento da luz, uma excelente transparência das matrizes no visível e infravermelho próximo, bem como emissão em região usada para transmissão de sinal óptico em telecomunicações. Os guias de onda apresentaram intensas emissões tanto na região do Infravermelho próximo quanto no visível, decorrente de processos de conversão ascendente, apresentando ainda uma interessante variação das cores verde e vermelha, dependendo-se da potência de excitação utilizada e da proporção em mol (%) de Nb adicionada. Após a constatação dos excelentes resultados obtidos nos guias dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} , foram preparados nanocompósitos co-dopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} na forma de pós e guias de onda

planares, que apresentaram uma largura de banda de 120 nm na região do infravermelho próximo (com máximo de emissão em 1650 nm) e emissões na região do azul (475 nm) e no infravermelho (785 nm), decorrentes de processos de conversão ascendente. Por fim, foi realizada inscrição bem sucedida de canais nos guias de onda planares utilizando um laser de Ti:safira de femtosegundos.

Em suma, os materiais nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentam um grande potencial de aplicação, especialmente em fotônica como amplificadores ópticos (EDWA) em telecomunicações, em circuitos fotônicos, lasers na região do visível (explorando conversão ascendente de energia), marcadores ópticos, dependendo fundamentalmente dos íons lantanídeos utilizados na dopagem. No caso específico de amplificadores ópticos para telecomunicações, pôde-se concluir que as propriedades mais adequadas foram observadas nos materiais nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ guias de onda planares contendo as proporções 80Si-20Nb e 70Si-30Nb tratados termicamente a 900°C co-dopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Palavras-chave: Guias de onda planares, nanocompósitos, banda larga, espectroscopia, lantanídeos, óxido de nióbio.

ABSTRACT

In the present work are reported the synthesis and structural, optical and spectroscopic characterizations of lanthanide doped $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ nanocomposites materials as planar waveguides and powders prepared by the sol gel method for photonic applications. The controlled phase separation and crystallization observed, as well as the particle size and distribution depended on the composition (%Nb) and the annealing temperature. The structural characterization revealed the formation of two Nb_2O_5 crystalline phases, orthorhombic (T-phase) and monoclinic (M-phase), with nanoparticle size distribution from 7 to 30 nm. The two crystalline phases were observed as nanocrystals dispersed in an amorphous matrix, constituting transparent nanocomposite systems. The formation of the different crystalline phases affected directly the material's luminescent properties which showed an intense near infrared emission (with maximum peak at 1530 nm) under 980 nm excitation, with bandwidth values from 48 to 84 nm. The dependence of emission spectra (inhomogeneous broadening and Stark components), the bandwidth values and the $^4\text{I}_{13/2}$ excited state lifetime's dependence upon the different Nb_2O_5 crystalline phases formation, led to the Er^{3+} ions preferential occupation on low phonon energy, Nb_2O_5 -rich environment. Spectroscopic studies with Eu^{3+} -doped nanocomposites provided additional evidences of the lanthanide occupation of different symmetry sites on the Nb_2O_5 -rich environment. The nanocomposites co-doping with Er^{3+} and Yb^{3+} ions allowed intensification on the near infrared emission, corresponding to the $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition, which resulted from the higher cross section of Yb^{3+} ions at 980 nm and an efficient energy transfer process between the Yb^{3+} ions and the Er^{3+} ions. This efficient energy transfer process also intensified the emissions both in green and red range, deriving from upconversion processes. A detailed study on the upconversion processes was made for nanocomposites and waveguides. In the present work, Er^{3+} -doped and Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped planar waveguides $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ with excellent optical, morphological and spectroscopic properties were also obtained, such as, crack free surfaces, a uniform refractive index profile across the surface and the thickness, low rugosity, high light confinement, low optical losses, and an excellent infrared and visible range matrix transparency, as well as emission used on optical telecommunication transmission. The waveguides showed emission both on near infrared and visible range, resulting from upconversion processes, showing an interesting color tuning phenomena in the green and red ranges, dependent on the excitation power and Nb content (mol%). After the excellent results verified with Er^{3+} and Yb^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} co-doped nanocomposites and planar waveguides were prepared, which showed a bandwidth of 120 nm in the infrared range (with maximum peak at 1650 nm) and blue (475 nm) and near infrared (785 nm) emissions deriving from upconversion processes. Finally, channel writing using a femtosecond Ti:sapphire laser was successfully performed on the planar waveguides.

Therefore, the $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ nanocomposite materials have shown great potential application, especially in photonic, such as, optical amplifiers (EDWA),

photonic circuits, visible range lasers (exploring upconversion processes), and optical markers, depending on the lanthanide doping. In the specific case of optical amplifiers for telecommunication application, it could be concluded that the most adequate properties were observed on the ions $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ nanocomposites at 80Si-20Nb and 70Si-30Nb ratios, annealed at 900°C.

Keywords: Planar waveguides, nanocomposites, broadband, spectroscopy, lanthanides, niobium oxide.

1. INTRODUÇÃO

1.1. As telecomunicações e a amplificação óptica

A crescente demanda por redes mais rápidas de telecomunicações é um dos grandes desafios tecnológicos desse milênio. Essa revolução tecnológica teve início no desenvolvimento de fibras de sílica monomodais com baixas perdas nos anos 70. Porém ainda persistiam algumas questões importantes como a atenuação do sinal ao longo do caminho óptico. Para lidar com essa questão eram introduzidos regeneradores eletrônicos ao longo da rede. Esses regeneradores consistiam de um fotodetector para detecção da luz vindoura atenuada, amplificadores eletrônicos, circuito com temporizador para manter a sincronia dos sinais e um laser para lançar o sinal para a próxima etapa da rede. Assim havia uma limitação nesse sistema pela velocidade dos componentes eletrônicos (BECKER, 1997). A introdução de fibras ópticas amplificadoras dopadas com íons lantanídeos foi o próximo passo na evolução tecnológica em que o sinal não é detectado para ser regenerado, sendo opticamente amplificado em muitas ordens de magnitude conforme atravessa o amplificador, sendo limitado apenas pela largura da banda, cuja definição será retomada a seguir. Em 1964, Koester e Snitzer (KOESTER e SNITZER, 1964) foram os pioneiros a demonstrar o uso de uma fibra amplificadora dopada com íons Nd^{3+} a $1,06 \mu\text{m}$, de comprimento de 1 m enrolada ao redor de um tubo de flash para excitação dos íons lantanídeos. Snitzer também foi o primeiro a demonstrar um sistema laser em um vidro de SiO_2 dopado com íons Er^{3+} (SNITZER e WOODCOCK, 1965). Mais tarde em 1987, o uso de fibras ópticas amplificadoras dopadas com íons Er^{3+} (Erbium-doped Fiber Amplifiers – EDFAs) foi demonstrado pela primeira vez na Universidade de Southampton e nos laboratórios da AT&T Bell (DESURVIRE *et al.*, 1987; MEARS *et al.*, 1987). A chave do sucesso dessas fibras, que ainda são utilizadas atualmente, está na transição em $1,5 \mu\text{m}$ dos íons Er^{3+} , que sob bombeio de um laser de diodo em 980 nm, são excitados ao estado $^4\text{I}_{11/2}$, de onde decaem não radiativamente ao estado $^4\text{I}_{13/2}$ para então emitir fótons no comprimento de onda citado, decorrente da transição do $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, como pode ser visto na Figura 1. Esse comprimento de onda se encontra exatamente na banda C da chamada terceira janela de telecomunicações que é utilizada na transmissão de informações hoje. A terceira janela de telecomunicações é subdividida nas bandas S (short-band) (1460-1530 nm), C (center-band) (1530-1565 nm) e L (long-band) (1565-1625 nm). De acordo com a FOA (Fiber Optics Association) pode-se ainda citar a região de $1,3 \mu\text{m}$ dividida entre as bandas O e E que deixaram de ser usadas pela alta

atenuação da SiO₂ que será discutida na seção 1.3., e a banda U que seria referente a ampliação da terceira janela na faixa de comprimentos de onda de 1625-1675 nm.

Figura 1. Níveis de energia dos íons Er³⁺ e mecanismos de emissão na região do Infravermelho próximo (1,5 μm).

O princípio da amplificação óptica é o da emissão estimulada ou induzida, cujo esquema pode ser visto na Figura 2 para um sistema de três níveis, como o de íons Er³⁺, utilizado nas EDFAs. Inicialmente os íons Er³⁺ no estado fundamental absorvem fótons provenientes de um bombeio, como um laser de diodo, ocorrendo a excitação para o estado ⁴I_{11/2}. A condição para obter amplificação é que ocorra inversão de população de mais da metade da população (BECKER, 1997). A partir do estado ⁴I_{11/2}, ocorre decaimento não radiativo dos elétrons ao estado metaestável ⁴I_{13/2}. A seguir, os fótons provenientes do sinal de transmissão atenuado, induzem a emissão em 1,5 μm, originando fótons em fase, levando a amplificação do sinal de transmissão. A inclusão dessas fibras amplificadoras a cada 45 km demonstrou-se bem sucedida para atenuação do sinal em uma rede de comprimento de 6300 km, com taxas de transmissão de 100 Gbits/s (POLMAN, 1997).

Figura 2. Esquema da emissão estimulada ou induzida para o sistema de três níveis dos íons Er^{3+} .

O próximo passo nesse breve histórico da evolução tecnológica na amplificação óptica são os circuitos fotônicos. A vantagem do uso de circuitos fotônicos, como o exemplo da Figura 3, obtido por Polman (POLMAN, 1997), está na possibilidade de agregar divisores, multiplexadores e outros componentes ópticos, que quando utiliza-se a fibra teriam que ser incluídos ao longo da rede. Além disso, os circuitos fotônicos apresentam tamanho reduzido em relação às fibras. Na Figura 3 podem-se notar os diversos componentes do circuito fotônico obtido por Polman. Temos um divisor 1x4 (SPL), combinado com a região amplificadora dopada com íons Er^{3+} (AMP) que compensa a perda de intensidade após a divisão. A fim de se obter uma maior região de amplificação na área diminuta do dispositivo (da ordem de mm^2), essa região é inscrita em canais na forma de espiral. Finalmente multiplexadores e demultiplexadores por divisão de comprimento de onda (WDM) são utilizados para acoplar e desacoplar os feixes do sinal e do bombeio.

Figura 3. Esquema de um amplificador óptico planar integrado com um divisor de sinal (SPL), e multiplexadores e demultiplexadores (WDM) para acoplar e desacoplar os feixes do sinal e bombeio. Fonte: (POLMAN, 1997).

A base para os circuitos fotônicos são os guias de onda planares. Um guia de onda planar consiste de um filme de um material dielétrico depositado sobre um substrato de tal forma que o índice de refração do filme seja maior que os índices de refração do substrato e do superstrato, que pode ser outro filme ou o próprio ar. Sob determinados ângulos de incidência da radiação eletromagnética pode ocorrer o fenômeno de reflexão interna total da luz, originando os modos de guiamento da luz no interior do filme. Esses modos eletromagnéticos podem se propagar no modo TE (transversal elétrica) ou modo TM (transversal magnética) e uma parte pode se propagar no exterior do guia de onda na forma de ondas evanescentes. A seguir alguns princípios físicos nortearão melhor o fenômeno de guiamento de luz.

1.2. O fenômeno de guiamento de luz

Vamos considerar a incidência de luz partindo de um meio com maior índice de refração (filme) para um meio com menor índice de refração (ar) como ilustrado na Figura 4 extraída de Ferrari (FERRARI, 2010). A medida que o ângulo de incidência aumenta temos uma situação limite em que observa-se não mais a refração da luz mas o fenômeno de reflexão no interior do meio com maior índice de refração, a chamada reflexão interna total. Pode-se calcular esse ângulo limite utilizando-se a lei de Snell e o ângulo do raio refratado igual a 90°. Assim temos:

$$\eta_1 \cdot \text{sen}\theta_1 = \eta_2 \cdot \text{sen}\theta_2$$

$$\eta_1 \cdot \text{sen}\theta_1 = \eta_2 \cdot \text{sen}90^\circ$$

$$\text{sen}\theta_1 = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (\text{Equação 1})$$

É importante ressaltar que observando a Equação 1 e Figura 4 pode-se notar que a reflexão interna total não acontece quando a luz provém do meio com menor índice de refração. Assim a primeira condição para a obtenção de um guia de onda planar é a deposição de um filme com um índice de refração maior que o do substrato e que o superstrato (ar).

Quanto aos diferentes modos que a luz pode se propagar em um guia temos três possibilidades em que: (a) a luz atravessa o sistema (modo de radiação), (b) propaga-se no substrato (modo do substrato) ou (c) propaga-se no interior de um filme. Essas três possibilidades são ilustradas na Figura 5 adaptada de Gonçalves (GONÇALVES, 2001)

considerando as seguintes relações entre os índices de refração: $\eta_s < \eta_f$ e $\eta_{ar} < \eta_f$, onde s=substrato, f=filme, ar=superstrato (ar).

Figura 4. Esquema do fenômeno de reflexão interna total em um guia de onda planar. Adaptada de Gonçalves (GONÇALVES, 2001).

O modo de radiação (Figura 5A) ocorre quando $\theta_f < \theta_s$ e $\theta_f < \theta_{ar}$, onde a luz incidente do substrato é refratada seguindo a lei de Snell e atravessa as duas interfaces filme-substrato e filme-ar sem haver confinamento no filme. No modo do substrato (Figura 5B) observa-se a luz sendo refratada na interface substrato-filme devido a $\theta_s < \theta_f$, mas na interface filme-ar ocorre a reflexão total da luz devido a $\theta_f < \theta_{ar}$. Para o modo guiado (Figura 5C) observa-se o fenômeno da reflexão total ocorrendo nas duas interfaces, com confinamento da luz que se propaga ao longo do eixo y segundo o representado na Figura 4, devido a condição de ângulos $\phi_f > \theta_s$ e $\phi_f > \theta_{ar}$. Assim, pode-se notar que somente em determinados ângulos ocorre o confinamento da luz dentro do filme devido a reflexão total.

Figura 5. Modos de guiamento da luz: (A) Modo de radiação, (B) Modo do substrato, (C) Modo guiado. Adaptada de Gonçalves (GONÇALVES, 2001).

Considerando um sistema perfeito como o da Figura 5 em que a amplitude não vem acompanhada de atenuação, o ângulo de reflexão no movimento zigue-zague é diferente para cada modo guiado e este sofre uma defasagem que após as reflexões nas interfaces filme-ar e filme-substrato deve ser um múltiplo de 2π . A variação de fase ao

longo da espessura será $2k\eta_f d \cos\theta_f$ e considerando as defasagens ao longo da interface substrato-filme (sf) e filme-ar (fa) como δ_{sf} e δ_{fa} , temos a condição de ressonância (Equação 2)

$$2.k.\eta_f.d.\cos\theta_f - \delta_{sf} - \delta_{fa} = 2m\pi \text{ com } m=1,2,3 \text{ (Equação 2)}$$

onde d =espessura do filme, θ_f =ângulo de refração (com $\theta_f = \pi/2 - \phi_f$), k =vetor de onda da luz incidente, η_f = índice de refração do filme e m =ordem do modo guiado

Sendo que o vetor de onda pode ser definido como:

$$k = \omega/c = 2\pi/\lambda = (2\pi/\lambda_0).\eta_f = k_0.\eta_f \text{ (Equação 3)}$$

onde k_0 : vetor de onda no vácuo, λ_0 =comprimento de onda no vácuo, λ =comprimento de onda no guia,

Pode-se resolver a Equação 2 de maneira a se obter valores discretos de uma constante denominada constante de propagação β_m , que corresponde à projeção do vetor de onda se propagando no guia ao longo da direção de propagação. Assim, para cada modo guiado, teremos associado então um ângulo θ_f e uma constante de propagação cuja definição é dada pela Equação 4:

$$\beta_m = k_0.\eta_f.\cos\theta_f = \eta_f.\sin\phi_f \text{ (Equação 4)}$$

Além das constantes de propagação e do ângulo de refração, θ_f , temos o índice refração efetivo η_{ef} que também está associado à cada modo guiado, que pode ser definido pela Equação 5:

$$\eta_{ef} = \beta_m/k_0 = \eta_f.\sin\phi_f \text{ (Equação 5)}$$

Assim para cada modo guiado conhecendo-se os ângulos de refração e reflexão do mesmo, pode-se obter os valores das constantes η_{ef} e β_m . As defasagens da luz mostradas na Equação 2 dependem da polarização da luz incidente e podem ser calculadas através da equação de Fresnel (GONÇALVES, 2001; FERRARI, 2010). Desse modo para a transversal elétrica (TE) temos a expressão (Equação 6):

$$\frac{2d}{\lambda}(\eta_f^2 - \eta_{ef}^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \arctg\left(\frac{\eta_{ef}^2 - \eta_s^2}{\eta_f^2 - \eta_{ef}^2}\right)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \arctg\left(\frac{\eta_{ef}^2 - \eta_{ar}^2}{\eta_f^2 - \eta_{ef}^2}\right)^{1/2} = m \text{ (Equação 6)}$$

E para a transversal magnética (TM), temos a expressão (Equação 7)

$$\frac{2d}{\lambda}(\eta_f^2 - \eta_{ef}^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{\pi} \arctg \left[\frac{\eta_f^2 (\eta_{ef}^2 - \eta_s^2)^{\frac{1}{2}}}{\eta_s^2 (\eta_f^2 - \eta_{ef}^2)} \right] - \frac{1}{\pi} \arctg \left[\frac{\eta_f^2 (\eta_{ef}^2 - \eta_{ar}^2)^{\frac{1}{2}}}{\eta_{ar}^2 (\eta_f^2 - \eta_{ef}^2)} \right] = m \text{ (Equação 7)}$$

O modelo geométrico de zigue-zague permite a interpretação do guiamento de luz em um meio dielétrico. Uma aproximação utilizando resoluções das equações de Maxwell pode ser utilizada para descrever a distribuição do campo eletromagnético no interior do guia de onda. Essa aproximação não será abordada aqui, mas uma demonstração completa dessas resoluções pode ser encontrada nos trabalhos de Gonçalves (GONÇALVES, 2001) e Ferrari (FERRARI, 2010).

Entendido o fenômeno de guiamento de luz, o grande desafio da aplicação tecnológica dos circuitos fotônicos está na miniaturização, em que se tem materiais de alguns milímetros em comparação com alguns metros das fibras ópticas amplificadoras. Essa variação no caminho óptico faz com que a concentração de íons ativos (lantanídeos) nos circuitos fotônicos seja de pelo menos duas ordens de grandeza maiores que para as fibras em uma área menor. Assim, a distância íon-íon entre os íons Er^{3+} diminui e processos de transferência de energia não radiativa como relaxação cruzada, migração de energia e processos cooperativos de conversão ascendente podem ocorrer e competem diretamente com os processos de emissão. Assim, a matriz utilizada deve ter alta solubilidade desses íons para evitar processos de supressão de luminescência por estes mecanismos de transferência de energia. Também devem ser levados em conta os modos vibracionais da matriz, já que uma alta energia de fônon pode levar a desativação dos estados excitados dos íons lantanídeos por relaxação radiativa via multifônons da rede. Na seção 1.3. serão apresentadas algumas propriedades dos íons lantanídeos e os processos que podem ocorrer na dopagem dos mesmos em matrizes para aplicações fônicas quando se aumenta a concentração de íons lantanídeos. Na seção 1.4. serão apresentadas algumas propriedades de matrizes dopadas com íons terra-rara encontradas na literatura para amplificação óptica, incluindo a dopagem com outros lantanídeos que não os íons Er^{3+} , utilizados tanto para emissões correspondentes à bandas específicas da terceira janela de telecomunicações, bem como a utilização da co-dopagem de íons lantanídeos visando alargamento da emissão, permitindo a aplicação destes materiais em um maior número de bandas de transmissão.

1.3. Lantanídeos ou terras raras

Segundo recomendação da IUPAC, o termo lantanídeo é utilizado para designar os elementos que se encontram entre o lantânio (La, $Z=57$) e o lutécio (Lu, $Z=71$), e o termo terras raras designa todos esses elementos acrescidos do ítrio (Y, $Z=39$) e escândio (Sc, $Z=21$). Apesar do nome, os elementos terras raras tem ampla distribuição em toda crosta terrestre e alguns são mais abundantes que outros elementos que não fazem parte desse grupo, como por exemplo o túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm), que são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm). A história dos terras raras começa com a descoberta do Cério em 1751, pelo suíço A.F.Cronstedt, a partir do mineral cerita, porém alguns consideram somente a primeira descoberta desses elementos no ano de 1787 por Carl Axel Arrhenius que encontrou um minério chamado iterbita (também conhecida como gadolinita), um silicato de cério e ítrio, que recebeu esse nome pelo local de sua descoberta, Ytterby, na Suécia (MARTINS e ISOLANI, 2005). Hoje os maiores produtores de terras raras são a China com 37% da produção mundial, seguido pela Rússia com 19% e os EUA em terceiro lugar com 13%. As aplicações desses elementos se deram primeiramente como camisas de lampiões. Hoje, os terras raras são utilizados em uma série de aplicações que vão desde catalisadores no craqueamento de petróleo, ímãs, lasers e materiais luminescentes que por sua vez originam outra gama de aplicações, tais como amplificadores ópticos, telas de TV e monitores, biomarcadores, etc.

Essa série de aplicações deriva de sua estrutura eletrônica particular. A sua configuração eletrônica consiste no preenchimento progressivo da camada interna $4f^n$ (onde n varia de 0 a 14 elétrons) resultando na configuração $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$. Assim, os orbitais $4f^n$ são blindados pelos orbitais 5d e 6s e são pouco afetados pelo campo cristalino e apresentando um comportamento próximo ao do íon livre. Esses orbitais internos são o que fazem os elementos terras raras tão singulares. Outra característica desses elementos é a contração lantanídica, uma diminuição no tamanho atômico conforme aumenta-se o número atômico. A contração ocorre pelas características direcionais dos orbitais 4f que fazem com que ocorra uma blindagem reduzida dos elétrons 4f em relação a carga nuclear. Isso aumenta a atração de toda a nuvem eletrônica e a redução do raio iônico. A valência mais comum desses elementos é 3+ devido ao aumento progressivo nas energias de ionização, sendo a quarta energia de

ionização muito maior que a terceira e assim o gasto energético para formação desse estado é muito maior e pouco favorável.

Os íons terras raras apresentam propriedades luminescentes que são devidas as transições eletrônicas dentro da camada 4f. Essas transições intraconfiguracionais f-f são proibidas pela regra de seleção de Laporte que proíbe transições entre estados com a mesma paridade de suas respectivas funções de onda. Essa regra de seleção pode ser relaxada quando o íon lantanídeo se encontra na presença de um campo ligante com simetria sem centro de inversão. O fato do íon lantanídeo ocupar um sítio de simetria que não apresenta centro de inversão provoca uma distorção da simetria esférica do íon livre levando a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas. Essa mistura de configurações relaxa a regra de Laporte.

De forma generalizada, podemos descrever os níveis energéticos de um íon ou átomo através da equação de Schrödinger. Como se tratam de sistemas multieletrônicos, usa-se a aproximação do campo central, ou seja, cada elétron 4f sofre independentemente a influência do núcleo e demais elétrons. Através dessa aproximação é possível usar as funções de onda de hidrogênio para construir funções de onda de átomos multieletrônicos. O Hamiltoniano do campo central (H_0), é então, descrito envolvendo as energias das diferentes configurações eletrônicas possíveis para cada íon. O Hamiltoniano do campo central pode ser expresso como (LIU, 2005):

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}$$

A Figura 6 mostra um esquema de níveis de energia genérico para íons lantanídeos, representando o hamiltoniano de campo central, bem como suas possíveis perturbações (repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e campo ligante). Considerando então estas perturbações, o Hamiltoniano do íon livre (H_{IL}) passa então a ser representado pela soma destas perturbações, sendo a magnitude dessas perturbações da ordem de $H_0 > H_{RE} > H_{SO}$, como pode ser visto na Figura 6. Assim temos:

$$H_{IL} = H_0 + H_{RE} + H_{SO}$$

O Hamiltoniano de repulsão intereletrônica (H_{RE}) atua quebrando a degenerescência das configurações dos íons lantanídeos nos termos ^{2S+1}L , onde

L =momento orbital total e S =momento de spin total (LIU, 2005). O acoplamento spin-órbita, H_{SO} , descreve as interações spin-órbita, que podem ser entendidas como interações dipolo-dipolo magnéticas entre o spin e momento angular dos elétrons. O acoplamento spin-órbita resulta na quebra da degenerescência $^{2S+1}L_J$ em diversos valores de J (MALTA e CARLOS, 2003; LIU, 2005). A última perturbação refere-se ao Hamiltoniano do campo ligante. Quando o íon lantanídeo é inserido num ambiente químico, como um meio cristalino, sua simetria esférica é quebrada e os níveis de energia ficam sob influência do meio cristalino, ocorrendo uma quebra de degenerescência em $2J+1$ níveis Stark de acordo com a simetria que os íons terra rara ocupam. O Hamiltoniano do sistema passa então a ser representado pela soma do Hamiltoniano do íon livre e do campo ligante ($H=H_{IL}+H_{CL}$). Assim, a simetria ocupada pelos íons lantanídeos está diretamente ligada às propriedades luminescentes e um estudo estrutural é fundamental em aplicações de materiais dopados com íons lantanídeos.

Figura 6. Representações do Hamiltoniano do campo central e as diversas energias envolvidas em suas perturbações. Adaptada de (MALTA e CARLOS, 2003).

Como discutido na seção 1.2., o objetivo deste trabalho é a obtenção de um amplificador óptico integrado baseado em um guia de onda dopado com íons terra rara, e desta forma, a principal dificuldade está relacionada à alta concentração de íons terra

rara nesses guias com curto caminho óptico de apenas alguns milímetros. Dependendo, portanto da distribuição dos íons terra rara na matriz, esta elevada concentração pode levar a processos de transferência de energia, devido a diminuição da distância íon-íon entre os mesmos. A seguir serão discutidos alguns desses processos de transferência de energia.

Os principais processos de transferência de energia entre dois íons estão apresentados de forma esquemática na Figura 7. Seguindo a nomenclatura tradicional dos materiais luminescentes, o íon excitado que é excitado diretamente é chamado de sensibilizador (S) e o íon cuja energia é transferida e que emite fótons é chamado de ativador. De acordo com Auzel (AUZEL, 2004), os principais processos de transferência de energia distinguem-se entre transferência radiativa, transferência não radiativa, transferência de energia assistida por multifônons e relaxação cruzada. Esses processos serão brevemente descritos a seguir.

Figura 7. Mecanismos de transferência de energia entre dois íons. (A) transferência radiativa, (B) transferência não radiativa, (C) transferência assistida por multifônons e (D) relaxação cruzada. Adaptada de (AUZEL, 2004).

Na transferência de energia radiativa (Figura 7A), fótons são emitidos pelos íons sensibilizadores (S) e absorvidos pelos íons ativadores (A). Outra possibilidade de transferência de energia é quando dois íons com diferenças de energia do estado fundamental e excitado parecidas, interagem de tal forma que a energia de excitação é transferida do íon sensibilizador para o íon ativador antes da emissão de 1 fóton. Essa é a chamada transferência não radiativa (Figura 7B). Um terceiro tipo de transferência ocorre quando dois íons apresentam uma diferença de energia entre seus estados excitados. Nesse caso, foi encontrado experimentalmente que uma transferência de

energia não radiativa assistida por fônons da matriz pode acontecer como pode ser visto na Figura 7C. O último tipo de transferência de energia refere-se à relaxação cruzada (Figura 7D), que é um caso especial de transferência não radiativa. Nesse tipo de processo, a energia de um íon sensibilizador no estado excitado é transferida a um íon ativador próximo, promovendo-o a um estado de mais alta energia, enquanto o íon doador decai a um estado de mais baixa energia. Ao final do processo os dois íons encontram-se em um estado excitado intermediário entre os estados iniciais. A condição para ocorrência desse processo sem perda de energia é que os íons sensibilizadores e ativadores estejam localizados em níveis de energia com a mesma diferença de energia entre eles. A relaxação cruzada pode acontecer envolvendo um único tipo de íon lantanídeo que atuará tanto como doador como ativador.

Como consequência de processos de transferência de energia sequenciais, pode-se citar o processo de conversão ascendente de energia (upconversion), que pode ser não somente um processo de transferência de energia competitivo com a emissão na região do infravermelho próximo, mas que também apresenta uma série de aplicações. O processo de conversão ascendente de energia foi demonstrado pela primeira vez por Auzel em 1966, ao observar uma emissão verde em vidros co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sob excitação na região do Infravermelho. O autor atribuiu esse fenômeno a transferência de energia entre íons que já se encontravam no estado excitado e uma sequência de absorção de fótons levaria os íons lantanídeos a estados excitados de mais alta energia, de onde emitiriam nas diversas regiões do visível. O autor também observou o fenômeno em vidros co-dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com emissão na região do azul (AUZEL, 1973). Desde então o fenômeno de conversão ascendente vem sendo utilizado em uma série de aplicações tais como, lasers na região do visível (GOUVEIA-NETO *et al.*, 2004; VELÁZQUEZ *et al.*, 2010; TOMA e GEORGESCU, 2011), aumento da eficiência em células solares (IVANOVA e PELLÉ, 2009; VAN DER ENDE *et al.*, 2009; LAHOZ *et al.*, 2011), telas (MACIEL *et al.*, 2000; GOUVEIA-NETO *et al.*, 2008; CAO *et al.*, 2012) e marcadores biológicos (VETRONE *et al.*, 2009; BOGDAN *et al.*, 2011; HAASE e SCHÄFER, 2011), entre outras. Na Figura 8, pode ser visto um exemplo desse processo, utilizando íons Er^{3+} , que através da absorção de 2 fótons e decaimentos não radiativos de energia pode apresentar emissões na região do verde (525 e 575 nm) e/ou no vermelho (670 nm). A ocorrência desses processos se dá normalmente por dois diferentes mecanismos: absorção de estado excitado, ESA

(tradução do termo em inglês *Excited State Absorption*) e conversão ascendente por transferência de energia, ETU (*Energy Transfer Upconversion*). No primeiro mecanismo, ESA, ocorre a absorção de um segundo fóton por um íon já no estado excitado, e, portanto é um mecanismo que envolve um único íon. Já o mecanismo ETU envolve um par de íons que podem ser do mesmo lantanídeo ou de diferentes lantanídeos e que depende da concentração e da potência de excitação. Mais detalhes sobre esses processos e a forma de determinar esses mecanismos serão discutidos no decorrer da seção de resultados e discussões do presente trabalho. O processo de conversão ascendente será avaliado no presente trabalho uma vez que pode ser não somente um processo concorrente com a emissão em 1,5 μm , como evidenciado na Figura 8, mas também pela série de aplicações que esse possibilita, como discutido nessa seção.

Figura 8. Níveis de energia dos íons Er^{3+} e processos de emissão na região do infravermelho próximo e emissões no visível decorrentes de processos de conversão ascendente de energia.

Além dos íons Er^{3+} , que serão utilizados nesse trabalho devido a todo seu potencial já evidenciado pela discussão apresentada, serão utilizados outros íons lantanídeos no presente trabalho. Os íons Itérbio (Yb^{3+}) vêm sendo utilizados na literatura como sensibilizadores dos íons Er^{3+} . Esse efeito é possível devido a sua maior seção de choque que é dez vezes maior que a dos íons Er^{3+} , o que possibilita uma maior

absorção dos fótons de excitação em 980 nm. Além disso, a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} tem a mesma energia que a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , o que pode permitir um processo de transferência de energia eficiente, que pode levar a um aumento na intensidade de luminescência na região do infravermelho próximo, bem como processos de conversão ascendente de energia, como pode ser visto na Figura 9. Os íons Yb^{3+} são excitados ao estado $^2F_{5/2}$ de onde transferem energia ao estado $^4I_{11/2}$ dos íons Er^{3+} . A partir desse estado podem ocorrer essencialmente dois processos. Um primeiro processo que pode ocorrer é um decaimento não radiativo ao estado $^4I_{13/2}$ e a intensificação da emissão em 1,5 μm . Pode ocorrer ainda a população do estado $^4F_{7/2}$ a partir da absorção de um segundo fóton no estado excitado $^4I_{11/2}$ e emissões nas regiões do verde e do vermelho devido a processos de conversão ascendente. Os diferentes mecanismos de conversão ascendente que ocorrem nas amostras co-dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} também serão discutidos no presente trabalho.

Figura 9. Níveis de energia dos íons Er^{3+} e íons Yb^{3+} e intensificação de das emissões na região do infravermelho próximo e no visível decorrentes de processos de conversão ascendente, evidenciando a transferência de energia entre os íons Er^{3+} e os íons Yb^{3+} .

Os íons Eu^{3+} vêm sendo utilizados na literatura como sonda estrutural em vários sistemas como vidros, vitrocerâmicas e cristais. Essa aplicação é possível devido a configuração eletrônica distinta dos demais íons lantanídeos (Figura 10). Como descrito anteriormente, a quebra de degenerescência pela ocupação dos íons lantanídeos em um

campo ligante se dá seguindo a relação $2J+1$ níveis Stark. Assim para o estado excitado 5D_0 a quebra de degenerescência resulta em um centro emissor ($2.0+1=1$), diferente de outros lantanídeos que apresentam uma quebra de degenerescência em múltiplos níveis. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos íons Eu^{3+} também trazem características interessantes. A primeira é permitida por dipolo magnético, enquanto a segunda é permitida por dipolo elétrico e é muito sensível à mudanças estruturais nas vizinhanças. Assim, de acordo com o observado no trabalho de Reisfeld *et al.* (REISFELD * $\dagger$ *et al.*, 2004) e outros na literatura, utilizando a razão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é possível estimar a simetria dos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} . Além disso, a presença da banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica a ocupação desses íons em sítios de baixa simetria que não possuem um centro de inversão. De acordo com o número de linhas observadas para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J=0-4$) é possível uma estimativa da simetria ocupada pelos íons Eu^{3+} , como observado no diagrama da Figura 11 adaptada de Tanner (TANNER, 2011). Assim a luminescência de materiais dopados com Eu^{3+} é extremamente dependente da estrutura que esses ocupam e por isso esses íons também serão utilizados no presente trabalho para um estudo estrutural do microambiente químico pelos íons lantanídeos nos óxidos estudados.

Figura 10. Diagrama de níveis de energia dos íons Eu^{3+} . Fonte: Pereira (PEREIRA, 2012)

Figura 11. Diagrama do uso das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J=0-4$) referentes a luminescência dos íons Eu^{3+} como estimativa dos sítios de simetria dos mesmos. Fonte: Pereira (PEREIRA, 2012), adaptado de Tanner (TANNER, 2011).

A dopagem de materiais com íons Tm^{3+} foi utilizada neste trabalho com o intuito de preparar materiais com uma larga emissão em outras bandas usadas em telecomunicações, especificamente bandas S e L. Os íons Tm^{3+} apresentam duas emissões na região do infravermelho próximo que têm sido exploradas para esta aplicação. A transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ com emissão na região de 1,4 μm tem sido utilizada para preparar materiais para amplificação óptica na banda S (1460-1530 nm). A outra emissão se dá na região de 1,6-2,0 μm , decorrente da transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$. A largura dessa emissão depende da perturbação do campo ligante ocupado pelos íons Tm^{3+} e do comprimento de onda da excitação utilizada (BALDA *et al.*, 2008; SIMPSON, 2008; XIE *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2012). Os possíveis mecanismos para essas emissões podem ser vistos na Figura 12. Como pode ser visto na Figura 12A, para a emissão em 1,4 μm , utilizando um laser de 800 nm, excitam-se os íons ao estado $^3\text{H}_4$ de onde decaem ao estado $^3\text{F}_4$ emitindo nesse comprimento de onda. A partir desse estado pode acontecer um novo decaimento ao estado fundamental $^3\text{H}_6$, emitindo na região de 1,6 a 2 μm (BALDA *et al.*, 2007). Nota-se em materiais dopados com Tm^{3+} que processos de relaxação radiativa via multifônons da rede tem alta probabilidade de ocorrer como pode ser observado no diagrama de energia dos íons Tm^{3+} (vide Figura 12), e neste caso é ainda mais delicada a escolha da matriz. Diferentemente dos íons Er^{3+} , a emissão de íons Tm^{3+} em silicatos apresenta-se pouco eficiente, e o controle dos modos vibracionais são essenciais para observação da emissão. Além disso, como visto anteriormente para os íons Er^{3+} , a co-dopagem com íons Yb^{3+} e excitação em 980 nm (Figura 12B), pode resultar em uma transferência de energia muito eficiente, devido a alta seção de choque desses íons nesse comprimento de onda. Isso possibilita não somente a emissão em nos comprimentos de ondas citados, mas também pode dar origem a um processo de conversão ascendente, com emissões na região do azul (475 nm), vermelho (670 nm) e na região do infravermelho (810 nm), possibilitando uma nova série de aplicações como lasers na região do visível, conversores de energia, marcadores biológicos, entre outras (PANDOZZI *et al.*, 2005; WATEKAR *et al.*, 2005; SIMPSON *et al.*, 2008; XIE *et al.*, 2011). Na literatura também são reportadas as co-dopagens de íons Tm^{3+} e Er^{3+} em matrizes com baixa energia de fônon tais como vidros teluritos, germanatos, oxifluoretos entre outras, a fim de se obter um alargamento de banda (MATTARELLI *et al.*, 2005; TIKHOMIROV *et al.*, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2013). Assim, diante desses dados, no presente trabalho será utilizada a co-dopagem de íons Tm^{3+} com íons Yb^{3+} para verificar tanto a emissão na região do infravermelho

próximo, quanto a possibilidade de processos de conversão ascendente. Os mecanismos de emissão tanto no Infravermelho próximo quanto no visível, decorrente do processo de conversão ascendente serão discutidos com mais detalhes na seção de resultados e discussões.

Figura 12. Níveis de energia dos íons Tm^{3+} e íons Yb^{3+} e processos de emissão na região do infravermelho próximo e no visível: (A) Excitação em 800 nm para materiais dopados somente com íons Tm^{3+} , (B) Excitação em 980 nm para materiais co-dopados com íons Tm^{3+} e Yb^{3+} .

1.4. Matrizes dopadas com íons lantanídeos para amplificação óptica

A Figura 13, adaptada de Prakash (G.V.PRAKASH, 2011) apresenta uma curva de atenuação de fibras ópticas de sílica em função do comprimento de onda. Primeiramente, é interessante notar a diferença entre as primeiras fibras de sílica que apresentavam uma grande concentração de grupos OH e as fibras com diminuição desses grupos que são utilizadas atualmente. Aqui temos um aspecto interessante a ser abordado nas matrizes dopadas com íons lantanídeos. A eliminação de grupos OH é crucial em amplificação óptica, especialmente em se tratando de materiais dopados com Er^{3+} , já que a energia da emissão em 1,5 μm dos íons Er^{3+} , decorrente da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, corresponde a energia do segundo harmônico da vibração de estiramento de grupos -OH. Assim um processo de relaxação não radiativa do estado $^4\text{I}_{13/2}$ pode ocorrer pela excitação de dois quanta vibracionais de grupos -OH (SNOEKS *et al.*, 1996). Também é importante observar que a chamada terceira janela de telecomunicações, dividida entre as bandas S, C e L se encontra na região em que as fibras de SiO_2 apresenta menor atenuação, porém ela ainda existe e como discutido na

seção anterior a fim de minimizar esse efeito, introduziu-se o uso de fibras dopadas com Er^{3+} .

Hoje na literatura já se encontram muitos trabalhos envolvendo a amplificação óptica utilizando outros lantanídeos, que como visto na Figura 13 apresentam emissões em outros comprimentos de onda, possibilitando o uso em outras bandas da terceira janela de telecomunicações. Os principais relatos do uso de outros íons lantanídeos são principalmente para os íons Tm^{3+} utilizados para alargar a amplificação na região de 1,5 μm e dos íons Pr^{3+} e Ho^{3+} para 1,3 μm (Figura 13). Também é interessante notar que dependendo da matriz utilizada é possível obter uma maior largura de banda, como evidenciado na Figura 13 comparando-se, por exemplo, as larguras de banda de vidros teluretos e silicatos dopados com diferentes íons terras raras. Esse alargamento na banda de emissão é explicado pela ocupação dos íons lantanídeos em diversos sítios de simetria, além da quebra da degenerescência dos termos $^{2S+1}L_J$ em até $(2J+1)$ componentes Stark dependendo da simetria ocupada pelos mesmos (BÜNZLI, 2011).

Figura 13. Curva de atenuação versus comprimento de onda mostrando as diferentes bandas da terceira janela de telecomunicações, bem como os diferentes íons terras raras e matrizes e as regiões de abrangência características dos mesmos. Adaptada de Prakash *et al.* (G.V.PRAKASH, 2011).

Dentre as matrizes utilizadas para amplificação óptica os vidros teluritos têm sido muito utilizados devido as suas características interessantes tais como: janela de transmissão na região de 0,4 a 5 μm , estabilidade vítrea, resistência a corrosão, energia de fônon relativamente baixa (800 cm^{-1}) e um alto índice de refração não linear (1,8-2,3), além de alta solubilidade de íons terras raras (WANG *et al.*, 1994). A dificuldade no uso da técnica sol-gel para obtenção de filmes vítreos teluritos utilizando precursores alcóxidos está no alto custo dos precursores e no controle das taxas de hidrólise (HODGSON e WENG, 2000). Ainda assim, desde a obtenção da primeira fibra à base de vidros teluritos dopadas com íons Er^{3+} por Mori *et al.* (MORI *et al.*, 1997), esta classe de vidros tem sido utilizada até os dias atuais para fins de aplicação óptica e lasers na região do visível. Dentre os exemplos utilizando essa matriz, pode-se citar o trabalho de Jaba *et al.* (JABA *et al.*, 2009) em um sistema vítreo binário $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. Variando-se a concentração de íons Er^{3+} , os autores obtiveram um valor de largura de banda à meia altura (Full-Width at Half Maximum ou FWHM) de 77 a 108 nm. Os íons Zn^{2+} adicionados ao sistema vítreo atuam como modificadores de rede, levando a uma larga distribuição de sítios de simetria, em diversas espécies como TeO_4 , TeO_3 , etc. A adição de íons Er^{3+} aumenta ainda mais a variedade de espécies TeO_x , em uma grande distribuição de sítios a serem ocupados e um consequente alargamento da emissão. Balda *et al.* (BALDA *et al.*, 2009), prepararam vidros teluritos $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO}$ co-dopados com íons Er^{3+} e Tm^{3+} . Os autores adicionaram WO_3 como formador vítreo, possibilitando um maior número de sítios para ocupação dos íons terra rara, aumentando assim a largura de banda de emissão. A adição de PbO teve o intuito de aumentar o índice de refração do sistema vítreo, elevando a um aumento das probabilidades de transição dos íons lantanídeos. Utilizando-se destes artifícios, os autores obtiveram uma largura de banda de até 160 nm, dependendo da concentração dos íons lantanídeos, possibilitando a aplicação desse material para amplificação óptica não somente na banda C+L, mas também nas bandas S e U. Os autores também observaram o fenômeno de conversão ascendente nos materiais cuja variação da emissão nas cores verde e vermelha também se mostrou dependente da concentração de íons lantanídeos utilizada. Oermann *et al.* (OERMANN *et al.*, 2012) reportaram o uso de fibras $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ dopadas com íons Er^{3+} utilizando a microestruturação das mesmas. Esse processo introduz buracos de ar na estrutura da fibra, permitindo o controle das propriedades de guiamento ao longo de seu comprimento, melhorando a eficiência de bombeio e confinamento dos modos de guiamento do laser. Os autores concluíram que uma

emissão mais eficiente em 1,5 μm foi obtida que outros sistemas à base de fibras de teluritos, com uma melhor eficiência angular (relação entre a potência de saída e de entrada do laser) bem como limiar do laser (processo em que a potência de saída do laser é dominada pela emissão estimulada do que emissão espontânea).

Os sistemas vítreos e vitrocerâmicos à base de SiO_2 também são bastante utilizados, já que esses materiais apresentam transparência na região de 0,2 a 2,5 μm (WANG *et al.*, 1994), que inclui a terceira janela de telecomunicações, durabilidade química e estabilidade mecânica, além do uso já estabelecido dessa matriz na forma de fibras ópticas. Porém as principais desvantagens dessa matriz para amplificação óptica são a alta energia de fônon (da ordem de 1000 a 1200 cm^{-1}), a baixa solubilidade de íons terra-rara, o baixo índice de refração ($\sim 1,46$), um alto tempo de vida, da ordem de 12 ms para filmes de SiO_2 dopados com íons Er^{3+} por exemplo, e uma baixa largura de banda de 11 nm. A fim de remediar essas desvantagens muitos trabalhos na literatura utilizam a adição de outros óxidos formando sistemas vítreos mais complexos. A adição de Al_2O_3 a fim de abaixar a energia de fônon de fibras de SiO_2 (BLANC *et al.*, 2008) e vidros de SiO_2 (FAURE *et al.*, 2007) foi reportada na literatura. A idéia de ambos os autores é a alteração da estrutura local dos materiais vítreos de SiO_2 com abaixamento da energia de fônon, que para Al_2O_3 é da ordem de 800 cm^{-1} , além da redução de supressão da luminescência por formação de clusters de íons lantanídeos. Os resultados foram bem sucedidos em comparação com matrizes de SiO_2 não modificadas, demonstrando uma maior eficiência quântica devido a menor energia de fônon da matriz.

Outra alternativa de modificação de matrizes à base de SiO_2 reportada na literatura são os sistemas binários de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{M}_y\text{O}_z$ dopados com íons terras raras, onde M é um metal de transição. O uso de óxidos binários permite um abaixamento da energia de fônon dos materiais, uma maior solubilidade dos íons lantanídeos e um controle do índice de refração do material através das proporções molares utilizadas dos componentes, já que esses óxidos de metais de transição apresentam um índice de refração maior do que o da SiO_2 . Dentre estes trabalhos, pode-se citar os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$ dopados com íons Er^{3+} (RIGHINI *et al.*, 2002; ZAMPEDRI *et al.*, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2004; ALMEIDA *et al.*, 2005). Em todos os trabalhos foram obtidos guias de onda com excelentes propriedades ópticas, com aumento do índice de refração conforme aumentou-se a proporção de TiO_2 ($\eta=1,49$ a 1,56), homogeneidade

do índice de refração ao longo da espessura do filme, baixa refringência e altos coeficientes de confinamento de luz, indicando uma boa injeção de luz no sistema, inclusive em 1,5 μm , região de maior interesse para amplificação óptica. Quanto as propriedades luminescentes, os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$ apresentaram um alargamento de banda com valores de FWHM de 45 a 50 nm, dependendo da proporção em mol de TiO_2 adicionada, porém acima de 15% em mol, notou-se uma cristalização de TiO_2 acompanhada de separação de fase diminuindo os valores de tempo de vida, provavelmente por formação de clusters de íons lantanídeos ocupando ambientes ricos em nanocristais de TiO_2 . Guias de onda de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{HfO}_2$ dopados com íons Er^{3+} também tem sido reportados na literatura (GONCALVES *et al.*, 2002; GONÇALVES *et al.*, 2004; ZAMPEDRI *et al.*, 2004; BERNESCHI *et al.*, 2011).

O HfO_2 assim como TiO_2 apresenta características desejáveis para aplicações de amplificação óptica como alto índice de refração (1,95 em $\lambda=1\mu\text{m}$), alta solubilidade de íons terras-rara e uma energia de fônon menor que a SiO_2 (700 cm^{-1}) (BERNESCHI *et al.*, 2011). Porém diferentemente do TiO_2 , o HfO_2 não sofre uma cristalização tão acentuada quando aumenta-se a proporção em mol de HfO_2 , mantendo um valor de largura de banda similar (50 nm) para guias de onda vítreos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{HfO}_2$ (ZAMPEDRI *et al.*, 2004). Para os materiais vitrocerâmicos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{HfO}_2$, obtidos pelo tratamento térmico dos guias de onda a 1000 e 1100°C durante 30 minutos, foi observada uma diminuição no valor de largura de banda de 20 e 21 nm respectivamente, e um aumento nos valores de tempo de vida para 5,1 e 6 ms (BERNESCHI *et al.*, 2011). Isso ocorre devido a cristalização de nanocristais de HfO_2 na matriz de SiO_2 e devido a ocupação de íons Er^{3+} preferencialmente em sítios ricos de nanocristais de HfO_2 . Mantendo-se a mesma temperatura e modificando-se a proporção de HfO_2 também notou-se uma diminuição nos valores de largura de banda com valores de 28 a 17 nm dependendo da proporção em mol de HfO_2 adicionada com componentes Stark mais bem resolvidas. Isso também ocorre pela acomodação de um número maior íons Er^{3+} nos nanocristais de HfO_2 , limitando o alargamento inomogêneo típico de sistemas vítreos (BERNESCHI *et al.*, 2011).

Os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{ZrO}_2$ tem propriedades químicas e físicas similares ao de HfO_2 para fins de amplificação óptica, tais como: transparência de 300 nm a 8 μm , alto índice de refração (1,79 e 1,97 para regiões do visível e infravermelho próximo, respectivamente, podendo chegar até 2,20 dependendo do método de preparo)

e energia de fônon de 650 cm^{-1} . Assim, pode-se encontrar relatos na literatura de guias de onda desse óxido binário dopados com íons Er^{3+} e co-dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} (GONÇALVES, GUIMARÃES, *et al.*, 2008; GONÇALVES, MESSADDEQ, *et al.*, 2008; CUNHA *et al.*, 2012) com excelentes propriedades ópticas. Assim como nos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{HfO}_2$, foi observada uma diminuição do tempo de densificação conforme aumentou-se a proporção em mol de ZrO_2 adicionada, acompanhado por um processo de nanocristalização de ZrO_2 . Essa cristalização afetou diretamente as propriedades de luminescência, apresentando uma redução nos valores de largura de banda com valores em torno de 27 nm e tempos de vida na ordem de 8 ms. Isso se deve a ocupação dos íons lantanídeos em ambientes ricos de nanocristais de ZrO_2 , formando um material nanocompósito, como evidenciado pelos espectros de emissão em 1,5 μm com componentes Stark mais bem resolvidas. Também foram obtidos guias de onda canais $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} utilizando um laser de femtosegundo (CUNHA *et al.*, 2012). Aqui vale ressaltar que mesmo a co-dopagem não afetou a estrutura do material, evidenciando a solubilidade de íons lantanídeos no sistema. Nos espectros de emissão dos guias co-dopados foi observada uma intensificação na luminescência em relação ao sistema dopado somente com íons Er^{3+} , porém os valores de larguras de banda permaneceram em torno de 27 nm. Os canais obtidos foram homogêneos possibilitando o uso desses guias como dispositivos amplificadores dopados com íons Er^{3+} (EDWA). Assim, o uso dos sistemas binários descritos possibilitou o controle das propriedades ópticas e estruturais do material. Pelo que pôde ser observado nos trabalhos dos sistemas nanocompósitos apresentados, os íons lantanídeos ocupam preferencialmente ambientes ricos em nanocristais dos metais de transição, de menor energia de fônon. Assim o controle das propriedades ópticas e estruturais também permite o controle das propriedades luminescentes que podem ser monitoradas através de parâmetros como a largura de banda (FWHM) e tempos de vida.

Recentemente, estudos de óxidos binários $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5$ apresentaram propriedades estruturais e luminescentes ainda mais interessantes para amplificação óptica como reportado nos trabalhos de Ferrari (FERRARI, 2010) e Lima (LIMA, 2012). O Ta_2O_5 apresenta um índice de refração ainda mais alto do que os óxidos já apresentados (2,13 no $\lambda=550\text{ nm}$), transparência na região do infravermelho próximo e visível e alta solubilidade de íons lantanídeos. Além dessas características, o Ta_2O_5

apresenta uma estrutura cristalina complexa e apresenta duas formas cristalinas principais: a fase hexagonal (α), obtida em temperaturas abaixo de 700°C e a fase ortorrômbica (β) obtida em altas temperaturas que divide-se ainda entre a forma L-Ta₂O₅ e H-Ta₂O₅. Em ambos os trabalhos, para os nanocompósitos e guias de onda (100-x)SiO₂-xTa₂O₅ foi obtida somente a forma L utilizando temperaturas de tratamento de 900, 1000 e 1100°C. A estrutura L-Ta₂O₅ apresenta 22 átomos de Ta e 58 átomos de O, com número de coordenação seis ou sete para os átomos de Ta. Como discutido anteriormente, o alargamento inomogêneo resulta da ocupação dos íons lantanídeos em diversos sítios de simetria, além da quebra da degenerescência dos termos $^{2S+1}L_J$ em até (2J+1) componentes Stark dependendo da simetria ocupada pelos mesmos (BÜNZLI, 2011). A estrutura complexa do Ta₂O₅ resultou em um maior alargamento da emissão em 1,5 µm, obtendo valores de FWHM variando de 64 a 92 nm, para os materiais (100-x)SiO₂-xTa₂O₅. Esses valores de FWHM aumentaram conforme aumentou-se a proporção em mol de Ta₂O₅ adicionada, corroborando com o observado para os outros óxidos binários, ou seja, que os íons Er³⁺ estão ocupando ambientes ricos em Ta₂O₅. Através de um estudo sistemático relacionando propriedades estruturais e luminescentes foi possível verificar a formação de nanocristais de Ta₂O₅ em uma matriz amorfa de SiO₂. Porém, ao contrário do observado com outros metais de transição, cuja cristalização resultou em componentes Stark mais bem definidas e uma diminuição dos valores de FWHM, aqui foi observado um alargamento de banda. Os tempos de vida também corroboram com a ocupação dos íons lantanídeos em ambientes ricos em Ta₂O₅, já que houve uma diminuição desses conforme aumentou-se a proporção em mol de Ta₂O₅ aos materiais. Nestes trabalhos também foram observados fortes emissões na região do visível decorrente dos processos de conversão ascendente, além de guias de onda planares com excelentes propriedades ópticas e guias de onda canais que tornam esses materiais interessantes para uma série de aplicações como amplificação óptica, dispositivos WDM, amplificadores dopados com íons Er³⁺ (EDWA) e lasers na região do visível.

No presente trabalho será utilizado o Nb₂O₅. Da mesma família que o Ta₂O₅ esse óxido traz muitas características peculiares que o tornam interessante para síntese de um sistema binário (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ e aplicações como amplificação óptica entre outras. As propriedades do Nb₂O₅ serão discutidas a seguir.

1.5. Propriedades do óxido de nióbio (Nb₂O₅)

O óxido de nióbio (Nb₂O₅) recebeu esse nome em referência à Niobe, personagem da mitologia grega, cujo pai era o Rei Tântalo, e que também já foi chamado de colúmbio quando foi descoberto em 1801 por Hatchett na Inglaterra em um minério vindo de Massachusetts. Em 1844, o alemão Heirich distinguiu dois elementos distintos no minério de colúmbio, o Tântalo e o Nióbio. Assim, o nióbio é encontrado na natureza sempre junto ao tântalo em um minério (Fe,Mn)M₂O₆ (M=Nb,Ta) e as designações columbita ou tantalita podem ser utilizadas, dependendo de qual metal predomina. O nome nióbio foi adotado pela IUPAC oficialmente em 1950. O nióbio tem número atômico 41, uma massa relativa de 92,90638 e um raio atômico de 0,74 Å, idêntico ao tântalo, o que explica a similaridade entre muitas propriedades químicas e físicas de ambos (NOWAK e ZIOLEK, 1999). De acordo com o sumário mineral de 2012 do Departamento Nacional de Produção Mineral (JÚNIOR, 2012), o Brasil continua sendo o maior produtor de Nb₂O₅ com 97% da produção mundial, seguido pela Canadá com 2,63% e outros países como Austrália, Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia, Rússia, Finlândia entre outros que representam somente 0,35%.

O Nb₂O₅ apresenta uma série de propriedades interessantes, como um alto índice de refração ($n=2,4$), um band-gap largo (3,6 eV) (BLANQUART *et al.*, 2012), uma alta constante dielétrica (29 a 200, dependendo da fase cristalina) (EMMENEGGER e ROBINSON, 1968) e uma baixa energia de fônon. Além disso, o Nb₂O₅ apresenta interessantes propriedades de polimorfismo (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Dependendo do método de preparo e da temperatura de tratamento térmico, diferentes fases cristalinas de Nb₂O₅ podem ser obtidas. Há muita discussão sobre o tema na literatura, mas no geral os autores reconhecem duas fases cristalinas principais: a fase T, ortorrômbica ou fase γ que cristaliza-se a 500°C e a fase H, monoclinica ou fase α que cristaliza-se a 1100°C (NOWAK e ZIOLEK, 1999). A fase M, que foi identificada nos materiais do presente trabalho, cristaliza-se a 800°C, tem sido descrita na literatura como uma fase H mal cristalizada e muitos autores tem reconhecido que os polimorfos são essencialmente os mesmos. A discussão sobre essas duas fases cristalinas será retomada nas seções referentes à caracterização estrutural (TERAO, 1965; MCCONNELL *et al.*, 1976; KO e WEISSMAN, 1990; NOWAK e ZIOLEK, 1999). Quanto aos outros polimorfos de Nb₂O₅, podem-se citar as fases N, P e TT que foram descritos por alguns autores utilizando métodos específicos de preparo (SCHÄFER *et*

al., 1966; NOWAK e ZIOLEK, 1999), mas essas são formas intermediárias que não são observadas ou reconhecidas com frequência em trabalhos na literatura. As estruturas da fase T e H são apresentadas na Figura 14.

A fase T é ortorrômbica, com dimensões de cela unitária $a=6,175$; $b=29,175$; $c=3,930\text{\AA}$ e $D_x=5,236\text{ g.cm}^{-3}$ e faz parte do grupo espacial *Pbam*. A cela unitária $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$ consiste de 16 átomos de Nb que se encontram em um plano paralelo ao plano (001) rodeados por seis ou sete átomos de oxigênio, formando octaedros ou bipirâmides pentagonais distorcidos, respectivamente. Mais precisamente, oito dos íons de Nb estão presentes em octaedros distorcidos, enquanto os outros oito íons de Nb ocupam bipirâmides pentagonais. Os átomos de Nb remanescentes (0,8 Nb) ocupam sítios intersticiais entre os planos (001) e são cercados por nove átomos de oxigênio (KATO e TAMURA, 1975; NOWAK e ZIOLEK, 1999). A fase M, também conhecida como fase β (JCPDS 00-019-0862) (TERAO, 1965) tem parâmetros de rede $a= 22,100$, $b= 7,6380$, $c= 19,520\text{ \AA}$, e $\beta= 118,30^\circ$. A fase H apresenta os parâmetros de rede $a=21,153$; $b=3,8233$; $c=19,356\text{\AA}$; $\beta=119,80^\circ$; $Z=14$ e $D_x=4,548\text{ g.cm}^{-3}$ e grupo espacial *P2/m* (KATO, 1976). Essa estrutura altamente ordenada contém blocos de 3×4 e 3×5 unidades de NbO_6 octaédricos interligados pelos vértices com octaedros de seu próprio bloco e com octaedros de outros blocos. Vinte sete átomos de nióbio são octaedros e apenas um tem coordenação tetraédrica nas junções dos blocos. Dentre os 27 átomos de nióbio localizados em octaedros, 22 compartilham arestas (Edge-shared ou ES), enquanto apenas 5 compartilham vértices (Corner-shared ou CS) (MCCONNELL *et al.*, 1976).

Figura 14. Representações das principais fases cristalinas de Nb₂O₅: (A) Fase T, (B) Fase H. Fontes: Representação preta e branca, (IKEYA e SENNA, 1988). Representação colorida, Adaptada da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Dentre as aplicações de Nb₂O₅, pode-se citar a catálise (TANABE, 1990; ZIOLEK, 2003; NAKAJIMA *et al.*, 2010; DI SERIO *et al.*, 2012; SREETHAWONG *et al.*, 2013), eletrocromismo (AEGERTER, 2001; BUENO *et al.*, 2001; ROSARIO e PEREIRA, 2005; ROMERO *et al.*, 2009), sensores (CHAMBON *et al.*, 1997; FANG *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2012; RANI *et al.*, 2013) e materiais biocompatíveis para próteses (VELTEN *et al.*, 2004; OCHSENBEIN *et al.*, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2011; RAMÍREZ *et al.*, 2011), além das aplicações fotônicas que serão discutidas a seguir.

A introdução de Nb₂O₅ em diversos sistemas vítreos dopados com íons terras raras para aplicações fotônicas tem sido reportada na literatura, com melhorias na estrutura desses materiais, tais como aumento do índice de refração, abaixamento da energia de fônon e solubilidade de íons terras raras, que afetam diretamente as propriedades ópticas e luminescentes dos mesmos. Sene *et al.* (SENE *et al.*, 2004) preparam vidros fosfatos com adição de Nb₂O₅ em diferentes proporções molares (%) pelo método de fusão e os doparam com 1 a 5% em mol de íons terras raras Nd³⁺ e Yb³⁺

e 1% em mol de Er^{3+} , Pr^{3+} e Ho^{3+} , resultando em materiais ópticos com alta transparência na região do visível e infravermelho próximo. Os autores notaram um aumento no índice de refração dos vidros, bem como uma redução nos grupos OH aumentando-se a proporção em mol (%) de Nb_2O_5 , diminuindo assim a higroscopicidade característica desses vidros, e a consequente supressão da luminescência em 1,5 μm . Como resultado, uma eficiência de emissão de 91% para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} e tempos de vida de 6,1 ms foram obtidos nos vidros co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} . As melhorias nas propriedades ópticas no sistema vítreo bem como a solubilidade de diversos íons terras raras tornam esses materiais interessantes para potenciais aplicações ópticas. Petit *et al.* (PETIT *et al.*, 2006) também reportaram um sistema vítreo mais estável e um aumento no índice de refração em vidros borofosfatos conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb_2O_5 . Os autores relataram um aumento na intensidade de emissão em 1,5 μm devido a diminuição nos grupos OH, bem como uma diminuição dos tempos de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$, conforme aumentou-se a proporção de Nb_2O_5 adicionada. Os autores também realizaram medidas de ganho óptico em 1,5 μm , reportando que os ganhos ópticos obtidos foram devido a introdução de Nb_2O_5 nos vidros borofosfatos que aumentaram a luminescência e diminuíram os grupos OH. Por fim, os autores concluíram que todos os resultados apresentados possibilitam uma potencial aplicação desses vidros na forma planar para sistemas laser integrados. Ajroud *et al.* (AJROUD *et al.*, 2006) prepararam vidros germanatos com adição de Nb_2O_5 co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} . Os autores obtiveram uma forte emissão em 1,5 μm com um valor de FWHM de 44 nm, tempos de vida de 5,24 ms e uma eficiência quântica de 62%, concluindo que esses vidros são potenciais candidatos à aplicações em amplificação óptica. Também foi observado um processo de conversão ascendente com emissões na região do verde e do vermelho. Os autores observaram um processo de conversão ascendente com dois fótons envolvidos e puderam determinar os mecanismos envolvidos como uma mistura entre ESA (absorção do estado excitado) e ETU (upconversion por transferência de energia). Por fim foi concluído que os processos de luminescência foram eficientes devido tanto a diminuição da energia fonônica quanto ao aumento do índice de refração ocasionados pela adição de Nb_2O_5 ao sistema vítreo e que esses vidros são potenciais candidatos tanto à amplificação óptica quanto dispositivos de conversão de energia. Santos *et al.* (SANTOS *et al.*, 2010) prepararam vidros e vitrocerâmicas à base de germanosilicatos com adição de nióbio em sua composição ($40\text{GeO}_2\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}25\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}25\text{K}_2\text{O}$) variando

a dopagem de íons Er^{3+} de 0,1 a 4%. Os autores obtiveram materiais transparentes com uma forte emissão em 1,5 μm . A largura de banda aumentou de 40 a 47 nm, bem como tempo de vidas do estado excitado de 4,2 a 2,2 ms foram obtidos conforme aumentou-se a concentração de Er^{3+} . Os autores determinaram que a concentração de supressão foi de 3,8% em mol de íons Er^{3+} e eficiências quânticas de 58 a 85%, dependendo da concentração de íons Er^{3+} . Assim, por esses exemplos pode-se concluir que a incorporação de Nb_2O_5 em sistemas vítreos acarretou uma melhoria nas características estruturais dos mesmos, que por sua vez possibilitou processos luminescentes mais eficientes tanto na região do infravermelho próximo quanto na região do visível, o que indica que a introdução de Nb_2O_5 em uma matriz de SiO_2 poderá apresentar resultados promissores.

As excelentes propriedades ópticas de Nb_2O_5 incentivaram diversos autores a obter materiais a partir desse óxido também na forma de filmes. Blanquart *et al.* (BLANQUART *et al.*, 2012) prepararam filmes finos de Nb_2O_5 por deposição por camada atômica usando três precursores diferentes e obtiveram filmes de superfície uniforme e lisa com permissividade de 60 para fins de aplicações como capacitores. Ramírez *et al.* (RAMIREZ *et al.*, 2010) depositaram filmes amorfos de Nb_2O_5 pela técnica *magnetron sputtering* sob diferentes condições e obtiveram filmes finos transparentes com valores de band-gap de 3,4 eV, índice de refração de 2,3, dureza de 5Gpa e resistência a corrosão, concluindo assim que esses filmes tem promissoras aplicações eletrocromicas. Romero *et al.* (ROMERO *et al.*, 2009) obtiveram filmes finos de Nb_2O_5 por pirólise de aerossol, que apresentaram diferentes morfologias e comportamentos eletrocromicos dependendo da temperatura de tratamento térmico e dos precursores utilizados. Recentemente, filmes finos compósitos de Nb_2O_5 - SiO_2 foram preparados por alguns autores (LEITEL *et al.*, 2006; SANCHO-PARRAMON *et al.*, 2008; JANICKI *et al.*, 2012). Utilizando caracterizações mecânicas, estruturais e ópticas, os autores puderam estabelecer uma relação entre as diferentes composições Nb_2O_5 - SiO_2 e suas respectivas propriedades para aplicações ópticas. Esses trabalhos são uma amostragem da maioria dos trabalhos de filmes finos de Nb_2O_5 encontrados na literatura que são depositados principalmente por métodos físicos, sendo os principais: pirólise de aerossol (PATIL *et al.*, 2005; MUJAWAR *et al.*, 2007; ROMERO *et al.*, 2009), *magnetron sputtering* (SERENYI *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2010; FOROUGH-ABARI e CADIEN, 2011; RAMÍREZ *et al.*, 2011) e deposição por camada atômica

(KUKLI *et al.*, 2001; HUANG *et al.*, 2011; BLANQUART *et al.*, 2012). Não foram encontrados na literatura outros trabalhos utilizando filmes e/ou guias de onda planares $(100-x)\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons terras raras.

Assim, pode-se concluir que a adição de Nb_2O_5 em vários sistemas vítreos dopados com lantanídeos apresentaram ótimos resultados com características estruturais que permitiram uma luminescência tanto na região do infravermelho quanto na região do visível. Também foi reportada a obtenção de filmes de Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ com excelentes propriedades ópticas indicando um grande potencial para obtenção dos guias de onda que são um dos objetivos nesse trabalho. O grande desafio desse trabalho será a preparação de um sistema binário $(100-x)\text{SiO}_2\text{-xNb}_2\text{O}_5$ com separação de fase controlada e distribuição de íons lantanídeos em ambientes de baixa energia de fônon. O controle na separação de fase formando um sistema nanocompósito transparente permitirá a exploração das propriedades do óxido de nióbio nanoestruturado.

1.6. O processo sol-gel e técnica dip-coating

Dentre os diversos métodos empregados para materiais fotônicos, o processo sol-gel tem apresenta muitas vantagens, como um controle de composição dos materiais em escala molecular, formando materiais multicomponentes; controle do tamanho de partículas, solubilidade de íons terras-raras; controle de propriedades ópticas, como índice de refração, sem falar na possibilidade de obter materiais em diversas formas como nanopartículas, filmes, guias de onda, xerogéis, vidros, etc. Assim na literatura são relatados diversos materiais utilizando esse método de preparo, dentre eles guias de onda e nanocompósitos à base de SiO_2 (ORIGNAC *et al.*, 1999; GONCALVES *et al.*, 2002; ZAMPEDRI *et al.*, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2004; GONÇALVES *et al.*, 2004; ALMEIDA *et al.*, 2005; ZAMPEDRI *et al.*, 2007; GONÇALVES, GUIMARÃES, *et al.*, 2008; GONÇALVES, MESSADDEQ, *et al.*, 2008; FERRARI *et al.*, 2010; CHIAPPINI *et al.*, 2011; FERRARI, J. L. *et al.*, 2011; FERRARI, JEFFERSON L. *et al.*, 2011; CUNHA *et al.*, 2012; FERRARI *et al.*, 2012).

Um sol pode ser definido como uma suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas em um líquido. Esse sol pode então servir de precursor para a formação de um gel através de reações de hidrólise e condensação, originando uma rede tridimensional contendo o solvente nos interstícios. A transformação sol-gel pode ser acompanhada por parâmetros reológicos. Uma vez formado o gel, pode-se dar origem a xerogéis ou

aerogéis, dependendo do tratamento posterior realizado nos géis para a eliminação do solvente. No caso de xerogéis, a eliminação do solvente é feita por tratamento térmico, e conforme os parâmetros cinéticos (temperatura e tempo) forma-se desde materiais com porosidade controlada. No caso da formação de aerogéis, utiliza-se condições supercríticas resultando em materiais de baixa densidade e área superficial extremamente elevada

A partir desta metodologia pode-se obter materiais nas mais diversas formas tais como partículas, filmes, cerâmicas ou fibras como pode ser visto na Figura 15, adaptada de Brinker que apresenta algumas rotas possíveis do processo sol gel (BRINKER, 1990).

Figura 15. Representação de algumas rotas do processo sol gel. Adaptada de Brinker (BRINKER, 1990)

Dentre os precursores utilizados para obtenção dos sóis estes podem ser os mais variados possíveis dependendo da aplicação de interesse. Dentre os precursores metálicos, podem-se citar os sais inorgânicos e alcóxidos. Os alcóxidos metálicos fazem parte da família dos compostos metalorgânicos que tem um ligante orgânico ligado a um átomo metálico. Esses precursores são os mais utilizados em trabalhos envolvendo o processo sol-gel na literatura, incluindo a obtenção de materiais fotônicos, devido a sua alta pureza, alto rendimento, seletividade na síntese, possibilidade de agregar grupos funcionais, além da disponibilidade comercial de alcóxidos de uma série de metais. No caso de materiais à base de SiO_2 o Tetraetilortosilicato (TEOS) é o mais utilizado e

consiste de um átomo de Si ligado a quatro grupos etil, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. O processo sol gel ocorre através de uma série de reações de hidrólise ou condensação. No caso da reação de hidrólise, o alcóxido pode reagir rapidamente com água de acordo com a seguinte reação:

Dependendo da quantidade de água do meio, da concentração das espécies e do catalisador (ácido ou básico) as reações de hidrólise e condensação se processarão com diferentes taxas, formando produtos com propriedades estruturais e morfológicas bem distintas. As reações de hidrólise total ou parcial do alcóxido se processam com a substituição de grupos $-\text{OR}$ por grupos $-\text{OH}$, como já exemplificado. Dependendo se as reações de hidrólise foram parciais ou totais, pode ocorrer condensação de diferentes espécies formando como produto a espécie condensada e o respectivo álcool ou moléculas de água:

As reações de condensação podem então continuar produzindo moléculas maiores em um processo de polimerização. Assim, uma das vantagens do processo sol gel está na possibilidade de controlar a composição e estrutura dos materiais variando a relação de concentrações $R=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR})_4]$, o pH do meio, a concentração final do alcóxido, natureza do precursor (no caso de alcóxido existem vários precursores com diferentes grupos funcionais), quantidade e natureza do solvente. Neste trabalho em particular, será utilizada a catalise ácida devido às características do produto final. Segundo Brinker, utilizando-se um pH ácido (<2), há introdução de grupos H_3O^+ e a taxa de polimerização do processo é proporcional à concentração desses grupos, segundo as reações:

A solubilidade de sílica em $\text{pH}<2$ é baixa e em $0<\text{pH}<2$ as espécies de silicatos não devem estar altamente ionizadas, ocorrendo especialmente a presença de redes formadas de partículas primárias pequenas, que tendem a ser menos ramificadas. Como

resultado de catálise ácida, temos a formação de uma rede com baixo volume de poros e alta densidade.

No presente trabalho foi utilizada a técnica dip-coating para deposição dos filmes. Essa técnica consiste da imersão e emersão de um substrato em meio líquido, que no caso do presente trabalho trata-se de um sol, à velocidade constante. Durante a emersão do substrato, esse arrasta uma parte do líquido que toma uma forma de cunha terminando em uma linha de secagem bem definida. Quando a velocidade da linha de secagem se iguala a velocidade do processo, este adquire um estado estático em relação à superfície do líquido. O processo divide-se em imersão, início, deposição, secagem e evaporação, podendo ser realizado ainda de forma contínua (Figura 16A a F). Em líquidos voláteis como álcoois a evaporação acompanha todas as demais etapas do processo. A espessura do filme está relacionada principalmente à posição da linha de fluxo dividindo as camadas móveis do movimento de imersão-emersão do substrato e, no presente trabalho, as taxas de hidrólise e condensação do sol utilizado. A vantagem de utilizar o processo sol-gel juntamente com a técnica dip-coating está no controle dos precursores utilizados e das condições de deposição, sendo possível um controle da microestrutura e de propriedades dos filmes depositados tais como: porosidade, tamanho de poro, área superficial e índice de refração, o que é extremamente interessante para aplicações ópticas como a desejada neste trabalho.

Figura 16. Etapas do processo de dip coating: (a) imersão, (b) início, (c) deposição e secagem, (d) secagem, (e) evaporação, (f) contínuo. Adaptada de Brinker (BRINKER, 1990).

2. OBJETIVOS

Levando em conta todo contexto apresentado na Introdução do presente trabalho, ou seja, a necessidade de materiais amplificadores ópticos com uma banda larga, a obtenção de circuitos fotônicos integrados, as propriedades interessantes dos íons lantanídeos para esse tipo de aplicação, a melhoria nas propriedades luminescentes de sistemas silicatos formando sistemas binários $(100-x)\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, as excelentes propriedades ópticas e estruturais do óxido de nióbio e a versatilidade do processo sol-gel no preparo desses materiais, são apresentados a seguir os objetivos do presente trabalho.

O objetivo principal desse trabalho é a síntese e caracterização estrutural e espectroscópica de um sistema binário $(100-x)\text{SiO}_2\text{-xNb}_2\text{O}_5$ obtido pelo processo sol-gel para aplicação como amplificadores ópticos. Mais especificamente, almeja-se a obtenção de um sistema nanoestruturado desse sistema binário dopados com os íons lantanídeos Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Será realizado um estudo sistemático avaliando-se as propriedades estruturais, vibracionais e morfológicas desses materiais e correlacionando-se com propriedades ópticas e espectroscópicas dos mesmos, que serão obtidos na forma de nanocompósitos e guias de onda. Em um primeiro momento serão realizados esses estudos utilizando a emissão na região do infravermelho próximo que é o foco principal desse trabalho. O íon Eu^{3+} será utilizado como sonda estrutural, a fim de se obter uma estimativa da simetria da vizinhança ocupada pelos íons lantanídeos, complementando o estudo estrutural, já que a simetria ocupada por esses íons influencia diretamente as propriedades luminescentes. Paralelamente, serão realizados estudos de emissão na região do visível, decorrentes dos processos de conversão ascendente, já que esses podem ser tanto um fator competitivo para emissão no infravermelho próximo, como também possibilitam uma série de aplicações. Estudos da dinâmica do processo de conversão ascendente de energia serão realizados em função da composição e propriedades estruturais. Também serão preparados materiais $(100-x)\text{SiO}_2\text{-xNb}_2\text{O}_5$ codopados com íons Tm^{3+} e Yb^{3+} para verificar tanto um aumento na largura de banda da emissão na região do infravermelho próximo como processos de conversão ascendente em outros comprimentos de onda. Finalmente serão inscritos canais nos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2\text{-xNb}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos para obtenção de guias de onda canais que são de interesse para a aplicação desejada.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparação dos materiais $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos

3.1.1. Preparação dos sóis $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$

A preparação dos sóis de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi realizada utilizando-se a metodologia sol-gel. O volume total dos sóis foi de 20 mL com concentração molar total de Si+Nb de $0,448 \text{ mol.L}^{-1}$. A partir dessa concentração molar total foram calculadas as concentrações e volumes respectivos necessários para satisfazer as diferentes proporções em mol entre Si/Nb e dos íons lantanídeos utilizados como dopantes. No presente trabalho foram utilizados os íons lantanídeos Er^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} . Foram preparados sóis variando-se a proporção de Si:Nb de 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 dopados com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} ; 90:10, 70:30 e 50:50 dopados com íons Eu^{3+} e 70:30 dopados com íons Tm^{3+} . Detalhes acerca da concentração dos íons lantanídeos serão descritos a seguir.

Como precursores de Nb_2O_5 e SiO_2 foram utilizados o etóxido de nióbio (Aldrich -99,95%) e tetraetilortosilicato (TEOS – Merck – 98%). Como precursores dos íons lantanídeos dopantes foram utilizadas soluções etanólicas dos respectivos cloretos: ErCl_3 , EuCl_3 , YbCl_3 e TmCl_3 . Essas soluções foram preparadas a partir da dissolução dos respectivos óxidos de lantanídeos com HCl, seguida de secagem a brandas temperaturas e adição de etanol anidro. A seguir essas soluções foram padronizadas com EDTA $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Foram utilizadas as proporções em mol 0,3 % em mol para os íons Er^{3+} e Eu^{3+} , 0,3 e 0,5% em mol para os íons Tm^{3+} e 1,2 e 2,0% em mol para os íons Yb^{3+} . Essas proporções foram calculadas com base no número de mols total Si+Nb.

O preparo dos sóis foi realizado da seguinte maneira. Inicialmente foi preparado um sol contendo o precursor de SiO_2 (sol 1). Em um béquer foi misturado o etanol anidro, TEOS e ácido clorídrico concentrado, para promover a catálise ácida, mantendo-se a relação volumétrica entre TEOS:HCl de 50:1. O sol foi mantido sob agitação magnética e temperatura ambiente durante todo o processo.

Paralelamente, em outro béquer foi preparado um sol do precursor de Nb_2O_5 , utilizando-se uma mistura de 2-etóxi-etanol (Aldrich-99%) com o etóxido de nióbio, em uma proporção volumétrica do 2-etóxi-etanol:etóxido de Nb de 10:1 (sol 2). Este solvente foi utilizado com o objetivo de retardar as reações de hidrólise e condensação, que no caso específico do precursor etóxido de nióbio acontecem com velocidade

superior a do precursor de silício. O controle na velocidade de hidrólise permite a formação de um sol final transparente, com controle na separação de fase, e, portanto com excelentes propriedades para a preparação de materiais fotônicos. Ao sol 2, foi adicionado etanol e a solução etanólica dos cloretos de íons lantanídeos. O sol também foi mantido sob agitação magnética e temperatura ambiente durante todo o processo.

O sol final (sol 3) foi preparado adicionando-se o sol 1 no béquer do sol 2 e HCl 0,27 mol.L⁻¹ para promover a hidrólise controlada do sol final que ficou em agitação por 30 minutos, filtrado em filtros Millipore de 0,22 µm e deixado em etapa de envelhecimento durante 16 horas previamente à deposição dos guias de onda.

3.1.2. Preparação dos guias de onda e filmes (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com íons lantanídeos

Após o preparo dos sóis, estes foram utilizados para deposição de guias de onda e filmes. Para preparação dos guias de onda foram utilizados substratos de SiO₂/Si (100) tipo p e para os filmes utilizados na caracterização espectroscópica por Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF), foram utilizados substratos de Si (100). Os substratos foram cortados com dimensões aproximadas de 1,3 cm de largura por 3 cm de comprimento e limpos cuidadosamente com detergente neutro, água, etanol e secos em temperatura ambiente. A deposição foi feita através da técnica de dip-coating com velocidade de 30 mm/min e tempo de imersão de 30 s. Entre cada deposição foi realizado um tratamento térmico a 900°C por 1 minuto até completar 50 camadas para os guias de onda e 30 camadas para os filmes.

3.1.3. Preparação dos nanocompósitos de (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com íons lantanídeos

Os materiais nanocompósitos (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com íons lantanídeos foram preparados após a utilização dos sóis para deposição dos guias de onda. Os sóis remanescentes foram deixados à temperatura ambiente para eliminação dos solventes e formação dos xerogéis. Depois de formados, os xerogéis foram macerados na forma de pó e tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C por 10 horas.

Para efeitos de comparação na caracterização estrutural dos nanocompósitos, foram utilizadas amostras de óxido de nióbio dopadas com Eu³⁺ obtidas do trabalho de Pereira (PEREIRA, 2012) que foram preparadas da seguinte maneira: Óxido de nióbio

de grau óptico (Nb_2O_5 – 99,9%), obtido da empresa CBMM (Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia, Brazil), foi dissolvido em ácido clorídrico concentrado, seguido de agitação a 70°C por 5 horas. Em seguida, uma alíquota dessa solução foi levada a 80°C para evaporação de água e retirada do excesso de HCl , adicionando-se etanol sob agitação. A seguir a solução foi dopada com EuCl_3 com proporção de 0,1% em mol de íons Eu^{3+} em relação ao número de mols de Nb_2O_5 . Finalmente, a solução dopada foi levada à evaporação até a formação de um pó, que foi submetido a posterior tratamento térmico a 600, 900 e 1100°C por 8 horas.

3.2. Difração de raios X (DRX)

Os nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos e Nb_2O_5 dopados com 0,1% em mol de íons Eu^{3+} na forma de pós foram submetidos às análises de difração de raios X utilizando-se um difratômetro Siemens-Bruker D5005 com radiação de $\text{CuK}(\alpha)$, com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, monocromador de grafite com passo de $0,02^\circ$ variando-se 2θ de 5 a 80° .

3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas em um microscópio de transmissão Tecnai G20 FEI Co. de 200Kv. Os nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} na forma de pó foram submetidos à banho de ultrassom por 20 minutos em álcool metílico. Uma gota do sobrenadante desta solução foi gotejada em grades de Cu com suporte de carbono de 200 mesh. A seguir, essas grades foram guardadas em dessecador até o momento da análise. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos.

3.4. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se um Micro-Raman labRAMHR HORIBA Jobin Yvon em uma faixa de 50 a 2000 cm^{-1} . Os nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} na forma de pós foram excitados por um laser operando em $\lambda=632,81 \text{ nm}$. Também foram utilizados os espectros de Nb_2O_5 dopados com 0,1% em mol de íons Eu^{3+} obtidos do trabalho de Pereira (PEREIRA, 2012) nas mesmas condições de análise, para efeitos de

comparação. Essas medidas foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara da Unesp.

3.5. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando o espectrômetro ABB Bomem MB102 series, coletados na região de 4000 a 200 cm^{-1} , com resolução espectral de 2 cm^{-1} . Foram utilizadas pastilhas de CsI, que foram obtidas macerando CsI juntamente com os nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} . Também foram utilizados os espectros de Nb_2O_5 dopados com 0,1% em mol de íons Eu^{3+} obtidos do trabalho de Pereira (PEREIRA, 2012) nas mesmas condições de análise, para efeitos de comparação.

3.6. Espectroscopia de Fotoluminescência

3.6.1. Espectroscopia de fotoluminescência na região do Infravermelho próximo

Os espectros de emissão na região do infravermelho próximo dos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} foram coletados utilizando um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon equipado com detector de fotodiodo InGaAs. A excitação foi feita por um laser de 977 nm (250 mW) (Crystalaser). Essas medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

Os espectros de emissão na região do infravermelho próximo dos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} foram coletados utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog 3-222 (FL3-222) Horiba Jobin Yvon equipado com detector de Ge resfriado (77K, N_2 líquido). A excitação foi feita por um laser em 980 nm, com potência de 800 mW. Os nanocompósitos de $70\text{Si}-30\text{Nb}$ co-dopados com 0,3% ou 0,5% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% ou 2,0% em mol de íons Yb^{3+} , foram obtidos nas mesmas condições, exceto a potência utilizada, que foi de 1500 mW. É importante salientar que os espectros de emissão do Tm^{3+} não foram corrigidos com relação à resposta do detector, que diminuiu consideravelmente após 1650 nm. Essas medidas foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

As curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} , co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} e do estado excitado 3F_4 dos nanocompósitos $70\text{Si}-30\text{Nb}$ co-dopados com 0,3% ou 0,5% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% ou 2,0% em mol de íons Yb^{3+} sob excitação em 980 nm para, foram obtidas sob excitação pulsada em 980 nm utilizando-se um OPO (Optical Parameter Oscillator) e um laser Nd:YAG (Ekspla) produzindo pulsos de 10 ns e registrando-se o sinal com um osciloscópio digital. Essas medidas foram realizadas no Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris da École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (LCMCP-ENCP-Paristech).

3.6.2. Espectroscopia de fotoluminescência dos nanocompósitos dopados com íons Eu^{3+}

Espectros de emissão e excitação dos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} foram coletados em um espectrofluorímetro Fluorolog 3-222 (FL3-222) HoribaJobin Yvon com lâmpada de Xe, variando-se os comprimentos de onda de excitação e emissão. Os tempos de vida foram coletados no mesmo instrumento com a lâmpada em modo pulsante com emissão e excitação fixados em 394 e 612 nm, respectivamente. Essas medidas foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

3.6.3. Espectroscopia de fotoluminescência na região do visível (Conversão Ascendente)

Espectros de emissão dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Er^{3+} , e co-dopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram coletados em um espectrômetro contendo uma esfera de integração para coleta do sinal acoplada a uma fibra óptica para levar o sinal ao detector. No caso das amostras na forma de guias de onda e dos materiais co-dopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} , o sinal foi coletado sem a utilização de esfera integradora, coletando o sinal com uma fibra óptica. Como fonte de excitação foi utilizado um laser operando em 980 nm (com potência de saída do laser ajustável para realização das medidas em função da potencia). Foi utilizado um filtro na emissão para eliminar a excitação. Todas as potências reportadas foram medidas na posição de incidência na amostra (potência do laser na amostra). Essas medidas foram realizadas

no Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris da École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (LCMCP-ENCP-Paristech).

3.7. Caracterização óptica dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos (M-Line)

As propriedades ópticas dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram obtidas pela técnica M-line, que é uma técnica que baseia-se no acoplamento por um prisma permitindo injeção de luz nos guias de onda. No presente trabalho foi utilizado o equipamento Metricon, modelo 2010, com polarizações nas componentes transversais elétrica (TE) e magnética (TM), três lasers em diferentes comprimentos de onda: 532; 632,8 e 1538 nm e um prisma cujo índice de refração é de 1,9648. Foram medidos os parâmetros ópticos de índice de refração, espessura, número de modos e ângulos de propagação. Após medidos esses parâmetros o aparato permite a obtenção da curva de dispersão do perfil do índice de refração em relação à profundidade do filme e também as curvas de dispersão do índice de refração em relação a faixa de comprimentos de onda utilizados. No caso da curva de dispersão do perfil do índice de refração em relação à profundidade do filme é utilizado o método inverso Wentzel–Kramers–Brillouin (CHIANG, 1985) para o cálculo usando os valores de índice de refração efetivo. Foi utilizada a equação de Cauchy para a construção das curvas de dispersão de índice de refração a partir dos valores de índice de refração determinados experimentalmente pelo instrumento M-Line.

3.8. Reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa foram coletados utilizando-se os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Er^{3+} na região de 200 a 450 nm, à temperatura ambiente, utilizando-se um espectrofotômetro Varian Cary 500 e o acessório de reflexão difusa Harryck Co Praying.

3.9. Inscrição dos canais nos guias de onda planares

Para inscrição dos canais nos guias de onda planares foi utilizado um laser de femtosegundo Clark de Ti:Safira de comprimento de 775 nm, com pulsos de duração de 150 fs, frequência de 1kHz e uma lente objetiva de abertura numérica (NA) de 0,25. A potência utilizada foi de 0,48 mW e a velocidade de varredura foi de 0,1 mm/s. Entre uma varredura e outra os guias de onda foram deslocados de 20 μm . A inscrição dos canais foi realizada no Instituto de Física de São Carlos da USP.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Nanocompósitos (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺

Nessa seção será apresentado um estudo sistemático correlacionando as propriedades estruturais e espectroscópicas utilizando os nanocompósitos de (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ preparados pelo método sol-gel, onde foram observados nanocristais de Nb₂O₅ dispersos em uma matriz amorfa de SiO₂. A influência da proporção em mol de Nb adicionada bem como a temperatura de tratamento térmico foram analisadas, a fim de verificar a formação das diferentes fases cristalinas de Nb₂O₅, devido ao polimorfismo e seu efeito na emissão em 1,5 µm e tempos de vida do estado excitado, visando a aplicação dos mesmos como amplificadores ópticos e dispositivos de multiplexagem por divisão de comprimento de onda (WDM). Para esta finalidade, foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho e Fotoluminescência na região do Infravermelho próximo.

4.1.1. Propriedades estruturais: DRX e MET-AR

Utilizando-se os nanocompósitos de (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ foram realizadas análises por difração de raios X (DRX) a fim de se identificar as diferentes fases cristalinas formadas dos materiais, verificar a influência das mesmas na propriedades luminescentes, bem como o efeito da temperatura de tratamento térmico no processo de cristalização, já que de acordo com a literatura, sabe-se que o Nb₂O₅ apresenta um caráter polimórfico, ou seja dependendo das condições de síntese, tratamento térmico, etc, este pode apresentar diferentes fases cristalinas formadas.

Os difratogramas de raios X para os nanocompósitos de (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ em diferentes proporções Si/Nb tratados a 900°C são apresentados na Figura 17A. O nanocompósito na proporção 90Si-10Nb apresentou somente um halo, entre 15 e 30°, típico de materiais amorfos, correspondente a SiO₂ (JCPDS 00-029-0085) presente nos nanocompósitos. Além disso, observa-se um pico em 22,6°, que indica início de cristalização do Nb₂O₅, já que esse pico tornou-se mais pronunciado com o aumento da proporção em mol (%) de Nb adicionada, bem como redução da relação sinal/ruído. A partir de 30% em mol de Nb adicionado nota-se o aparecimento de outros picos

correspondentes à formação de uma fase cristalina de Nb₂O₅, a chamada fase T ou fase γ (JCPDS 01-071-0336) (KATO e TAMURA, 1975). A atribuição dos planos cristalinos referentes a essa fase cristalina pode ser vista na mesma figura.

A fase T é ortorrômbica, com dimensões de cela unitária $a=6,175$; $b=29,175$; $c=3,930\text{\AA}$ e $D_x=5,236\text{ g.cm}^{-3}$ e faz parte do grupo espacial *Pbam*. A cela unitária Nb_{16,8}O₄₂ consiste de 16 átomos de Nb que se encontram em um plano paralelo ao plano (001) rodeados por seis ou sete átomos de oxigênio, formando octaedros ou bipirâmides pentagonais distorcidos, respectivamente. Mais precisamente, oito dos íons de Nb estão presentes em octaedros distorcidos, enquanto os outros oito íons de Nb ocupam bipirâmides pentagonais. Os átomos de Nb remanescentes (0,8 Nb) ocupam sítios intersticiais entre os planos (001) e são cercados por nove átomos de oxigênio (KATO e TAMURA, 1975; NOWAK e ZIOLEK, 1999). Na Figura 17A também pode-se notar que a partir do nanocompósito 60Si-40Nb, temos difratogramas com picos de cristalinidade comparáveis ao de Nb₂O₅ dopado com 0,1% em mol de Eu³⁺, tratado termicamente a 600°C, obtido de outro trabalho recente em nosso grupo (PEREIRA, 2012), o que evidencia a necessidade de uma temperatura maior para os nanocompósitos de (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ obterem a mesma fase cristalina do Nb₂O₅. Ko e Weissman (KO e WEISSMAN, 1990) atribuem esse comportamento devido à interação entre Nb₂O₅ e SiO₂ formando ligações Nb-O-Si que afetam a mobilidade do Nb₂O₅, resultando em temperaturas mais altas de aquecimento para a formação das mesmas fases cristalinas observadas no óxido puro.

A Figura 17B apresenta os difratogramas de raios X para os nanocompósitos de (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ em diferentes proporções Si/Nb tratados a 1000°C. Para esse tratamento térmico também foi observada a formação da fase cristalina T do Nb₂O₅. Nota-se também que em comparação aos nanocompósitos tratados a 900°C, há um decréscimo na relação sinal ruído, indicando um aumento na cristalinidade. Para a proporção 90Si-10Nb, ainda observa-se um difratograma somente com um halo, referente à SiO₂, porém com um início de cristalização de Nb₂O₅ mais bem definido. Para as demais proporções Si/Nb pode-se notar uma fase T mais claramente cristalizada em relação aos nanocompósitos tratados a 900°C, com picos adicionais de baixa intensidade que podem ser atribuídos a planos da fase M, como pode ser visto na Figura 17B.

Figura 17. Difratoigramas de raios X dos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb tratados termicamente a: (A) 900°C, (B) 1000°C e (C) 1100°C.

A Figura 17C apresenta os difratogramas dos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções Si/Nb tratados a 1100°C . A proporção 90Si-10Nb permaneceu mostrando somente um halo com apenas indícios de cristalização de Nb_2O_5 , ainda referente a fase T. A partir de 20% em mol de Nb adicionado, uma transformação de fase cristalina pode ser observada com picos adicionais que podem ser atribuídos a fase M, também conhecida como fase β (JCPDS 00-019-0862) (TERAO, 1965), com parâmetros de rede $a=22,100$, $b=7,6380$, $c=19,520 \text{ \AA}$, e $\beta=118,30^\circ$. A estrutura da fase M, que ainda não foi completamente determinada nos trabalhos encontrados na literatura, é descrita como intermediária à fase H. Alguns autores afirmam ainda que se trata do mesmo polimorfo, porém mal cristalizado (TERAO, 1965; MCCONNELL *et al.*, 1976; KO e WEISSMAN, 1990; NOWAK e ZIOLEK, 1999). Para efeito de comparação com os dados experimentais será utilizada a descrição da estrutura dessa fase cristalina. A fase H apresenta os parâmetros de rede $a=21,153$; $b=3,8233$; $c=19,356 \text{ \AA}$; $\beta=119,80^\circ$; $Z=14$ e $D_x=4,548 \text{ g.cm}^{-3}$ e faz parte do grupo espacial $P2_1/m$ com (KATO, 1976). A estrutura altamente ordenada contém blocos de 3×4 e 3×5 de octaedros (NbO_6) interligados pelos vértices com octaedros de seu próprio bloco e com octaedros de outros blocos. Mais precisamente, 27 átomos de nióbio são octaedros e apenas 1 tem coordenação tetraédrica nas junções dos blocos. Dentre os 27 átomos de nióbio localizados em octaedros, 22 compartilham arestas (Edge-shared ou ES), enquanto apenas 5 compartilham vértices (Corner-shared ou CS) (MCCONNELL *et al.*, 1976). Analisando-se os parâmetros de rede apresentados nota-se que as duas fases cristalinas realmente podem ser similares, o que será corroborado por outras técnicas a serem apresentadas. As estruturas das fases M e H são quase idênticas, porém os picos são relativamente mais largos para a fase M, como pode ser visto nos difratogramas de Nb_2O_5 , tratados termicamente a 900 e 1100°C obtidos do trabalho de Pereira (PEREIRA, 2012), em que se observou a formação das fases M e H, respectivamente. Esse alargamento sempre ocorre para nanocristais, e por essa razão alguns autores tem considerado somente a formação da fase H, sem menção à fase M. Francisco e Gushikem (FRANCISCO e GUSHIKEM, 2002) e Aronne *et al.* (ARONNE *et al.*, 2007), atribuíram somente a formação das fases T e H, dependendo da proporção de Nb e temperatura de tratamento térmico e em ambos os casos, o precursor NbCl_5 foi utilizado. No caso do presente trabalho, embora a maioria da fase cristalina formada a 1100°C seja referente à fase M, dependendo da proporção em mol de Nb (20 a 40% em mol) notou-se a presença de alguns picos remanescentes da fase T. Esse comportamento

também pode ser explicado devido a interação entre Nb₂O₅ e SiO₂ formando ligações Nb-O-Si que afetam a mobilidade do Nb₂O₅, resultando em uma retenção da fase cristalina formada em uma temperatura mais baixa.

Através da equação de Scherrer (PATTERSON, 1939) (Equação 1) foi possível calcular o tamanho médio de cristalito, usando os planos (001) para fase T e (121) para fase M.

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cos \theta} \text{ (Equação 1)}$$

onde t é o tamanho de cristalito, λ o comprimento da radiação de Cu (1,5406), B é a largura integrada (largura a meia altura/intensidade do pico) referente aos planos (001) para 900 e 1000°C ou (-513) para 1100°C (picos mais intensos) e θ é o ângulo de difração. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Tamanho médio de cristalitos dos nanocompósitos de (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ em diferentes proporções Si/Nb e tratamentos térmicos

Amostras	Tamanho médio de cristalito (nm)
70SiO ₂ -30Nb ₂ O ₅ -900°C	7,0
70SiO ₂ -30Nb ₂ O ₅ -1000°C	20,2
70SiO ₂ -30Nb ₂ O ₅ -1100°C	15,4
50SiO ₂ -50Nb ₂ O ₅ -900°C	20,2
50SiO ₂ -50Nb ₂ O ₅ -1000°C	30,1
50SiO ₂ -50Nb ₂ O ₅ -1100°C	24,4

Analisando-se os resultados pôde-se observar que todas as amostras apresentaram tamanho médio de cristalito nanométrico com valores de 7 a 30,1 nm. Para a fase T (900 e 1000°C), o tamanho médio de cristalito aumentou conforme aumentou-se a temperatura de tratamento térmico e a proporção em mol de Nb adicionada. Já para a fase M (1100°C), obteve-se valores de cristalito menores que a fase T, porém também observou-se um aumento nos valores conforme aumenta-se a concentração de Nb. Esta diminuição de tamanho de cristalito para a fase M provavelmente ocorreu pela formação de diferentes fases cristalinas. A obtenção de

nanocristais na ordem de no máximo 34 nm é interessante para o tipo de aplicação desejada no presente trabalho, já que cristais de grande dimensão poderiam levar à fenômenos como espalhamento Rayleigh da luz.

A Figura 18 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR) dos nanocompósitos $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} . Analisando-se as imagens, pode-se notar a formação de um material nanocompósito, que juntamente com os resultados das análises de difração de raios X, evidenciam a cristalização controlada de Nb_2O_5 com formação de partículas nanométricas. É interessante notar que mesmo a amostra 90Si-10Nb apresenta separação de fase controlada, que não havia sido observada claramente nas análises por DRX, que indicavam apenas um indício de cristalização. O tamanho das partículas aumentou conforme aumentou-se a temperatura de tratamento térmico e a proporção em mol de Nb (%) adicionada. Analisando-se os padrões de difração de elétrons pôde-se notar que esses são diferentes, evidenciando a formação de diferentes fases cristalinas, corroborando com os resultados observados nas análises de DRX.

Assim, diante dos resultados apresentados nessa seção pôde-se observar que os nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} apresentaram a cristalização de Nb_2O_5 , com tamanho de cristalito em escala nanométrica e uma separação de fase controlada, com uma dependência na variação no tamanho dos cristais com a composição e tratamento térmico. Além disso, nota-se que esses nanocristais apresentaram-se na forma de diferentes fases cristalinas, devido ao polimorfismo do Nb_2O_5 , cuja formação depende tanto da proporção em mol (%) de Nb adicionada bem como da temperatura de tratamento térmico dos materiais.

Figura 18. Imagens de MET-AR dos nanocompósitos $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} : (A) 90Si-10Nb tratada termicamente a 900°C , (B) 70Si-30Nb tratada termicamente 900°C , (C) 70Si-30Nb tratada termicamente a 1000°C , (D) 70Si-30Nb tratada termicamente a 1100°C , (E) 50Si-50Nb tratada termicamente 900°C , (F) 50Si-50Nb tratada termicamente 1000°C , e (G) 50Si-50Nb tratada termicamente 1100°C por 10 horas. Detalhe: difração de elétrons mostrando a cristalização dos nanocompósitos.

4.1.2. Propriedades estruturais: Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) e Espectroscopia Raman

As propriedades estruturais também foram estudadas pelas espectroscopias IVTF e Raman. Como descrito anteriormente, o Nb_2O_5 apresenta muitos polimorfos, que por sua vez apresentam muitos poliedros Nb-O, arrançados em uma estrutura complexa. Os poliedros mais frequentes são octaedros (NbO_6) distorcidos, presentes nas fases T e H, em diferentes graus de distorção. Na fase H, especificamente, os octaedros compartilham arestas (Edge-Shared ou ES) e vértices (Corner-shared ou CS) com outros octaedros. Como descrito por McConnel *et al.* (MCCONNELL *et al.*, 1976), os octaedros CS exibem pequenas distorções, enquanto os ES apresentam mudanças significativas na ligação Nb-O, o que leva a grandes distorções. De acordo com os mesmos autores, a fase H apresenta não somente octaedros CS, mas também ES compartilhando uma, duas ou três arestas. Além disso, essa estrutura também apresenta um tetraedro (NbO_4). Já que as fases M e H são muito similares, como discutido na seção anterior, os espectros Raman também se apresentam muito similares e por isso as atribuições vibracionais nessa seção serão feitas com na estrutura da fase H, reportado por McConnel *et al.* No caso da fase T, observa-se átomos de nióbio rodeados não somente por seis átomos de oxigênios, o que gera os já citados octaedros distorcidos, mas também a possibilidade de sete átomos de oxigênios em sua esfera de coordenação formando bipirâmides pentagonais. Além disso, 0,8 átomos de Nb por cela unitária ocupam sítios intersticiais e são rodeados por nove átomos de oxigênio. Além dos modos vibracionais relativos à Nb_2O_5 , os diferentes modos vibracionais de SiO_2 puderam ser monitorados por IVTF, bem como as ligações Si-O-M (M=Metal de transição), como reportado na literatura por alguns autores. Assim, nessa seção serão apresentados os resultados obtidos pelas espectroscopias IVTF e Raman, que trouxeram importantes informações à caracterização estrutural dos nanocompósitos $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} são apresentados na Figura 19, bem como uma comparação com os espectros Raman de Nb_2O_5 dopados com 0,1% em mol de íons Eu^{3+} obtidos de Pereira (PEREIRA, 2012), em uma menor temperatura, correspondendo à mesma fase cristalina

dos nanocompósitos, como discutido na seção anterior. Nessas análises foram utilizados nanocompósitos dopados com íons Eu^{3+} , uma vez que o comprimento de onda do laser incidente foi 632,8 nm e não ocorre luminescência na região analisada. No caso das amostras dopadas com íons Er^{3+} ocorre forte luminescência na região analisada interferindo nas análises. Todas as bandas observadas nas figuras podem ser atribuídas a modos vibracionais Nb-O. Os modos ativos de SiO_2 não foram detectados devido a polarizabilidade das ligações Nb-O serem muito maiores que as das ligações Si-O, e a intensidade das bandas Raman relacionadas à Nb_2O_5 serem de ordens maiores que as de SiO_2 (ARONNE *et al.*, 2005; ARONNE *et al.*, 2007).

Na Figura 19A, apresentando os espectros dos nanocompósitos tratados termicamente a 900°C , observa-se uma banda intensa em 725 cm^{-1} para o nanocompósito 90Si-10Nb que desloca-se para 720 cm^{-1} e 697 cm^{-1} conforme aumentou-se a proporção em mol de Nb para 30% e 50% respectivamente, apresentando então um valor muito próximo do Nb_2O_5 tratado termicamente a 600°C (Nb 600°C), 695 cm^{-1} . Esse modo vibracional é atribuído ao estiramento simétrico (ν_1) de Nb-O observado em outros trabalhos da fase T na literatura (JEHNG e WACHS, 1991; ARONNE *et al.*, 2007). As bandas em 230 e 300 cm^{-1} observadas para o Nb_2O_5 tratado termicamente a 600°C , similares as observadas para os nanocompósitos 70Si-30Nb e 50Si-50Nb, são características de modos de deformação da ligação Nb-O-Nb (ν_4), como constatado em outros trabalhos da fase T na literatura (JEHNG e WACHS, 1991; OREL *et al.*, 1998). Comparando-se os espectros dos nanocompósitos, observa-se que a proporção 90Si-10Nb apresentou uma menor intensidade para as bandas em 230 e 300 cm^{-1} . Conforme aumentou-se a proporção em mol de Nb para 30 e 50%, as bandas mostraram-se mais intensas, indicando uma cristalinidade maior destes nanocompósitos bem como um maior volume dos nanocristais de Nb_2O_5 , dispersos na matriz de SiO_2 , corroborando com os resultados da seção anterior. O mesmo comportamento foi observado para as bandas em 130 e 70 cm^{-1} . Bandas no espectro Raman abaixo de 200 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração óptica e acústica de nanocristais de Nb_2O_5 (MCCONNELL *et al.*, 1976). Ainda com respeito a amostra 90Si-10Nb, pode-se notar que os modos vibracionais aqui apresentados, relativos a fase T, foram observados em todas as temperaturas de tratamento térmico, nas Figura 19A, B e C, corroborando com o observado nas análises de DRX, ou seja, que temos somente a formação da fase T para essa proporção Si/Nb, independentemente da temperatura utilizada. Deve-se ainda

ressaltar que todos os modos vibracionais relativos ao Nb_2O_5 para essa fase cristalina, foram observados em deslocamentos Raman menores que 800 cm^{-1} , o que torna interessante estes nanocompósitos como matriz para íons lantanídeos em aplicações ópticas, já que uma baixa energia fonônica evita possíveis mecanismos não radiativos o que por sua vez levam a supressão da luminescência. Finalmente, as bandas observadas para a fase T apresentaram-se alargadas devido ao grande número de íons de Nb hexa ou hepta-coordenados por cela unitária resultando em uma estrutura complexa de Nb_2O_5 com muitos sítios.

A temperatura de tratamento de 1000°C traz algumas modificações estruturais para os nanocompósitos 70Si-30Nb e 50Si-50Nb. A maioria das bandas também pode ser atribuída à fase T de Nb_2O_5 , concordando com o observado nas análises de DRX. Porém uma banda mais fina em 995 cm^{-1} observada nos nanocompósitos 70Si-30Nb e 50Si-50Nb, pode ser atribuída ao estiramento simétrico (ν_1 - A_{1g}) de poliedros NbO_6 , característicos da fase H de Nb_2O_5 , de estrutura altamente ordenada. De acordo com McConnel *et al.* (MCCONNELL *et al.*, 1976), esse modo vibracional ativo no Raman, refere-se a banda de maior frequência da fase H e é o mais relevante para identificação de octaedros NbO_6 altamente ordenados. Dependendo do grau de ordem, a largura e intensidade do pico são alteradas, e dessa forma, uma banda de baixa intensidade ou a ausência da mesma são esperadas em estruturas desordenadas. No caso da fase T, esta banda não foi observada. Assim, as análises por espectroscopia Raman permitiram confirmar que realmente a fase M é similar à fase H, já que apresenta uma banda característica da mesma. Além disso, diferentemente do observado nas análises de DRX, onde se observam somente picos muito pequenos de intensidade similar ao sinal/ruído, na espectroscopia Raman pôde-se observar que nesta temperatura já começa a cristalização da fase M.

A Figura 19C apresenta os espectros Raman para os nanocompósitos tratados termicamente a 1100°C . Os espectros Raman de Nb_2O_5 tratados termicamente a 900 e 1100°C também são apresentados na figura para representar mais uma vez a similaridade das fases cristalinas M e H. Pode-se notar claramente que para a fase H, temos bandas mais finas e bem definidas, confirmando o grau de maior ordem dessa fase.

Figura 19. Espectros Raman dos nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb tratados termicamente a: (A) 900°C, (B) 1000°C e (C) 1100°C.

As fases H e M de Nb₂O₅, (que correspondem as amostras de Nb₂O₅ tratado termicamente a 900 e 1100°C, respectivamente), apresentaram bandas em 995, 900 e 840 cm⁻¹, que também foram observadas para os nanocompósitos 70Si-30Nb e 50Si-50Nb tratados a 1100°C. McConnell *et al.* (MCCONNELL *et al.*, 1976), atribuíram bandas na faixa de 760-1100 cm⁻¹ à estiramentos Nb-O de diferentes tipos de octaedros. Como discutido na seção das análises de DRX, a fase M, exibe uma estrutura em blocos com diferentes tipos de octaedros (CS ou ES). Normalmente, o estiramento simétrico Nb-O (ν_1), correspondente à octaedros ES aparece nas mais altas frequências e os octaedros CS em frequências mais baixas que esta. Assim, as bandas em 995 e 900 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento simétrico (ν_1 -A_{1g}) de octaedros ES e CS, respectivamente. Nessa estrutura, cinco átomos de nióbio por cela unitária são do tipo CS, enquanto vinte e dois são ES. A maior intensidade da banda em 995 cm⁻¹ pode ser explicada pelo maior número de octaedros do tipo ES. Além disso, McConnel *et al.* atribuíram essas bandas de 760-1100 cm⁻¹ à modos ópticos longitudinais (LO) enquanto as bandas que aparecem na região de 620-680 cm⁻¹ referem-se aos modos ópticos transversais (TO) dos diferentes arranjos octaédricos. No presente trabalho foram observadas bandas em 678 e 625 cm⁻¹ para o Nb₂O₅ tratado termicamente a 900°C, com valores similares para os nanocompósitos. A banda de baixa intensidade em 840 cm⁻¹ corresponde ao modo vibracional ν_1 (A₁) do NbO₄, o único íon Nb coordenado de forma tetraédrica presente na estrutura da fase H.

Finalmente, as bandas observadas em frequências médias a 550, 470 e 350 cm⁻¹, podem ser atribuídas ao modo ν_5 (T_{2g}), tipicamente presente em estruturas em bloco. A banda em 350 cm⁻¹ é especificamente característica de octaedros CS. As bandas múltiplas de 290-260 cm⁻¹ são típicas dos modos ativos no infravermelho ν_3 e ν_4 (T_{1u}) e aparecem como um multiplete alargado devido a distorção dos octaedros. As bandas em 207, 238 e 264 cm⁻¹ são característicos dos modos ν_6 (T_{2u}) e também se apresentam alargados devido a distorção. Em 125 cm⁻¹ há uma banda que também foi observada para a fase T, porém, para 1100°C essa banda é mais simétrica e fina, que de acordo com McConnell *et al.* indica uma estrutura mais ordenada.

Assim, pôde-se concluir que os resultados da análise por espectroscopia Raman corroboraram com o observado nas análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão, ou seja, a separação de fase controlada e a formação de duas fases cristalinas distintas de Nb₂O₅: a fase T à 900°C e 1000°C, e a fase M a 1100°C.

Além disso, pode-se observar a cristalização da fase M já a 1000°C e que as estruturas da fase M e da fase H, são muito similares como observados pelos espectros do presente trabalho e pelos trabalhos de McConnell *et al.* (MCCONNELL *et al.*, 1976) e outros da literatura (IKEYA e SENNA, 1988; ARONNE *et al.*, 2005; ARONNE *et al.*, 2007). Finalmente, pôde-se observar que para os nanocompósitos com a adição de 10% em mol de Nb, ocorre somente a formação da fase T já que os espectros Raman dos nanocompósitos com essa proporção apresentam-se similares para todos os tratamentos térmicos estudados.

Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

A Figura 20 apresenta os espectros de IVTF dos nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} nas proporções em mol Si/Nb de 90Si-10Nb, 70Si-30Nb e 50Si-50Nb. Na Figura 20A, são apresentados os espectros do nanocompósito 90Si-10Nb tratados termicamente em diferentes temperaturas, bem como o espectro do nanocompósito sem tratamento. Na primeira parte do espectro são observadas duas bandas 3440 e 1640 cm^{-1} , que são atribuídas a modos de estiramento e vibração de grupos OH (FERRARI *et al.*, 2010; FERRARI, JEFFERSON L. *et al.*, 2011). Conforme aumentou-se a temperatura dos tratamentos térmicos do nanocompósito nota-se que a intensidade dessas bandas diminuiu, atestando assim a eliminação de grupos OH ou chegando a concentrações mínimas dos mesmos. A eliminação desses grupos é crucial no presente trabalho, já que a energia da emissão em 1,5 μm dos íons Er^{3+} , decorrente da transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, corresponde a energia do segundo harmônico da vibração de estiramento de grupos –OH. Assim um processo de relaxação não radiativa do estado ${}^4\text{I}_{13/2}$ pode ocorrer pela excitação de dois quanta vibracionais de grupos –OH. O mesmo foi observado para as outras proporções Si/Nb estudadas. Na região de 1400-400 cm^{-1} as bandas de maior intensidade observadas correspondem aos diferentes modos vibracionais Si-O. Além disso, modos vibracionais referentes à Si-OH, Si-O-Nb e modos vibracionais aos diferentes polimorfos de Nb_2O_5 podem ser observados nessa região. As Figuras 20B a D apresentam os espectros dos nanocompósitos 90Si-10Nb, 70Si-30Nb, 50Si-50Nb tratados termicamente a 900°C, 1000°C e 1100°C respectivamente, na região de 1600-250 cm^{-1} , para uma melhor análise desses modos.

Figura 20. Espectros IVTF dos nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} : (A) 90Si-10Nb tratado termicamente em diferentes temperaturas; 90Si-10Nb, 70Si-30Nb, 50Si-50Nb tratados termicamente a: (B) 900°C, (C) 1000°C e (D) 1100°C

A SiO_2 apresenta três modos vibracionais principais referentes as ligações Si-O-Si: 460 cm^{-1} , atribuído ao modo transversal óptico (TO) dos movimentos “rocking” perpendiculares ao plano Si-O-Si (ρ Si-O-Si); 800 cm^{-1} , atribuído ao modo transversal óptico relacionado ao estiramento simétrico (ν_s Si-O-Si) do átomo de O ao longo de uma linha dividindo o ângulo Si-O-Si e 1070 cm^{-1} atribuído ao modo transversal óptico (TO) do estiramento assimétrico ao longo da linha paralela ao eixo Si-Si. O ombro observado em 1250 cm^{-1} é atribuído à componente longitudinal óptica (LO) do mesmo estiramento assimétrico ou a um misto das componentes LO-TO com caráter longitudinal dominante. Alguns autores reportam que esse ombro é mais intenso em materiais poroso (ALMEIDA *et al.*, 1990; ALMEIDA e PANTANO, 1990; INNOCENZI, 2003; ARONNE *et al.*, 2007). Todos esses modos foram observados nos

nanocompósitos estudados como pode ser visto nas Figuras 20B a D.

A banda em 950 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos das ligações Si-OH e Si-O-Nb (FRANCISCO e GUSHIKEM, 2002; ARONNE *et al.*, 2007). Essa banda pode ser deslocada, dependendo da energia da ligação O-M (M=metal de transição) e da massa atômica do metal. No presente trabalho, um deslocamento pôde ser observado conforme aumentou-se a proporção em mol de Nb adicionada de 10 para 50% em mol. Esse deslocamento evidencia a formação de um sistema binário com uma ligação covalente entre SiO_2 e Nb_2O_5 formando ligações Si-O-Nb (FRANCISCO e GUSHIKEM, 2002; JULIÁN *et al.*, 2003; ARONNE *et al.*, 2007).

Em relação aos modos vibracionais típicos de Nb_2O_5 , três estiramentos Nb-O foram encontrados na literatura (ARONNE *et al.*, 2007): estiramento colinear Nb-O-Nb ($850\text{-}800\text{ cm}^{-1}$), estiramento da ligação em ponte Nb-O-Nb ($750\text{-}580\text{ cm}^{-1}$) e estiramento Nb_3O em frequências médias ($500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Comparando-se com as regiões de estiramentos característicos de Si-O, pode-se observar que algumas estão sobrepostas com as regiões características dos estiramentos de Nb-O em 800 e 450 cm^{-1} , e assim foram observadas somente as bandas na região de 600 a 700 cm^{-1} , como também foi observado por Aronne *et al.* (ARONNE *et al.*, 2007). Analisando-se os espectros da Figura 20, pode-se notar uma banda em 670 cm^{-1} , que se deslocou conforme aumentou-se a proporção em mol (%) adicionada. De acordo com a literatura, bandas na região de $740\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas mais precisamente ao estiramento da ligação em ponte Nb-O-Nb de octaedros compartilhando arestas no plano cristalino *ab* (OREL *et al.*, 1998). Finalmente foi observada uma banda em 350 cm^{-1} que teve um aumento na intensidade, conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionada. De acordo com Ikeya e Senna (IKEYA e SENNA, 1988), as bandas na região entre 350 e 180 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações angulares da ligação Nb-O.

Portanto, pode-se observar que os resultados obtidos nas análises de espectroscopia Raman e IVTF apresentadas nessa seção corroboraram o observado nas análises de DRX e MET-AR, ou seja, que ligações Si-O-Nb estão presentes na rede de SiO_2 , evidenciando a formação dos nanocompósitos $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$. A adição de nióbio a rede de SiO_2 promove separação de fase, devido a cristalização das diferentes fases de Nb_2O_5 , que demonstraram dependência quanto a temperatura e proporção em mol (%) de Nb adicionada. Também é interessante ressaltar que os modos de vibração de Nb_2O_5 apresentam-se na região de 600 a 700 cm^{-1} , o que indica uma energia fonônica

do material nanocompósito $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ formado em frequências mais baixas que a de SiO_2 pura, o que torna esse sistema interessante para as aplicações desejadas no presente trabalho. A compreensão de como ocorre a distribuição dos íons lantanídeos nesses materiais será de fundamental importância para se compreender as propriedades espectroscópicas. Se grande parte dos íons lantanídeos se distribuírem preferencialmente nos sítios de mais baixa energia de fônon, isto pode levar a resultados mais interessantes que aqueles apresentados para os íons em sílica e, portanto extremamente motivadores para esta aplicação específica. Isto já foi discutido anteriormente, porém vale ressaltar novamente a importância do controle da microestrutura dos íons lantanídeos, já que um ambiente com alta energia de fônon da matriz hospedeira dos íons terra-rara, no caso os íons Er^{3+} , pode levar a processos não radiativos via relaxação multifonônica, suprimindo a luminescência do material. Esses fatores serão mais bem discutidos nas seções referentes aos estudos de luminescência. Finalmente, a eliminação de grupos OH foi observada com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que também é interessante para a aplicação desejada, já que a presença desses grupos também poderia levar a uma supressão da luminescência.

4.1.3. Espectroscopia de fotoluminescência na região do Infravermelho próximo

Nesta seção serão apresentados os resultados da espectroscopia de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos para os nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} . Após os resultados obtidos na caracterização estrutural através das técnicas DRX, MET-AR e espectroscopias Raman e IVTF, foi possível traçar uma relação com os resultados aqui apresentados em vários aspectos, principalmente entre a proporção em mol (%) de Nb adicionada, temperaturas de tratamento térmico, além de outros fatores relacionados a supressão da fotoluminescência como a presença de grupos OH e a energia fonônica do material. Também serão apresentados os resultados do tempo de vida do estado excitado dos íons $^4\text{I}_{13/2}$ íons Er^{3+} , trazendo mais informações que corroboram com o observado nas demais caracterizações, e revelam detalhes da distribuição dos íons lantanídeos no sistema nanocompósito.

Os espectros de emissão de fotoluminescência na região do Infravermelho próximo são apresentados nas Figuras 21 a 25. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente com excitação a 980 nm, excitando-se assim o estado $^4\text{I}_{11/2}$ íons Er^{3+} . Analisando os espectros, pode-se observar que todos os nanocompósitos estudados apresentaram uma emissão com banda alargada com máximo em torno de 1532 nm, que pode ser atribuída à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} . Essa forte emissão observada se deve a eliminação de grupos OH, como visto na caracterização IVTF, e a presença dos íons Er^{3+} em uma região de baixa energia fonônica, eliminando ou reduzindo a contribuição dos processos não radiativos por relaxação multifonônica.

A forma (número de componentes Stark) e a largura de banda apresentaram claramente uma dependência com a proporção em mol (%) de Nb adicionada e a temperatura de tratamento térmico. Os valores de largura de banda medidos como largura a meia altura (FWHM) são apresentados na Tabela 2. Pode-se notar que quanto maior a proporção em mol (%) de Nb adicionada e temperatura de tratamento térmico, maior a largura de banda, com valores variando de 62 a 84 nm, exceto para os nanocompósitos 70Si-30Nb, 60Si-40Nb e 50Si-50Nb tratados termicamente a 1100°C, onde se observa uma diminuição, com valores de 56, 57 e 48 nm, respectivamente.

Analisando-se os espectros separadamente pode-se notar que os espectros dos nanocompósitos 90Si-10Nb e 80Si-20Nb apresentados nas Figuras 21 e 22,

respectivamente, são similares em todas as temperaturas de tratamento térmico, enquanto que para o nanocompósito 70Si-30Nb (Figura 23), no espectro da temperatura de 1000°C, nota-se um número diferente de componentes Stark, além de um maior valor de largura de banda (Tabela 2). Já para a temperatura de 1100°C, nota-se uma diminuição no valor da largura de banda. Para as amostras 60Si-40Nb e 50Si-50Nb (Figuras 24 e 25, respectivamente) tratadas termicamente a 900°C os espectros já apresentam um maior número de componentes Stark.

O alargamento inomogêneo observado indica a presença dos íons Er^{3+} em diferentes sítios de simetria e componentes Stark originadas pela quebra de degenerescência dos níveis de energia dos íons Er^{3+} devido a ocupação destes na matriz dos nanocompósitos. Um comportamento similar foi observado para nanocompósitos de SiO_2 contendo nanocristais da fase β de Ta_2O_5 ortorrômbica dopados com íons Er^{3+} (FERRARI, JEFFERSON L. *et al.*, 2011). Assim, pode-se explicar os altos valores de FWHM pela presença de íons Er^{3+} em sítios ricos em Nb_2O_5 , substituindo ou ocupando sítios intersticiais em sua complexa estrutura. Mignotte (MIGNOTTE, 2001) observou em estudos da determinação de sítios de Er^{3+} em LiNbO_3 por EXAFS e WAXS que os mesmos estão localizados em sítios de Nb ou em sítios de Nb e Li, dependendo da temperatura de tratamento térmico. Como visto nas seções referentes à caracterização estrutural, a fase T ortorrômbica, a 900 e 1000°C apresenta dois tipos de poliedros para os átomos de Nb (bipirâmides pentagonais e octaedros), enquanto a fase M, somente um, (octaedros), sendo que esta última é mais bem organizada, em blocos de octaedros. Esses diferentes tipos de poliedros geram diferentes possíveis sítios de simetria a serem ocupados por estes íons Er^{3+} . Portanto esse aumento para os valores de FWHM para os nanocompósitos tratados termicamente a 900 e 1000°C e a diminuição para os tratados termicamente a 1100°C, pode ser explicado por essas diferenças dos polimorfos de Nb_2O_5 .

Os valores de FWHM obtidos para os nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} são comparáveis ou maiores que outros materiais dopados com íons Er^{3+} encontrados na literatura, tais como: vidros de SiO_2 - 45 nm (NING *et al.*, 2006); vidros germanosilicatos de Nb_2O_5 - 45 a 47 nm; dependendo da concentração de Er^{3+} (SANTOS *et al.*, 2010); vidros fosfoniobatos - 30 nm (BARBOSA *et al.*, 2006), além de outros sistemas binários $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ (onde M=metal de transição), tais como $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ (ALMEIDA *et al.*, 2004; GONÇALVES

et al., 2004), SiO₂-ZrO₂ (GONÇALVES, GUIMARÃES, *et al.*, 2008; GONÇALVES, MESSADDEQ, *et al.*, 2008), SiO₂-TiO₂(ZAMPEDRI *et al.*, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2004; ALMEIDA *et al.*, 2005) e SiO₂-Ta₂O₅(FERRARI *et al.*, 2010) na forma de guias de onda com valores de FWHM de 48, 34, 45 e 64 nm, respectivamente. Uma comparação em particular deve ser feita com nanocompósitos de (1-x)SiO₂-xTa₂O₅ dopados com íons Er³⁺, os quais contêm cristais ortorrômnicos de Ta₂O₅ em matriz de SiO₂, com valores de largura de banda variando entre 74 e 91 nm, dependendo da proporção em mol (%) de Ta adicionada (FERRARI, JEFFERSON L. *et al.*, 2011). Essa comparação é interessante já que ambos os sistemas, contendo Ta₂O₅ e Nb₂O₅, apresentaram esse altos valores de FWHM devido à complexa estrutura dos mesmos.

Importante ressaltar que a emissão de Nb₂O₅ ortorrômnico (fase T) dopado com íons Er³⁺, apresenta uma largura de banda similar aos nanocompósitos de razão molar 50Si-50Nb deste trabalho. Esses resultados mostram propriedades interessantes e peculiares de luminescência de íons lantanídeos em sistemas nanocompósitos. Normalmente o que ocorre em sistemas binários SiO₂-M_xO_y, é uma diminuição da largura da banda com a cristalização. Porém neste trabalho nota-se claramente um alargamento inomogêneo elevado. Ressalta-se novamente também que o espectro de emissão é completamente diferente de íons Er³⁺ em sistema amorfo a base de SiO₂. Outra forte indicação de distribuição dos íons lantanídeos preferencialmente na rede Nb₂O₅ pode ser notada quando analisado o tempo de vida do estado emissor ⁴I_{13/2} que será discutido detalhadamente mais adiante. Além disso, a observação de fenômenos de conversão ascendente de energia, que também será discutido em detalhes, revela sem dúvida a presença de íons Er³⁺ em regiões ricas em Nb₂O₅, com baixa energia de fônon.

Os valores de largura de banda são um parâmetro óptico importante, já que estão relacionados ao número de canais nos dispositivos WDM e EDPWA. Assim, uma maior largura de banda possibilita a aplicação desses materiais não somente na banda C, mas nas bandas S e L de telecomunicações, sem a necessidade de uma co-dopagem com outros íons ativos para um alargamento desta emissão. Esta última estratégia tem sido reportada na literatura, principalmente em sistemas diferentes aos teluritos.

Figura 21. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 90SiO₂-10Nb₂O₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ tratados termicamente em diferentes temperaturas sob excitação em 980 nm, evidenciando a emissão relativa à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er³⁺.

Figura 22. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 80SiO₂-20Nb₂O₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ tratados termicamente em diferentes temperaturas sob excitação em 980 nm, evidenciando a emissão relativa à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er³⁺.

Figura 23. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 70SiO₂-30Nb₂O₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ tratados termicamente em diferentes temperaturas sob excitação em 980 nm, evidenciando a emissão relativa à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er³⁺.

Figura 24. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 60SiO₂-40Nb₂O₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ tratados termicamente em diferentes temperaturas sob excitação em 980 nm, evidenciando a emissão relativa à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er³⁺.

Figura 25. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 50SiO₂-50Nb₂O₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ tratados termicamente em diferentes temperaturas sob excitação em 980 nm, evidenciando a emissão relativa à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er³⁺.

Tabela 2. Valores de largura de banda à meia altura (FWHM) e tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções Si/Nb e temperaturas de tratamento térmico.

Nanocompósitos	FWHM (± 1 nm)	Máximo do pico de emissão (± 1 nm)	Tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ ($\tau_{1/e}$) ($\pm 0,1$ ms)	Tempos de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ (τ_1/τ_2) ($\pm 0,1$ ms)
90Si-10Nb - 900°C	62	1532	3,5	1,1/7,7
90Si-10Nb - 1000°C	66	1532	3,6	1,1/6,7
90Si-10Nb - 1100°C	69	1532	2,6	1,1/5,1
80Si-20Nb - 900°C	58	1532	4,6	1,9/6,8
80Si-20Nb - 1000°C	63	1532	3,6	1,5/5,7
80Si-20Nb - 1100°C	64	1532	2,6	1,3/4,5
70Si-30Nb - 900°C	64	1531	3,4	1,6/4,5
70Si-30Nb - 1000°C	77	1532	2,1	1,3/4,1
70Si-30Nb - 1100°C	56	1532	2,4	1,4/4,6
60Si-40Nb - 900°C	69	1531	2,9	1,2/4,0
60Si-40Nb - 1000°C	84	1530	2,5	1,0/3,2
60Si-40Nb - 1100°C	57	1532	2,4	0,8/4,0
50Si-50Nb - 900°C	80	1531	2,0	0,9/3,0
50Si-50Nb - 1000°C	81	1531	1,9	1,0/3,4
50Si-50Nb - 1100°C	48	1532	0,9	0,5/3,8

A Figura 26 apresenta as curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ de todos nanocompósitos estudados em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Um comportamento exponencial de 2ª ordem foi utilizado para tratamento das curvas a fim de obter os valores de tempo de vida apresentados na Tabela 2. Desta forma, encontram-se apresentados dois tempos de vida τ_1 e τ_2 , que correspondem a tempos de vida curtos e longos, respectivamente. Os valores de tempo de vida médios $\tau_{1/e}$, também são apresentados. Os valores de tempo de vida diminuíram conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionada, o que é mais uma forte evidência que os íons Er^{3+} estão localizados em ambientes ricos em Nb_2O_5 . Além disso, em termos de comparação com valores de tempos de vida encontrados na literatura para filmes de SiO_2 obtidos pelo método sol-gel, dopados com íons Er^{3+} de 12 ms (SLOOFF *et al.*, 2001), e de pós nanoestruturados de Nb_2O_5 dopados com íons Er^{3+} , recentemente obtidos em outro trabalho de nosso grupo de 2 ms (PEREIRA, 2012), pode-se notar que os tempos de vida do presente trabalho estão bem próximos ao do Nb_2O_5 . Os valores de tempo de vida também diminuíram em geral com o aumento da

temperatura de tratamento térmico. É interessante notar que para os nanocompósitos 70Si-30Nb e 60Si-40Nb os valores de tempos de vida $\tau_{1/e}$ praticamente não mudaram entre 1000 e 1100°C, já para a amostra 50Si-50Nb, houve uma diminuição significativa para 1100°C, sugerindo a presença de outro fator determinante para a avaliação. A amostra 50Si-50Nb representa a composição com maior concentração de Nb, e o tratamento térmico em temperaturas mais elevadas pode levar a um aumento na densificação com alteração da distribuição de íons terra-rara. Esse efeito pode promover uma diminuição nas distâncias entre os íons, onde processos de migração de energia podem ocorrer acompanhados de supressão na luminescência e diminuindo os valores de tempo de vida. De fato, foi verificada uma redução na intensidade da luminescência deste nanocompósito quando tratado a 1100°C. Esse resultado sugere a presença de cluster de íons lantanídeos dependendo da composição e tratamento térmico.

Um comportamento similar foi observado em nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5$ (GOUVEIA-NETO *et al.*, 2010). Como o Nb_2O_5 se apresenta em escala nanométrica, a densidade dos nanocristais é diferente em relação à matriz e o índice de refração local varia significativamente. Além disso, os íons Er^{3+} podem estar localizados na matriz, numa região de interface entre as fases amorfa e cristalina, em regiões com ligações predominantes Si-O-Nb, e o índice de refração decresce em ambientes pobres em proporção de Nb. Todos esses fatores podem explicar a presença dos tempos de vida mais longos τ_2 , que diminuem conforme o índice de refração do meio aumenta. Esse comportamento também foi observado em guias de onda planares baseados em matrizes binárias de SiO_2 e metais de transição, tais como: HfO_2 (GONÇALVES *et al.*, 2004; ZAMPEDRI *et al.*, 2004; ZAMPEDRI *et al.*, 2007), ZrO_2 (GONÇALVES, GUIMARÃES, *et al.*, 2008; GONÇALVES, MESSADDEQ, *et al.*, 2008), e o já citado Ta_2O_5 (FERRARI, JEFFERSON L. *et al.*, 2011).

Figura 26. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} sob excitação em 980 nm para os nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

4.2. Nanocompósitos (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com 0,3% de íons Eu³⁺

O estudo com nanocompósitos (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com 0,3% de íons Eu³⁺ foi realizado com o intuito de utilizar os íons Eu³⁺ como sonda estrutural. Na literatura são encontrados diversos trabalhos que utilizam a fotoluminescência de materiais dopados com íons Eu³⁺, aliada a outras técnicas de caracterização estrutural a fim de estimar o ambiente químico que estes íons estão ocupando e/ou a proposição de uma simetria. O Eu³⁺ é interessante para esse tipo de aplicação já que dentre as suas transições partindo do estado excitado ⁵D₀ para o multiplete ⁷F_J (J=0,1,2,3,4,5), duas merecem destaque: a transição ⁵D₀→⁷F₁, que é permitida por dipolo magnético e a ⁵D₀→⁷F₂, que é permitida por dipolo elétrico e é muito sensível à vizinhança dos mesmos. Além disso, a presença de bandas referentes à transição ⁵D₀→⁷F₀ nos indica a ocupação dos íons em sítios não centrossimétricos ou de baixa simetria. Assim, foram preparados nanocompósitos (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com 0,3% de íons Eu³⁺, que foi a mesma dopagem utilizada para os íons Er³⁺, tratados em diversas temperaturas, a fim de verificar não só o ambiente que os íons lantanídeos estão ocupando, mas também a influência do polimorfismo do Nb₂O₅ no mesmo.

A Figura 27 apresenta os espectros de excitação com emissão fixada em diferentes comprimentos de onda do nanocompósito 70Si-30Nb dopado com 0,3% em mol de íons Eu³⁺, tratado termicamente a 900°C, que é representativa deste tipo de comparação para todos nanocompósitos estudados. Uma melhor discussão das diferenças entre os espectros das diferentes proporções em mol (%) de Si/Nb, bem como diferentes tratamentos térmicos será realizada durante essa seção. Analisando-se os espectros pode-se notar que estes apresentaram diferentes intensidades relativas nas componentes Stark das bandas, conforme variou-se os comprimentos de onda de emissão, indicando a ocupação dos íons Eu³⁺ em um grande número de sítios de simetria. Também pôde-se observar um alargamento inomogêneo das bandas, que como já observado na fotoluminescência das amostras dopadas com íons Er³⁺ também indica a ocupação destes íons lantanídeos em diversos sítios de simetria.

A Figura 28 apresenta os espectros de excitação dos nanocompósitos (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com 0,3% de íons Eu³⁺ tratados termicamente a 900°C, em diversas proporções em mol (%) de Si/Nb, sob emissão fixada em 612 nm. Todos os espectros apresentaram bandas com máximos em 394, 412 e 463 nm, referentes às transições do estado $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, respectivamente. Nota-se comportamento análogo para as diferentes composições, com a presença de alargamento inhomogêneo em todos os espectros. Verifica-se somente diferença na intensidade relativa entre as transições $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, com aumento da intensidade da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ à medida que a quantidade de Nb aumenta na matriz.

A Figura 29 apresenta os espectros de emissão com excitação fixada nos comprimentos de onda relativos às bandas de maior intensidade observadas nos espectros de excitação para o nanocompósito 70Si-30Nb tratado termicamente a 900°C. Podem-se observar diferentes intensidades relativas das componentes Stark dos espectros de emissão. Assim a excitação em diferentes comprimentos de onda gerou espectros diferentes, o que significa que está ocorrendo excitação seletiva dos diferentes sítios ocupados pelos íons Eu³⁺. Novamente também se observou o alargamento inhomogêneo das bandas. As bandas observadas correspondem às transições partindo do estado excitado 5D_0 , e a partir desse estado ocorre emissão espontânea ao multipletto 7F_J (J=0,1,2,3,4). Como pode-se observar na Figura 29, excitando-se no comprimento de onda de 394 nm (5L_6) o máximo dessas transições foram observados nos comprimentos de onda de 577, 593, 612, 650 e 690 nm, correspondendo às transições do 5D_0 para os estados 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 e 7F_4 , respectivamente. Para os demais nanocompósitos foram observados comprimentos de onda similares a estes. Como dito anteriormente, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ trazem características interessantes. A primeira é permitida por dipolo magnético, a segunda é permitida somente por dipolo elétrico e é sensível as mudanças ocorridas nas vizinhanças dos mesmos. Assim, a relação entre as intensidades dessas duas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ permite estimar a simetria dos sítios ocupados pelos íons Eu³⁺ (REISFELD * $\dagger$ *et al.*, 2004). A Tabela 3 apresenta os valores da razão das intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ obtidos para todos nanocompósitos estudados. De acordo com Reisfeld *et al.* (2004), os valores dessa relação menores que 1, indicam que os íons Eu³⁺ ocupam sítios de alta simetria e quanto maior o valor, especialmente valores próximos a 10, indicam a ocupação desses íons em sítios de baixa simetria.

Figura 27. Espectros de excitação com emissão fixada em diferentes comprimentos de onda obtidos à temperatura ambiente do nanocompósito 70Si-30Nb tratado termicamente a 900°C.

Figura 28. Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções em mol (%) de Si/Nb tratados termicamente a 900°C, com emissão fixada em 612 nm.

Figura 29. Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente do nanocompósito 70Si-30Nb tratado termicamente a 900°C fixando a excitação em diferentes comprimentos de onda.

Tabela 3. Valores da razão das intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para as diferentes amostras dopadas com íons Eu^{3+} .

Amostras	$\frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}$
90Si-10Nb:0,3% mol Eu^{3+} - 900°C	3,4
90Si-10Nb:0,3% mol Eu^{3+} - 1000°C	2,5
90Si-10Nb:0,3% mol Eu^{3+} - 1100°C	2,6
70Si-30Nb:0,3% mol Eu^{3+} - 900°C	3,1
70Si-30Nb:0,3% mol Eu^{3+} - 1000°C	4,4
70Si-30Nb:0,3% mol Eu^{3+} - 1100°C	3,8
50Si-50Nb:0,3% mol Eu^{3+} - 900°C	4,5
50Si-50Nb:0,3% mol Eu^{3+} - 1000°C	4,4
50Si-50Nb:0,3% mol Eu^{3+} - 1100°C	2,9

A Figura 30 apresenta os espectros de emissão do nanocompósito 70Si-30Nb dopado com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, tratado em diversas temperaturas. Analisando-se os espectros apresentados nota-se que o espectro do nanocompósito tratado termicamente a 900°C apresenta intensidades relativas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ diferentes dos espectros dos nanocompósitos tratados

termicamente a 1000 e 1100°C, corroborando com a formação das diferentes fases cristalinas de Nb₂O₅ observadas nas análises de caracterização estrutural.

Figura 30. Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 70Si-30Nb dopado com 0,3% em mol de íons Eu³⁺ tratados em diferentes temperaturas com excitação fixada em 394 nm

As Figuras 31 a 33 apresentam comparações dos espectros de emissão dos nanocompósitos em diversas proporções em mol (%) de Si/Nb tratados nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C, respectivamente. Analisando-se os espectros nota-se que os mesmos apresentam diferentes intensidades relativas das bandas conforme mudou-se a proporção em mol (%) de Si/Nb, o que também pode ser explicado pelas diferentes fases cristalinas formadas de Nb₂O₅. Vale destacar que os espectros referentes aos nanocompósitos 90Si-10Nb, apresentaram espectros muito parecidos em termos de intensidades relativas de suas bandas para todas as temperaturas de tratamento térmico, corroborando com o observado nas análises de caracterização estrutural e fotoluminescência no Infravermelho próximo, ou seja, que mesmo na temperatura de 1100°C, essa proporção em mol (%) de Si/Nb não apresenta transição da fase cristalina T para fase cristalina M de Nb₂O₅. É por esse comportamento e pelo fato que as diferentes proporções de Si/Nb e os diferentes tratamentos térmicos utilizados apresentam espectros diferentes que pôde-se concluir que realmente os íons lantanídeos utilizados no presente trabalho, ocupam regiões ricas em Nb₂O₅. O alargamento

inomogêneo observado em todos os espectros de emissão pode ser explicado pela presença de íons lantanídeos em diversos sítios na complexa estrutura do Nb_2O_5 , tanto na fase ortorrômbica como monoclinica. Como já descrito anteriormente, octaedros e pirâmides pentagonais distorcidas, em uma cela unitária com 16 sítios de átomos de Nb pode ser visto na fase T do Nb_2O_5 enquanto que para a fase M, semelhante à fase H, apresenta 28 sítios para os átomos de Nb na cela unitária.

Além das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, também apresenta uma peculiaridade, já que quando presente, essa transição indica a ocupação dos íons Eu^{3+} em sítios de simetria sem centro de inversão. De acordo com os espectros apresentados nas Figuras 29 a 33, pode-se notar que os nanocompósitos nas diversas proporções em mol (%) de Si/Nb e temperaturas de tratamento térmico apresentaram uma banda em 577 nm referente a esta transição, corroborando com o observado na relação $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, ou seja, que os íons Eu^{3+} estão ocupando sítios de simetria sem centro de inversão.

Figura 31. Espectros de emissão obtidos a temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções em mol de Si/Nb tratados termicamente a 900°C com excitação fixada em 394 nm.

Figura 32. Espectros de emissão obtidos a temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções em mol de Si/Nb tratados termicamente a 1000°C com excitação fixada em 394 nm.

Figura 33. Espectros de emissão obtidos a temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções em mol de Si/Nb tratados termicamente a 1100°C com excitação fixada em 394 nm

A Figura 34 apresenta as curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado 5D_0 dos íons Eu^{3+} para os nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb tratados termicamente em diferentes temperaturas. Assim como observado para os nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Er^{3+} , um comportamento exponencial de 2ª ordem foi observado nas curvas e utilizado para se calcular os valores de tempo de vida apresentados na Tabela 4. Nesta tabela são reportados os tempos de vida τ_1 e τ_2 , que correspondem a tempos de vida curtos e longos, respectivamente; assim como os valores de tempo de vida médios $\tau_{1/e}$.

Figura 34. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado 5D_0 dos íons Eu^{3+} para os nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} : (A) 90Si-10Nb, (B) 70Si-30Nb, (C) 50Si-50Nb tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C.

Tabela 4. Tempos de vida do estado excitado 5D_0 dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} em diferentes proporções Si/Nb e temperaturas de tratamento térmico

Amostras	Tempo de vida médio do estado excitado 5D_0 ($\tau_{1/e}$) ($\pm 0,1$ nm)	Tempos de vida do estado excitado 5D_0 (τ_1/τ_2) ($\pm 0,1$ nm)
90SiO ₂ -10Nb ₂ O ₅ - 900°C	2,17	2,17
90SiO ₂ -10Nb ₂ O ₅ - 1000°C	2,21	2,22
90SiO ₂ -10Nb ₂ O ₅ - 1100°C	2,00	2,24
70SiO ₂ -30Nb ₂ O ₅ - 900°C	1,45	0,40/1,60
70SiO ₂ -30Nb ₂ O ₅ - 1000°C	1,05	0,40/1,50
70SiO ₂ -30Nb ₂ O ₅ - 1100°C	1,17	0,45/1,50
50SiO ₂ -50Nb ₂ O ₅ - 900°C	0,77	0,20/1,00
50SiO ₂ -50Nb ₂ O ₅ - 1000°C	0,71	0,20/0,95
50SiO ₂ -50Nb ₂ O ₅ - 1100°C	0,73	0,30/1,15

Este comportamento exponencial de 2ª ordem das curvas pode ser explicado pela ocupação de íons Eu^{3+} em diferentes sítios de simetria. Tanto os tempos de vida mais longos (τ_2) como os mais curtos (τ_1) diminuem conforme aumenta-se a proporção em mol (%) de Nb no sistema, como também pode ser constatado pelos tempos de vida médio ($\tau_{1/e}$) em que nota-se a claramente essa diminuição. Além disso, nota-se que os valores de tempo de vida diminuem progressivamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A redução dos valores de tempo de vida em função da concentração de Nb sugere fortemente uma correlação com a variação do índice de refração médio do meio. Os valores de tempo de vida obtidos são comparáveis a outros trabalhos na literatura como o de Falcomer et al. (FALCOMER *et al.*, 2007) de pós de Nb₂O₅ nanocristalinos dopados com íons Eu^{3+} preparados pelo método Pechini, 0,78 ms; niobatos de bário e estrôncio (DALDOSSO *et al.*, 2008) e de pós nanocristalinos de Nb₂O₅ dopado com íons Eu^{3+} preparados pelo método sol-gel recentemente obtidos por Pereira (PEREIRA, 2012), 0,70 a 0,79 ms dependendo da dopagem de íons Eu^{3+} utilizada (0,1 a 1 % em mol). Pereira descreveu ainda a observação em alguns casos de um tempo de vida mais curto de 0,40 ms atribuído a presença de supressão da luminescência por processos não radiativos como migração de energia.

Esses resultados evidenciam a presença de sítios em regiões ricas de Nb₂O₅, bem como regiões de interface contendo Si-O-Nb, o que poderia explicar um tempo de vida mais longo do que aquele encontrado para íons Eu^{3+} no Nb₂O₅. No entanto, observa-se claramente que para os nanocompósitos com maiores concentrações de Nb, os valores

de $\tau_{1/e}$ se aproximam aos valores observados na literatura para Nb_2O_5 dopado com íons Eu^{3+} . Outros fatores podem influenciar ainda na variação do tempo de vida, como desativação do estado excitado $^5\text{D}_0$ por processos não radiativos que podem ocorrer devido à migração de energia pela proximidade de sítios de simetria ocupados pelos íons Eu^{3+} e presença de defeitos estruturais, o que poderia explicar os valores de tempo de vida curto (0,20 a 0,40 ms).

Com o intuito de verificar os possíveis sítios de simetria ocupados pelos íons Eu^{3+} , procedeu-se a uma busca na literatura por estudos estruturais de materiais à base de óxido de nióbio dopados com estes íons lantanídeos. Inicialmente, será apresentada uma análise de resultados de emissão em niobatos dopados com Eu^{3+} . Estes materiais tem sido tema de bastante discussão na literatura, com alguns autores propondo a substituição de íons Eu^{3+} por íons alcalinos tais como Na^+ , K^+ e Li^+ , e/ou íons Nb^{5+} em NaNbO_3 , KNbO_3 e LiNbO_3 , respectivamente. A Figura 35A, extraída do trabalho recente de Pin *et al.* (PIN *et al.*, 2012), apresenta os espectros de emissão de NaNbO_3 dopados com íons Eu^{3+} preparados pelo método sol-gel tratados termicamente a 600 e 900°C. Os espectros apresentados pelos autores apresentam um perfil bastante semelhante ao do presente trabalho com bandas que também apresentaram alargamento inhomogêneo, devido à ocupação dos íons Eu^{3+} em diversos sítios de simetria, além do mesmo número de componentes Stark das transições do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-4$), com intensidades relativas semelhantes. Essa similaridade entre os perfis espectrais do trabalho de Pin *et al.* e do presente trabalho indica que os íons Eu^{3+} ocupam ambientes similares nos dois materiais. A estrutura do NaNbO_3 de acordo com o trabalho de Shiratori *et al.* (SHIRATORI *et al.*, 2005) é ortorrômbica do grupo espacial $Pmc2_1$, composta de octaedros. De acordo com o mesmo autor essa estrutura apresenta ausência de um centro de inversão, corroborando com a presença da banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ observada no trabalho de Pin *et al.* (2012) e no presente trabalho. Ainda nesse mesmo trabalho, Shiratori *et al.* apresentaram espectros Raman de NaNbO_3 , que também apresentam um perfil bastante parecido com o do presente trabalho. A Figura 36 apresenta uma representação dessa estrutura obtida de Hermann e Wiley (HERMANN e WILEY, 2009).

De acordo com Pin *et al.* (PIN *et al.*, 2012) que realizaram um estudo de EXAFS de seu material, os íons Eu^{3+} estão substituindo os íons Na^+ na estrutura com número de coordenação 12, enquanto que os íons Nb^{5+} apresentam coordenação 8. Esse trabalho é

representativo de outros estudos com niobatos que chegaram a essa mesma conclusão, atribuindo essa substituição, sempre acompanhada de distorção na estrutura, à proximidade entre os valores dos raios iônicos dos metais alcalinos e do európio, como por exemplo, Na^+ (1,02 Å) e Eu^{3+} (1,08 Å) e a diferença com o raio iônico de Nb^{5+} (0,78 Å).

Figura 35. Comparação dos espectros de emissão de trabalhos utilizando matrizes dopadas com Eu^{3+} : (A) NaNbO_3 dopados com íons Eu^{3+} tratados termicamente a 600 e 900 °C. Detalhe: ampliação da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Fonte: Pin, S. *et al.* (2012); (B) Nb_2O_5 dopado com íons Eu^{3+} obtido pelo método Pechini tratado termicamente a 600 °C. Detalhe: ampliação da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ Fonte: Falcomer, D. *et al.* (2007) (C) Nb_2O_5 dopado com íons Eu^{3+} obtido pela método sol-gel tratado em diferentes temperaturas. Fonte: Pereira, R.R. (2012), (D) Vidros de SiO_2 tratados termicamente a 150 °C em diversos tempos. Fonte: Yi, W. *et al.* (2006).

Figura 36. Representação da estrutura de NaNbO_3 . Fonte: Herman e Wiley (2009)

No trabalho de Falcomer *et al.* (FALCOMER *et al.*, 2007), os autores prepararam Nb_2O_5 dopado com íons Eu^{3+} pelo método Pechini. O espectro desse material tratado termicamente a 600°C é apresentado na Figura 35B. Analisando-se o espectro pode-se observar que tanto o número de componentes Stark quanto a intensidade relativa das transições do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=0-4$) apresentaram-se diferentes dos espectros do presente trabalho. Assim os íons Eu^{3+} não devem estar ocupando o mesmo ambiente. Também foi realizada uma comparação com Nb_2O_5 dopado com íons Eu^{3+} preparado pelo método sol-gel recentemente obtido em nosso grupo de pesquisa por Pereira (PEREIRA, 2012) e também constatou-se uma diferença entre os espectros de emissão, como pode ser observado na Figura 35C. Finalmente, verificou-se ainda a possibilidade dos íons Eu^{3+} , estarem ocupando sítios de simetria de SiO_2 , mas como observado na Figura 35D extraída do trabalho de Yi *et al.* (YI *et al.*, 2006), essa possibilidade também pode ser descartada pela diferença clara entre os espectros.

Diante de todas essas análises pode-se constatar que o ambiente químico ocupado pelos íons Eu^{3+} dos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} do presente trabalho é semelhante ao observado no trabalho de Pin *et al.* (2012), que apresenta sistema cristalino ortorrômbico e formas geométricas octaédricas, assim como a fase cristalina T de Nb_2O_5 . Apesar de no presente trabalho não ser possível a substituição dos íons Eu^{3+} por íons Na^+ nos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$, os

resultados indicam a presença dos íons lantanídeos na rede do Nb_2O_5 com microambiente similar ao apresentado em niobatos de metais alcalinos. Como proposta futura desse trabalho, fica um refinamento da estrutura do material para se verificar os parâmetros de rede das estruturas formadas e estudos com EXAFS para determinação da vizinhança dos íons lantanídeos.

4.3. Nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+}

Nesta seção serão apresentados os resultados da espectroscopia de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos para os nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} . A co-dopagem com íons Yb^{3+} como sensibilizador de íons Er^{3+} vem sendo utilizada de forma bem sucedida na literatura visando a intensificação na luminescência na região do infravermelho próximo sob bombeio de um laser em 980 nm. Além disso, processos de conversão ascendente podem ocorrer e estes devem ser estudados já que podem ser processos competitivos com a emissão no infravermelho próximo, mas também podem ser interessantes em uma série de aplicações como lasers na região do visível, conversores de energia e outras aplicações fotônicas. Assim como nos estudos com os nanocompósitos dopados somente com íons Er^{3+} , aqui também foi realizado um estudo sistemático relacionando as medidas de fotoluminescência e a estrutura do material. Nos estudos estruturais serão apresentadas as análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier e difração de raios X, tendo em mente os parâmetros da proporção em mol (%) de Nb adicionada e temperaturas de tratamento térmico, a fim de verificar a influência da co-dopagem na estrutura do material. A seguir serão apresentadas as medidas de fotoluminescência na região do Infravermelho, bem como os respectivos tempos de vida, e fotoluminescência na região do visível, decorrente de processos de conversão ascendente.

4.3.1. Propriedades estruturais: Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IVTF) e Difração de Raios X (DRX).

Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

A Figura 37A apresenta os espectros de IVTF dos nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} dos nanocompósitos 90Si-10Nb tratados termicamente nas diferentes temperaturas estudadas. Assim como observado para os nanocompósitos dopados somente com Er^{3+} , o espectro da amostra tratada a 900°C apresentou duas bandas em 3440 e 1640 cm^{-1} , que são atribuídas a modos de estiramento e vibração de grupos OH (FERRARI *et al.*, 2010; FERRARI, JEFFERSON L. *et al.*, 2011). Para as outras temperaturas nota-se a diminuição dessas bandas indicando a eliminação de grupos OH ou chegando a concentrações mínimas dos mesmos. Como discutido anteriormente, a eliminação desses grupos é crucial no presente trabalho, já que eles são supressores da luminescência em $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Para os demais nanocompósitos nota-se a eliminação de grupos OH já a 900°C . Os espectros dos nanocompósitos $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções em mol de Si/Nb tratados termicamente a 900°C são apresentados na Figura 37B, que é representativo das demais temperaturas. Os diferentes modos vibracionais Si-O-Si e Nb-O (-Nb), bem como modos vibracionais Si-O-Nb, que já haviam sido observados para os nanocompósitos dopados somente com íons Er^{3+} (Seção 4.1.2) também foram observados nestas amostras, evidenciando a formação dos nanocompósitos $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$. A atribuição desses modos pode ser vista na mesma figura. Assim, a co-dopagem com íons Er^{3+} e Yb^{3+} aparentemente não teve influência significativa na formação dos nanocompósitos.

Figura 37. Espectros IVTF dos nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} : (A) 90Si-10Nb tratado termicamente em diferentes temperaturas; (B) 90Si-10Nb, 70Si-30Nb, 50Si-50Nb tratados termicamente a 900°C.

Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X de todos os nanocompósitos co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C são apresentados nas Figuras 38A, B e C, respectivamente. Um halo entre 15 e 40° com máximos em 23 e 29°, pode ser observado no difratograma do nanocompósito 90Si-10Nb na Figura 38A. Esse halo, típico de materiais amorfos pode ser atribuído a matriz de SiO_2 (JCPDS 029-0085). Já os máximos em 23 e 29° podem ser atribuídos a um início de cristalização de Nb_2O_5 , que foi mais acentuada que nos nanocompósitos dopados somente com Er^{3+} , em que se observou apenas um máximo em 23°. Conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionada, nota-se o aumento da intensidade desses picos, bem como uma diminuição na relação sinal/ruído que também está associada ao processo de cristalização. A partir de 30% em mol de Nb adicionado nota-se o aparecimento de outros picos correspondentes à formação da fase cristalina T de Nb_2O_5 , ou fase γ (JCPDS 01-071-0336) (KATO e TAMURA, 1975). Também pode-se observar que os padrões de difração dos nanocompósitos de 30, 40 e 50% em mol de Nb adicionados são comparáveis em termos de cristalinidade com o de Nb_2O_5 tratado termicamente a 600°C (Nb 600°C), também apresentado na mesma Figura. Ko e Weissman (KO e WEISSMAN, 1990) atribuíram esse comportamento de cristalização a interações entre Nb_2O_5 e SiO_2 , através da formação de ligações Nb-O-Si, afetando a mobilidade de Nb_2O_5 , resultando assim em temperaturas maiores de tratamento térmico dos nanocompósitos, para obter as mesmas fases cristalinas do Nb_2O_5 puro. Assim, a co-dopagem com íons Yb^{3+} não alterou a formação da fase cristalina a 900°C já observada para os nanocompósitos dopados somente com íons Er^{3+} .

Para os difratogramas correspondentes aos nanocompósitos co-dopados tratados termicamente a 1000°C, apresentados na Figura 38B, a formação da fase T de Nb_2O_5 , porém com picos mais bem definidos e uma relação sinal/ruído menor que a observada a 900°C, o que indica uma maior cristalinidade. Também pode-se observar que nanocompósito 50Si-50Nb apresentou planos (hkl) adicionais quando comparado com o Nb_2O_5 tratado termicamente a 600°C (Nb 600°C), indicando uma maior cristalinidade. Assim, a co-dopagem com íons Yb^{3+} não acarretou modificação nas fases cristalinas formadas a 900 e 1000°C, porém comparando-se com os difratogramas dos nanocompósitos dopados somente com íons Er^{3+} , tratados nas mesmas temperaturas,

pode-se notar que os nanocompósitos co-dopados obtiveram um maior grau de cristalinidade.

Para as amostras tratadas termicamente a 1100°C apresentados na Figura 38C, pode ser observada uma transformação de fase cristalina. A amostra 90Si-10Nb permanece praticamente amorfa, com somente início de cristalização, mesmo sendo essa a temperatura de tratamento térmico mais alta utilizada. A partir da adição de 20% em mol de Nb, nota-se a presença de picos referentes à fase M, também conhecida como fase β (JCPDS 00-019-0862) (TERAO, 1965). Para os nanocompósitos dopados somente com íons Er^{3+} , houve uma conversão quase completa para a fase M, com apenas resquícios da fase T, quando estes foram tratados termicamente a 1100°C. Porém como pode-se observar na Figura 38C, picos intensos adicionais aos da fase M foram claramente observados, que podem ser atribuídos a planos (hkl) da fase T, marcados com (*). Assim, uma mistura de fases ocorreu para essa temperatura de tratamento térmico, que pode resultar do já citado efeito descrito por Ko e Weissman, (KO e WEISSMAN, 1990), em que ligações Nb-O-Si estão acontecendo, afetando a mobilidade do Nb_2O_5 . Além disso, outros trabalhos na literatura (BRAGA *et al.*, 2005; BRAGA *et al.*, 2008), observaram uma mistura de fases similar a do presente trabalho, das fases T e M de Nb_2O_5 suportado em SiO_2 e/ou Al_2O_3 . Os autores também verificaram que uma temperatura de tratamento mais alta é necessária para o Nb_2O_5 suportado para obter a mesma fase cristalina do Nb_2O_5 puro, devido a interações com o suporte e concluíram que as fases cristalinas de Nb_2O_5 formadas dependem das impurezas nos materiais precursores, taxa e tempo de aquecimento e interações com outros componentes dos materiais. Uma última evidência interessante que esse comportamento ocorre devido a formação dos nanocompósitos e a interação entre SiO_2 e Nb_2O_5 é a comparação com Nb_2O_5 tratado termicamente a 900°C (Nb 900°C) com a mesma dopagem de íons Er^{3+} e Yb^{3+} que não apresentou uma mistura das fases T e M tão evidente como pode ser visto na mesma figura. Portanto, a co-dopagem com íons Yb^{3+} e sua inclusão na estrutura dos nanocompósitos resultou não somente de uma maior temperatura para obter as mesmas fases cristalinas que o Nb_2O_5 puro, mas também amostras mais cristalinas e uma conversão incompleta da fase T para a fase M na temperatura de tratamento térmico de 1100°C.

Figura 38. Difratomogramas de raios X dos nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb tratados termicamente a: (A) 900°C, (B) 1000°C e (C) 1100°C.

4.3.2. Espectroscopia de fotoluminescência na região do Infravermelho próximo

Nesta seção serão apresentados os resultados da espectroscopia de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos para os nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} . Os espectros apresentaram uma intensificação na intensidade de emissão com a co-dopagem, bem como um alargamento da largura de banda. Como apresentado para os nanocompósitos dopados somente com íons Er^{3+} , foi efetuado um estudo sistemático relacionando a luminescência obtida e as características estruturais obtidas através das técnicas DRX, e IVTF, focando principalmente na proporção em mol (%) de Nb adicionada e temperaturas de tratamento térmico, além de outros fatores relacionados à supressão da fotoluminescência como a presença de grupos OH e a energia fonônica do material. Além disso, serão apresentados os resultados do tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} . Todos os resultados aqui apresentados serão comparados com o estudo anterior envolvendo a dopagem com íons Er^{3+} , a fim de verificar o efeito da co-dopagem com íons Yb^{3+} .

As Figuras 39 a 41 apresentam os espectros dos nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C, respectivamente. Uma emissão muito intensa com máximo em torno 1530 nm foi observada para todos os nanocompósitos apresentados que pode ser atribuída à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} . Essa emissão intensa se deve novamente a eliminação de grupos OH, e a presença de íons lantanídeos em região de baixa energia fonônica (resultante da inserção de Nb na matriz de SiO_2 com separação de fase controlada), eliminando ou reduzindo a contribuição dos processos não radiativos por relaxação multifonônica, como observado nas análises de IVTF e DRX.

Assim como observado para os nanocompósitos dopados com íons Er^{3+} nota-se claramente uma dependência no número de componentes Stark e largura de banda dos espectros com a proporção em mol de Nb e com a temperatura, porém aqui a partir de 30% em mol de Nb adicionado nota-se um número maior de componentes Stark e uma largura de banda ainda maior. Isso pode ser explicado pela maior cristalinidade devido à adição de íons Yb^{3+} , corroborando com os resultados das análises de DRX. O alargamento inomogêneo observado se deve a presença dos íons lantanídeos em

diferentes sítios de simetria e pelas componentes Stark originadas pela quebra de degenerescência dos níveis de energia dos íons Er^{3+} devido ao campo ligante. Os valores de largura de banda medidos pela largura de banda à meia altura (FWHM) são apresentados na Tabela 5. Os valores do nanocompósito 80Si-20Nb foram muito similares para todas as temperaturas, corroborando com o observado nas análises de DRX, onde há praticamente somente uma fase cristalina de Nb_2O_5 formada (fase T), mesmo a 1100°C , onde se observaram somente alguns picos de baixa intensidade atribuídos à fase M. Assim, para essa proporção de Si/Nb os íons lantanídeos estão ocupando sítios da mesma fase cristalina em todas as temperaturas, o que explica a similaridade dos espectros. Para o nanocompósito 70Si-30Nb, observa-se um aumento no valor de FWHM para as temperaturas de 900 e 1000°C e um decréscimo para 1100°C , o que também corrobora com o observado nas análises de DRX, ou seja, a formação da fase T a 900 e 1000°C e uma mistura das fases T e M para 1100°C , o que ocasiona a ocupação dos íons lantanídeos em diferentes sítios de simetria e diferente número de componentes Stark nos espectros. Para o nanocompósito 60Si-40Nb, observou-se um comportamento similar, porém para o nanocompósito 50Si-50Nb nota-se um decréscimo nos valores de FWHM já a 1000°C , o que indica que provavelmente uma mistura das fases T e M já ocorre nessa temperatura, apesar de não ter sido observada nas análises de DRX. Como observado nos nanocompósitos dopados somente com Er^{3+} as fases cristalinas T e M tem estruturas diferentes com diferentes sítios de simetria, o que pode explicar essas diferenças nos valores de FWHM. Ainda mais importante é que novamente temos a confirmação que os íons lantanídeos estão ocupando microambientes ricos em Nb_2O_5 , corroborando com o observado nas análises de fotoluminescência dos nanocompósitos dopados somente com íons Er^{3+} e íons Eu^{3+} . Fica evidente ainda, que a introdução de uma maior quantidade de íons lantanídeos leva a um aumento na largura de banda. Isto sugere que a introdução de uma concentração maior de íons lantanídeos na rede leva a uma ruptura da rede formada, dando origem a um número ainda maior de sítios de simetria. Esse efeito foi observado em trabalhos anteriores, como por exemplo, na introdução de íons Er^{3+} em sílica amorfa, onde se verificou um aumento significativo na largura de banda com o aumento da concentração de íons lantanídeos. Desta forma, pode-se concluir que a adição de uma maior concentração de íons lantanídeos, neste caso íons Yb^{3+} , leva a modificações estruturais, que embora mínimas, são significativas para mudanças espectroscópicas de luminescência.

Os valores de FWHM obtidos no presente trabalho são maiores ou comparáveis com outros trabalhos de nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{M}_x\text{O}_y$ (onde M=metal de transição) co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$, 42 nm (CHIASERA *et al.*, 2009); $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, 40 nm (CHIASERA *et al.*, 2003); $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, 24 a 28 nm, dependendo da proporção em mol de (%) de ZrO_2 adicionada (CUNHA *et al.*, 2012) e $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, recentemente obtido em nosso grupo, 75 nm (FERRARI, 2010). Além disso, os valores de FWHM obtidos foram maiores que os obtidos para os nanocompósitos dopados somente com íons Er^{3+} , que variaram de 48 a 81 nm, dependendo da proporção em mol (%) de Nb adicionada e temperatura de tratamento térmico. Finalmente, no trabalho de Pereira (PEREIRA, 2012), pós nanoestruturados de Nb_2O_5 com a mesma co-dopagem de íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados em diferentes temperaturas de tratamento térmico obtiveram valores de 59 a 98 nm dependendo da temperatura utilizada. O valor de FWHM é um importante parâmetro nesse tipo de aplicação já que quanto maior o valor de FWHM, maior o número de canais WDM, resultando em uma maior região com possibilidade de ganho óptico ou amplificação óptica, tornando esses materiais adequados para aplicação em dispositivos WDM e EDWA, já que podem operar não só na banda C, mas também nas bandas S e L da terceira janela de telecomunicações.

Além de um aumento nos valores de FWHM, uma intensificação na emissão foi observada nos nanocompósitos co-dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} . A Figura 42 mostra a intensificação na luminescência para a amostra 70Si-30Nb tratada termicamente a 900°C. Embora não seja possível quantificar com exatidão essa intensificação devido a configuração utilizada (que nesse caso não foi usada uma esfera integradora), uma estimativa desta intensificação pode ser feita, visto que todas as medidas foram realizadas mantendo-se uniformes os parâmetros experimentais (referente a amostra e espectrômetro). Desta forma, analisando-se a Figura 42, nota-se claramente que a co-dopagem intensificou a emissão em duas ordens de grandeza. Essa intensificação observada pode ser explicada pelo mecanismo de transferência de energia de íons Yb^{3+} para íons Er^{3+} demonstrado na Figura 43 e pelo conjunto de propriedades interessantes à luminescência em 1,5 μm , já discutidos nas seções anteriores.

Figura 39. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções Si/Nb sob excitação em 980 nm tratados termicamente a 900°C, evidenciando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} .

Figura 40. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções Si/Nb sob excitação em 980 nm tratados termicamente a 1000°C, evidenciando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} .

Figura 41. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções Si/Nb sob excitação em 980 nm tratados termicamente a 1100°C , evidenciando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} .

Figura 42. Comparação entre os espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 70Si-30Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} , evidenciando a intensificação da emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} .

Figura 43. Mecanismo de transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} para emissão no Infravermelho próximo mostrando os níveis de energia envolvidos.

Tabela 5. Valores de largura de banda à meia altura (FWHM) e tempos de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos nanocompósitos $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C.

Nanocompósitos	Máximo do pico de emissão (± 1 nm)	FWHM (± 1 nm)	Tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ ($\tau_{1/e}$) ($\pm 0,1$ ms)	Tempos de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ (τ_1/τ_2) ($\pm 0,1$ ms)
80Si-20Nb - 900°C	1531	83	3,0	1,4/6,0
80Si-20Nb - 1000°C	1532	80	2,6	1,1/5,0
80Si-20Nb - 1100°C	1533	86	1,4	0,9/4,9
70Si-30Nb - 900°C	1530	76	3,6	1,4/5,4
70Si-30Nb - 1000°C	1532	86	2,4	1,2/5,2
70Si-30Nb - 1100°C	1533	65	1,1	0,2/3,7
60Si-40Nb - 900°C	1530	89	2,6	1,3/4,1
60Si-40Nb - 1000°C	1534	89	1,5	1,1/4,2
60Si-40Nb - 1100°C	1533	18	0,5	0,3/4,0
50Si-50Nb - 900°C	1530	86	2,0	1,0/3,1
50Si-50Nb - 1000°C	1534	63	0,4	0,2/3,3
50Si-50Nb - 1100°C	1534	59	0,2	0,3/3,1

As Figuras 44A, B e C mostram as curvas de decaimento do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos nanocompósitos $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C, respectivamente. As curvas foram ajustadas por uma exponencial de 2ª ordem com tempos de vida mais curtos τ_1 e mais longos τ_2 . Os tempos de vida médios, $\tau_{1/e}$ também são apresentados na Tabela 5. Analisando os valores de tempo de vida, pode-se observar um decréscimo nos valores conforme aumentou-se a proporção de Nb adicionada, corroborando com o já observado para os nanocompósitos dopados com Er^{3+} e Eu^{3+} , *i.e.*, os íons lantanídeos estão ocupando sítios ricos em Nb_2O_5 . Além disso, os valores de tempo de vida foram menores que os observados que os de SiO_2 co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$; 10,6 ms (PETERS *et al.*, 1999) e comparável com pós de Nb_2O_5 nanoestruturados com a mesma co-dopagem de íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$; recentemente obtido em nosso laboratório (PEREIRA, 2012), 1,6 ms. Também foi observado um decréscimo nos valores de tempo de vida conforme aumentou-se a temperatura de tratamento térmico. Isso pode ser explicado pela transformação das fases cristalinas de Nb_2O_5 , com suas respectivas simetrias diferentes, que podem promover distâncias mais curtas entre os íons lantanídeos, ocasionando processos de migração de energia entre os mesmos, o que por sua vez, pode levar a supressão de luminescência e diminuição nos valores de tempo de vida. Além disso, a eliminação de grupos OH, bem como a baixa energia fonônica observada ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$) na formação dos nanocompósitos, como observado nos espectros de IVTF, também contribuem para esses tempos de vida mais curtos.

Figura 44. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} para os nanocompósitos $(100-x)SiO_2-xNb_2O_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb e diferentes temperaturas de tratamento térmico sob excitação em 980 nm.

4.3.3. Espectroscopia de fotoluminescência na região do visível (conversão ascendente)

Nessa seção serão apresentados os resultados dos estudos de fotoluminescência na região do visível decorrente do processo de conversão ascendente sob excitação em 980 nm dos nanocompósitos de $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} . Como dito anteriormente, a importância do estudo desses processos está na concorrência dos mesmos com a fotoluminescência na região do infravermelho próximo, porém de forma controlada, podem ser aplicados em uma série de aplicações como lasers na região do visível, conversores de energia, marcadores biológicos, etc. A co-dopagem com íons Yb^{3+} foi utilizada devido a dois fatores importantes: um primeiro refere-se à energia da transição intraconfiguracional dos íons Yb^{3+} , $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$, que ocorre aproximadamente em 980 nm, ressonante com a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} , e um segundo fundamentado na maior seção de choque da transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ quando comparada a transição intraconfiguracional $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} . Esses dois fatores podem levar a uma intensificação não somente da emissão no infravermelho próximo dos íons Er^{3+} , quando presente, mas também pode intensificar a emissão no visível decorrente de processos de conversão ascendente. Vale ressaltar que a emissão no visível, decorrente de processos de conversão ascendente, também foi observada nos nanocompósitos $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} , mas não foram apresentados nesse texto já que obtiveram um comportamento similar ao apresentado nessa seção, porém com menor intensidade. Nessa seção também serão apresentados os possíveis mecanismos envolvidos nos processos de conversão ascendente quando excitados em 980 nm.

Todos os nanocompósitos estudados apresentaram uma forte luminescência, sendo visível a olho nu. As Figuras 45 a 48 apresentam os espectros dos nanocompósitos co-dopados nas proporções 80Si-20Nb, 70Si-30Nb, 60Si-40Nb e 50Si-50Nb, tratados a 900, 1000 e 1100°C, respectivamente. Três bandas de emissão foram observadas com máximos em 525, 545 nm (emissão na região do verde) e 670 nm (emissão na região do vermelho), que podem ser atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. Como observado na fotoluminescência na região do infravermelho próximo e nas análises de DRX, as diferentes fases cristalinas de Nb_2O_5 com suas diferentes estruturas e sítios de simetria também afetaram a luminescência no visível, decorrente dos processos de conversão ascendente. Um

alargamento inhomogêneo foi observado para todos os espectros, que pode ser explicado pela ocupação dos íons lantanídeos em diferentes sítios de simetria e pelas componentes Stark originadas pela quebra de degenerescência dos níveis de energia dos íons Er^{3+} devido à sua ocupação na matriz dos nanocompósitos. Além disso, nota-se claramente uma dependência do número de componentes Stark, conforme aumentou-se a proporção de Nb em mol (%) adicionada e temperatura de tratamento térmico, atestando uma vez mais a ocupação dos íons lantanídeos em ambientes ricos em Nb_2O_5 . Na Figura 45, o nanocompósito 80Si-20Nb apresentou um aumento na intensidade de luminescência conforme aumentou-se a temperatura de tratamento térmico de 900 para 1000°C e uma diminuição para 1100°C. Essa observação pode ser explicada pelas diferentes fases cristalinas formadas (T e mistura das fases T e M), como anteriormente observadas na discussão sobre a fotoluminescência na região do infravermelho próximo, ainda que não tenha sido observado de forma evidente nas análises por DRX. Na Figura 46, o nanocompósito 70Si-30Nb já apresenta um decréscimo na intensidade de luminescência a 1000°C devido ao aumento de cristalização de Nb_2O_5 com a co-dopagem e o início da formação de mistura das fases T e M, o que pode levar a uma diminuição nas distâncias entre esses íons levando a processos de transferência de energia não radiativos e uma supressão na luminescência. Esse efeito foi mais acentuado para o nanocompósito 60Si-40Nb (Figura 47) em que temos uma diminuição nas intensidades de luminescência quando mudou-se as temperaturas de tratamento de 900 para 1000 e um aumento a 1100°C, o que pode ser explicado pela mistura das fases T e M de Nb_2O_5 , que foi mais evidente para essa proporção de Si-Nb, como observado nas análises de DRX. Para o nanocompósito 50Si-50Nb (Figura 48), nota-se claramente um efeito de diminuição da intensidade já para o nanocompósito tratado a 900°C, corroborando com as análises estruturais já discutidas.

Figura 45. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 80Si-20Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C, sob excitação em 980 nm.

Figura 46. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C sob excitação em 980 nm.

Figura 47. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 60Si-40Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C sob excitação em 980 nm.

Figura 48. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 50Si-50Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C sob excitação em 980 nm.

A fim de se elucidar os possíveis mecanismos de conversão ascendente, foram realizadas medidas de fotoluminescência na região do visível sob excitação em 980 nm variando-se a potência de 35 a 170 mW. Para todos nanocompósitos estudados a emissão na região do vermelho foi mais intensa que na região do verde. Na Figura 49A, é apresentado o espectro 70Si-30Nb tratado termicamente a 900°C que é representativo do comportamento de todos nanocompósitos, exceto pelo número de componentes Stark e intensidades já demonstrados nas Figuras 45 a 48. A seguir, foram plotados gráficos das intensidades de emissão (I) vs potência (P) em uma relação log-log. De acordo com Polnau *et al.* (POLLNAU *et al.*, 2000), através dessa relação é possível determinar o número de fótons, segundo uma lei de potência $I \propto P^n$, onde n é igual ao número de fótons envolvidos no processo (relação entre o número de fótons absorvidos pelos emitidos). As Figuras 49B, C e D apresentam os gráficos de lei de potência dos nanocompósitos 80Si-20Nb, 70Si-30Nb, 60Si-40Nb e 50Si-50Nb na temperatura de tratamento térmico de 900°C, que é representativo das demais temperaturas estudadas. Os valores de número de fótons de todos nanocompósitos estudados são apresentados na Tabela 6. Um número de fótons em torno de dois foi obtido para todas as amostras estudadas.

De acordo com Auzel (AUZEL, 2004), há dois possíveis mecanismos para as emissões nas regiões do verde e vermelho observadas no presente trabalho: Absorção de Estado Excitado (Energy State Absorption - ESA) e Conversão ascendente por transferência de Energia (Energy Transfer Upconversion – ETU) que estão ilustrados nas Figuras 50A e B, respectivamente. No mecanismo ESA (Figura 50A), os íons Er^{3+} são excitados ao estado $^4\text{I}_{11/2}$ a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ por bombeio de um laser em 980 nm, onde um segundo fóton de mesma energia é absorvido excitando-os ao estado $^4\text{F}_{7/2}$, de onde decaem não radiativamente para os estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, emitindo nos comprimentos de onda de 525 e 545 nm, respectivamente pelas transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Os íons excitados nos estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, também decaem não radiativamente ao estado $^4\text{F}_{9/2}$, levando à emissão na região do vermelho em 670 nm pela transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. No mecanismo ETU (Figura 50B), há duas possíveis situações. Na primeira, íons Er^{3+} populando o estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ pelo bombeio do laser em 980 nm a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, podem realizar um processo de troca de energia e enquanto alguns deles são excitados ao estado $^4\text{F}_{7/2}$, os outros retornam ao estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$. Em outra situação, íons Yb^{3+} são excitados

ao estado $^2F_{5/2}$ e os íons Er^{3+} são excitados ao estado $^4I_{11/2}$ pelo bombeio com um laser em 980 nm. Uma vez nesse estado, os íons Yb^{3+} transferem energia aos íons Er^{3+} que são excitados ao estado $^4F_{7/2}$. Para ambas as situações os íons Er^{3+} excitados no estado $^4F_{7/2}$, decaem não radiativamente aos estados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, emitindo na região do verde ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em 525 e 545 nm) e subsequentemente decaem não radiativamente ao estado $^4F_{9/2}$, emitindo na região do vermelho ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em 670 nm), como pode ser visto na Figura 50. Na literatura, encontra-se também certa discussão com relação a um valor de $n=1,5$, especialmente para a emissão na região do vermelho em 670 nm atribuída a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Neste caso, outro mecanismo pode ser significativo para a origem deste valor, correspondendo a três fótons absorvidos e dois emitidos (GONÇALVES *et al.*, 2003). A Figura 51 mostra este possível mecanismo, caracterizado pela excitação de dois fótons por alguns íons Er^{3+} (por um mecanismo ESA ou ETU, como já discutido) levando a população do estado $^4F_{7/2}$, e a absorção de terceiro fóton por outros íons Er^{3+} populando o estado $^4I_{11/2}$ pelo bombeio com um laser em 980 nm. A seguir um processo de relaxação cruzada (RC), como indicado na mesma figura, leva a população dos dois íons ao estado $^4F_{9/2}$ possibilitando à emissão de dois fótons na região do vermelho, correspondente a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Figura 49. (A) Espectros de fotoluminescência na região do visível obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} na proporção 70Si-30Nb tratados termicamente a 900°C sob excitação em 980 nm variando-se a potência de 35 a 170 mW. Gráficos log-log da intensidade de luminescência em 545 e 670 nm em função da potência de excitação, dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} tratados termicamente a 900°C: (B) 80Si-20Nb, (C) 70Si-30Nb, (D) 60Si-40Nb, (E) 50Si-50Nb.

Tabela 6. Número de fótons (n) calculados pela lei de potência $I\alpha P^n$ dos nanocompósitos (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ e 1,2% em mol de íons Er³⁺ nas diferentes proporções de Si/Nb e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Nanocompósitos	n em 545 nm	n em 670 nm
80Si-20Nb – 900°C	1,9	1,6
80Si-20Nb – 1000°C	2,0	1,5
80Si-20Nb – 1100°C	2,1	1,5
70Si-30Nb – 900°C	1,8	1,5
70Si-30Nb – 1000°C	1,7	1,5
70Si-30Nb – 1100°C	1,7	1,5
60Si-40Nb – 900°C	2,0	1,6
60Si-40Nb – 1000°C	2,0	1,6
60Si-40Nb – 1100°C	1,8	1,4
50Si-50Nb – 900°C	1,7	1,6
50Si-50Nb – 1000°C	1,9	1,6
50Si-50Nb – 1100°C	1,7	1,3

Figura 50. Mecanismos de conversão ascendente mostrando as transições dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} envolvidas: (A) ESA; (B) ETU.

Figura 51. Mecanismo de conversão ascendente alternativo envolvendo a absorção de 3 fótons e emissão de 2 fótons mostrando as transições dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} envolvidas.

4.4. Guias de onda planares dopados com 0,3% de íons Er³⁺

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos no preparo de guias de onda planares dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ a partir do sistema nanocompósitos (100-x)SiO₂-xNb₂O₅, cujas propriedades estruturais e luminescentes foram apresentadas e discutidas nas seções anteriores. Utilizando os sóis obtidos pela metodologia sol-gel já explicitada, foi possível a preparação de guias de onda pela técnica dip-coating. Como características gerais, foi possível a preparação de guias de onda com excelentes propriedades ópticas, livres de trincas, com baixa rugosidade, homogêneos e com elevação grau de densificação. Além disso, foi realizado um estudo relacionando as propriedades ópticas e estruturais e a luminescência em 1,5 µm, que como visto no estudo com os nanocompósitos se demonstraram bem interessantes para potencial aplicação desses guias em amplificação óptica através de dispositivos WDM e EDWA. A influência da adição de Nb, e da sua cristalização foi retomada aqui não somente nas propriedades luminescentes, mas também nas ópticas. Para tal estudo foram utilizadas primeiramente para caracterização óptica dos guias de onda a técnica M-Line, baseada em acoplamento de prisma, e reflectância difusa. A seguir foi realizado um estudo espectroscópico e estrutural utilizando-se Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e Difração de Raios X (DRX) correlacionando-se com a Fotoluminescência na região do Infravermelho próximo.

4.4.1. Caracterização óptica

M-line

Os guias de onda (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ obtidos no presente trabalho apresentaram superfície homogênea, de baixa rugosidade e livres de trincas. Através da técnica de M-line foi possível obter os parâmetros ópticos dos guias de onda planares, como o número de modos de propagação, ângulos de propagação e índice de refração efetivo em diferentes comprimentos de onda em função da polarização (TE e TM). Com esses parâmetros foi possível calcular o índice de refração e espessura de cada guia, além do perfil de índice de refração em função da profundidade do filme que também serão apresentados nessa seção. Os resultados obtidos para os guias de onda dopados com 0,3 % em mol de íons Er³⁺ após 50 camadas de deposição são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros ópticos medidos a 532, 632,8 e 1538 nm (modos TE e TM) dos guias de onda planares de $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} recém-preparados.

Guias de onda	Propriedades em 532 nm		Propriedades em 632,8 nm		Propriedades em 1538 nm		Espessura (μm) ($\pm 0,05$)
	TE	TM	TE	TM	TE	TM	
90Si-10Nb	2 modos	2 modos	1 modo	1 modo	1 modo	1 modo	1,34
	$\eta=1,5009$	$\eta=1,4996$	$\eta=1,4903$	$\eta=1,4945$	$\eta=1,4779$	1,4813	
	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	
80Si-20Nb	4 modos	4 modos	3 modos	3 modos	1 modo	1 modo	1,51
	$\eta=1,6071$	$\eta=1,6084$	$\eta=1,5969$	$\eta=1,5992$	$\eta=1,5761$	$\eta=1,5766$	
	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	
70Si-30Nb	5 modos	5 modos	4 modos	4 modos	2 modos	2 modos	1,58
	$\eta=1,7082$	$\eta=1,7115$	$\eta=1,6942$	$\eta=1,6974$	$\eta=1,6644$	$\eta=1,6655$	
	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	
60Si-40Nb	7 modos	7 modos	5 modos	5 modos	2 modos	2 modos	1,70
	$\eta=1,7854$	$\eta=1,7886$	$\eta=1,7683$	$\eta=1,7715$	$\eta=1,7304$	$\eta=1,7329$	
	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	
50Si-50Nb	7 modos	7 modos	5 modos	5 modos	2 modos	2 modos	1,43
	$\eta=1,8508$	$\eta=1,8512$	$\eta=1,8337$	$\eta=1,8341$	$\eta=1,7899$	$\eta=1,7898$	
	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	

De acordo com a literatura, os valores de índice de refração de SiO₂ situam-se em torno de 1,46 (KOBAYASHI e TERUI, 1983) e de Nb₂O₅, 2,40 (KUKLI *et al.*, 1998), dependendo do comprimento de onda utilizado. Analisando-se os valores da Tabela 7 pode-se notar um aumento do índice de refração dos guias de onda conforme aumentou-se a adição de Nb₂O₅. A espessura obtida foi otimizada de acordo com o número de camadas depositadas para obter pelo menos um modo de propagação em 1538 nm. A seguir os valores obtidos experimentalmente foram comparados com os valores estimados de índice de refração usando a equação de Lorentz-Lorenz (Equação 8) e também com uma relação linear entre as frações molares e os índices de refração (Equação 9) dos dois componentes totalmente densificados (SiO₂ e Nb₂O₅). Assumiram-se os seguintes valores dos índices de refração dos materiais totalmente densificados: 1,4600, 1,4575 e 1,4440 para a SiO₂ e para Nb₂O₅ 2,40, 2,39 e 2,35 respectivamente para os comprimentos de onda de 532; 632,8 e 1538 nm. Esses valores serviram de base para o cálculo do índice de refração. Nota-se claramente que a variação do valor medido do índice de refração dos filmes em função da concentração de Nb (apresentados na Tabela 7) segue a equação de Lorentz-Lorenz (Equação 8) como pode ser observado na Figura 52.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f_{SiO_2} \frac{n_{SiO_2}^2 - 1}{n_{SiO_2}^2 + 2} + f_{Nb_2O_5} \frac{n_{Nb_2O_5}^2 - 1}{n_{Nb_2O_5}^2 + 2} \quad (\text{Equação 8})$$

$$n = f_{SiO_2} n_{SiO_2} + f_{Nb_2O_5} n_{Nb_2O_5} \quad (\text{Equação 9})$$

onde: n =índice de refração, f =fração molar dos componentes

Figura 52. Índices de refração medidos e calculados dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} .

Observa-se, portanto, que os valores medidos estão bem próximos dos valores calculados pela Lorentz-Lorenz, com exceção do guia de onda 90Si-10Nb, que apresenta um pequeno desvio. O valor do índice de refração medido apresenta-se um pouco abaixo daquele calculado, o que indicaria um material totalmente densificado. Este comportamento é um indicativo da presença de poros, que se existentes devem conter ar e/ou moléculas de água, o que justificaria perfeitamente esse comportamento. De fato, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho próximo confirmou a presença de água como será discutido nas próximas seções. Na literatura há outros trabalhos que seguem o comportamento da equação de Lorentz-Lorenz. Dentre eles, podem-se citar os exemplos de guias de onda de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{HfO}_2$ e $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{ZrO}_2$ preparados pelo método sol-gel (GONCALVES *et al.*, 2002; GONÇALVES *et al.*, 2004; GONÇALVES, GUIMARÃES, *et al.*, 2008; GONÇALVES, MESSADDEQ, *et al.*, 2008). Os autores constataram que quanto maior a proporção de HfO_2 e ZrO_2 adicionados nos guias de onda, menor o tempo de tratamento térmico para obtenção de guias de onda completamente densificados, ou seja, guias de onda com eliminação completa dos poros. Recentemente, guias de onda de $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (FERRARI, 2010; FERRARI, J. L. *et al.*, 2011) seguiram o comportamento da equação de Lorentz-Lorenz após completa densificação do material. No presente trabalho nota-se que os guias de onda seguiram o comportamento da equação de Lorentz-Lorenz mesmo sem um tratamento térmico posterior.

Ainda analisando-se a Tabela 7, pode-se observar que a espessura dos filmes aumentou conforme aumentou-se a proporção de Nb adicionada variando de 1,3 a 1,7 μm . A única exceção foi o guia de onda 50Si-50Nb que exibiu o valor de 1,4 μm . A espessura dos filmes depende da viscosidade dos sóis que foram utilizados para deposição dos guias de onda. Desde que as taxas de hidrólise e condensação dos precursores alcóxidos de Si e Nb bem como a estruturas de ligações cruzadas varia, a viscosidade dos sóis também vai variar com a proporção de Si/Nb. Um comportamento similar também foi observado na adição de Ta e Zr em matrizes de SiO_2 que contribuíram para formação de uma estrutura de ligação cruzada e resultaram em um material nanocompósito com ligações Si-O-M. A adição desses íons metálicos promoveu uma rápida densificação em um curto tempo de tratamento térmico e uma completa densificação foi obtida. Porém para amostras contendo mais de 50% em mol de íons metálicos, a hidrólise e condensação do sistema começam a ser dominadas pela reatividade do alcóxido do metal de transição (e não mais pelo de silício), e sob essas condições, um filme mais fino foi obtido.

As Figuras 53A e B mostram as curvas de dispersão dos índices de refração em relação aos comprimentos de onda. Na literatura muitos trabalhos utilizam a equação de Sellmeier para descrever essas curvas de dispersão, no entanto no presente trabalho a equação de Cauchy (Equação 10) (GAULT e SHEPHERD, 1973) foi utilizada para gerar as curvas de dispersão, utilizando os valores de índice de refração determinados experimentalmente em diferentes comprimentos de onda (532, 632,8 e 1550 nm) através das medidas de M-line.

$$\eta(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \text{ (Equação 10)}$$

onde: η =índice de refração, λ =comprimento de onda

De acordo com Rivory (RIVORY, 1995), essa equação é adequada para materiais transparentes e quando os comprimentos de onda utilizados para o cálculo são próximos à região espectral de estudo, no presente trabalho, de 500 a 1538 nm. Os valores experimentais de índice de refração em função do comprimento de onda foram bem ajustados usando esta equação resultando em diferentes valores para os coeficientes A, B, C para cada guia de onda estudado (Tabela 8). Através desses coeficientes é possível determinar quaisquer índices de refração na faixa de comprimento de onda estudada.

Figura 53. Curva de dispersão Cauchy para os guias de onda planares $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} , em diferentes proporções de Si/Nb para os modos TE (A) e TM (B).

Tabela 8. Constantes da lei de dispersão Cauchy os guias de onda planares (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ em diferentes proporções de Si/Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺

Constantes	A		B		C	
Guias de onda	TE	TM	TE	TM	TE	TM
90Si-10Nb	1,4768	1,4781	1,9833x10 ³	7,7148x10 ³	1,3678x10 ⁹	4,6297x10 ⁸
80Si-20Nb	1,5718	1,5713	1,0196x10 ⁴	1,2784x10 ⁴	5,8105x10 ⁷	6,4737x10 ⁸
70Si-30Nb	1,6580	1,6584	1,5164x10 ⁴	1,7036x10 ⁴	2,7362x10 ⁸	5,6802x10 ⁸
60Si-40Nb	1,7221	1,7243	1,9925x10 ⁴	2,0579x10 ⁴	5,6688x10 ⁸	6,7536x10 ⁸
50Si-50Nb	1,7794	1,7791	2,5438x10 ⁴	2,5906x10 ⁴	1,4812x10 ⁹	1,5587x10 ⁹

A Figura 54 apresenta os perfis de índice de refração dos guias de onda (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ que foram obtidos a partir do método Wentzel–Kramers–Brillouin (CHIANG, 1985) para o comprimento de onda de 633 nm. Os perfis foram calculados pelo próprio software do instrumento M-line através desse método, utilizando-se os valores de índice de refração efetivo (relacionados diretamente aos ângulos de propagação) determinados experimentalmente. Os guias de onda apresentaram um perfil de índice de refração uniforme por toda espessura do filme, indicando uma alta homogeneidade do mesmo. Analisando os perfis para os modos TE e TM nota-se que os mesmos são similares, assim como os valores de índice de refração (Tabela 7) indicando que os filmes apresentam uma birrefringência desprezível.

As Figuras 55 a 57 apresentam os perfis do campo elétrico ao quadrado dos modos TE₀ e TM₀ de todos os guias de onda estudados. Esses perfis foram calculados em 532, 632,8 e 1538 nm usando os índices de refração, espessura, ângulos de propagação e índices de refração efetivos determinados pela técnica M-Line. Utilizando-se desses perfis e das espessuras do filme depositado foi possível calcular o coeficiente de confinamento da luz no interior dos filmes dos guias de onda pela razão da intensidade do campo elétrico dentro do filme e a intensidade total do campo elétrico. A Tabela 9 apresenta os resultados dos coeficientes de confinamento.

Figura 54. Perfis dos índices de refração dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções de Si/Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em 632,8 nm. Os índices de refração efetivos para os modos TE (●) e TM (○) também são apresentados.

Figura 55. Perfis do campo elétrico ao quadrado para o modo TE_0 nos comprimentos de onda de 532; 632,8 e 1538 nm para os guias de onda $(100-x)SiO_2-xNb_2O_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb.

Figura 56. Perfis do campo elétrico ao quadrado para o modo TM_0 nos comprimentos de onda de 532; 632,8 e 1538 nm para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb.

Tabela 9. Coeficientes de confinamento de luz calculados para o modo TE₀ dos guias de onda (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ em diferentes proporções de Si/Nb nos comprimentos de onda de 532, 632,8 e 1538 nm.

Guias de onda	532 nm		633 nm		1538 nm	
	TE	TM	TE	TM	TE	TM
90Si-10Nb	0,96	0,96	0,92	0,93	0,49	0,45
80Si-20Nb	0,99	0,99	0,99	0,99	0,92	0,92
70Si-30Nb	0,99	0,99	0,99	0,99	0,96	0,97
60Si-40Nb	0,99	0,99	0,99	0,99	0,97	0,98
50Si-50Nb	0,98	0,99	0,97	0,98	0,88	0,88

Analisando-se os valores obtidos pode-se concluir que todos os guias apresentaram coeficientes iguais ou maiores que 90%. Somente a proporção 90Si-10Nb no comprimento de onda de 1538 nm apresentou valores em torno de 50%, como também pode ser observado na Figura 57. Isso indica que uma espessura maior seria necessária para obter pelo menos um modo com maior confinamento nesse comprimento de onda. Para os demais guias houve uma injeção de luz adequada. Assim, pode-se concluir que a espessura foi adequada para o confinamento de pelo menos um modo na região do infravermelho próximo para os guias de onda estudados a partir de 20% em mol de Nb adicionado, após 50 camadas de deposição, o que os torna interessantes para aplicação na banda C de telecomunicações.

Figura 57. Perfis do campo elétrico ao quadrado para o modo TE_0 nos comprimentos de onda de 532; 632,8 e 1538 nm para os guias de onda 90Si-10Nb dopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} .

Reflectância difusa

A Figura 58 apresenta os espectros de reflectância difusa dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} . O comprimento de onda de corte (λ_{cutoff}) dos espectros aumentou com o aumento da proporção em mol (%) de Nb adicionado nos guias de onda, com valores variando de 370 para 390 nm, para os guias de onda 90Si-10Nb para 50Si-50Nb, respectivamente. Utilizou-se então a equação de Kubelka-Munk (Equações 11) (PATTERSON *et al.*, 1977) para o cálculo do coeficiente de absorção (α) e através do método de Tauc (Equação 12), considerando um material de band gap direto, foi possível calcular os valores de band-gap de energia para os guias de onda estudados. Os resultados podem ser vistos na Figura 59 e na Tabela 10.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (\text{Equação 11})$$

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Equação 12})$$

De acordo com a literatura os valores de band-gap de SiO_2 situam-se entre 8,5 e 8 eV (FERRARI *et al.*, 2012; JANICKI *et al.*, 2012), dependendo do método de preparação, enquanto que para o Nb_2O_5 , situam-se entre 3,4 e 3,6 eV (RAMIREZ *et al.*, 2010; BLANQUART *et al.*, 2012). Assim, pode-se esperar uma diminuição dos valores de band-gap com o aumento da quantidade de Nb_2O_5 em um material. Analisando-se os valores obtidos experimentalmente na Tabela 10, pode-se confirmar esse comportamento, ou seja, uma diminuição nos valores de band-gap conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionada aos guias de onda.

Figura 58. Espectros de reflectância difusa dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb.

Figura 59. Valores de band-gap dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb calculados pela equação de Kubelka–Munk e método de Tauc.

Tabela 10. Valores de energia de band-gap para dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb calculados pela equação de Kubelka–Munk e método de Tauc.

Guias de onda	Energia de band-gap (eV)
90Si-10Nb	4,1
80Si-20Nb	3,8
70Si-30Nb	3,7
60Si-40Nb	3,6
50Si-50Nb	3,5

A transparência é um importante parâmetro óptico nesse tipo de aplicação, já que está relacionado à minimização das perdas por absorção, assim como a supressão de luminescência dos materiais. No presente trabalho os valores de band-gap obtidos garantem a esses materiais uma excelente transparência na região do UV-VIS-NIR.

4.4.2. Caracterização espectroscópica

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho tem sido reportada na literatura como uma ferramenta útil na investigação da microestrutura de géis, vidros e filmes de sílica e sistemas binários de sílica com metais de transição (ALMEIDA *et al.*, 1990; WACHS, 1996; INNOCENZI, 2003; FERRARI, J. L. *et al.*, 2011). Espectros de FTIR podem ser utilizados para acompanhar a estrutura vibracional de filmes depositados em suportes por diferentes métodos, como spin e dip coating; evolução da estrutura com a temperatura e influência dos métodos de preparação. No presente trabalho foi investigada a estrutura dos filmes $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ depositados em Si (100) em diferentes proporções Si/Nb que são apresentados nas Figuras 60A e B.

Na região de 4000 a 1500 cm^{-1} (Figura 60A) não foi possível obter muitas informações devido à presença de franjas de interferência provocadas pela alta espessura dos filmes que se sobrepõem à região característica de bandas de H_2O . Porém no filme de proporção 90Si-10Nb, pode-se observar duas bandas em 1614 e 3630 cm^{-1} , atribuídas a modos de deformação de ligações OH e/ou de H_2O adsorvida (δOH , $\delta\text{H}_2\text{O}$)

e estiramentos OH (ν OH) envolvidos em ligações de H (DAVIS e TOMOZAWA, 1996; INNOCENZI, 2003). Assim, a presença dessa banda é um indício claro da não densificação do filme citado anteriormente que ainda apresenta grupos OH e/ou H₂O em poros presentes no mesmo. Todos demais guias aparentemente não apresentaram grupos OH ou estes estão em concentração mínima. A eliminação de grupos OH é fundamental para o tipo de aplicação desejada no presente trabalho, já que estes são supressores da luminescência no infravermelho próximo, como já discutido anteriormente.

Na literatura (ALMEIDA *et al.*, 1990; INNOCENZI, 2003; ARONNE *et al.*, 2007) foram encontradas três bandas de absorção características de materiais utilizando precursores de sílica que podem ser atribuídas aos diferentes modos vibracionais da ligação Si-O-Si: 460 cm⁻¹, atribuída a movimentos rocking da componente óptica transversal (TO) dos oxigênios em relação aos átomos de Si, perpendiculares ao plano Si-O-Si (ρ Si-O-Si); 800 cm⁻¹ atribuída ao estiramento simétrico da componente óptica transversal (TO) (ν_s Si-O-Si) do átomo de O ao longo de uma linha dividindo o ângulo Si-O-Si, e 1070 cm⁻¹ atribuída ao estiramento assimétrico da componente óptica transversal (TO) ao longo da linha paralela ao eixo Si-Si, acompanhado por um ombro em 1250 cm⁻¹, correspondente à componente óptica longitudinal (LO) do mesmo estiramento. Alguns autores atribuem ainda esse ombro a uma mistura das componentes óptica transversal e longitudinal (TO/LO), sendo que em materiais porosos esse ombro é mais intenso (ALMEIDA *et al.*, 1990; ALMEIDA e PANTANO, 1990). Todas essas bandas foram observadas nos espectros dos filmes estudados (Figura 60B), sendo que houve uma diminuição da intensidade das mesmas conforme aumentou-se proporção em mol (%) de Nb de 10 a 50%.

A banda de absorção em 950 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibrações de estiramento Si-OH e/ou Si-O-Nb (FRANCISCO e GUSHIKEM, 2002; INNOCENZI, 2003; ARONNE *et al.*, 2007). Essa banda pode sofrer deslocamento dependendo da energia de ligação oxigênio-metal (M-O) e da massa atômica do metal. No presente trabalho observou-se uma diminuição na intensidade dessa banda, além de um deslocamento de 950 a 925 cm⁻¹ conforme aumentou-se proporção em mol (%) de Nb de 10 a 50%, indicando uma diminuição dos grupos Si-OH e a formação de ligações Si-O-Nb. Esta observação representa uma forte indicação da formação de um sistema binário, onde ocorre a ligação covalente entre os dois componentes óxidos.

Figura 60. Espectros vibracionais de transmissão na região do infravermelho próximo entre (A) 4000 e 1500 cm^{-1} e (B) 1500 a 200 cm^{-1} dos filmes $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções Si/Nb depositados sobre substrato de Si(100).

A análise das outras bandas indica a presença de óxido de nióbio. Orel *et al.* (OREL *et al.*, 1998) prepararam pós e filmes à base de Nb para aplicações eletrocromicas e observaram 3 estiramentos Nb-O característicos: estiramento colinear Nb-O-Nb ($850-800\text{ cm}^{-1}$), Nb₃O a baixas frequências ($500-400\text{ cm}^{-1}$) e estiramento Nb-O-Nb ligados em ponte, em frequências intermediárias das anteriores, ($750-580\text{ cm}^{-1}$) que corresponde à região observada no presente trabalho. Aronne *et al.* (ARONNE *et al.*, 2007) observaram em seu trabalho, que o estiramento simétrico Si-O-Si e movimento rocking Si-O-Si estão sobrepostos com alguns dos estiramentos Nb-O-Nb, assim os autores puderam observar somente o estiramento Nb-O-Nb em 680, 673 e 668 cm^{-1} , dependendo do tratamento térmico realizado. No presente trabalho foi observada uma banda larga em torno de 670 cm^{-1} para o filme 90Si-10Nb, com aumento da intensidade e deslocamento da posição da banda, conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionado aos guias de onda, chegando a 600 cm^{-1} para o guia de onda 50Si-50Nb. Também foi observada uma banda em 350 cm^{-1} . Ristic *et al.* (RISTIC *et al.*, 2004) prepararam pós de Nb₂O₅ pelo método sol-gel e atribuíram essa banda à vibrações Nb-O.

Assim analisando-se todas as bandas presentes nos filmes (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ dopados com Er³⁺ estudados em conjunto, pôde-se observar uma diminuição nos modos vibracionais das ligações Si-O-Si, conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionada, bem como um aumento e deslocamento e aumento da intensidade dos modos vibracionais das ligações Nb-O-Nb e Nb-O. Essas observações em conjunto com a diminuição e deslocamento da banda na região de $950-925\text{ cm}^{-1}$, levam a concluir que houve claramente uma mudança na rede de SiO₂, observando-se uma separação de fase de um ambiente rico em Nb e também a formação de ligações Si-O-Nb, sugerindo então a formação de um material nanocompósito corroborando com os resultados discutidos para os pós. Essa discussão será retomada a seguir na seção referente à luminescência em $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

Fotoluminescência na região do infravermelho próximo

Os espectros de emissão de fotoluminescência na região do infravermelho próximo dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções de Si/Nb são apresentados na Figura 61. Os guias de onda 80Si-20Nb a 50Si-50Nb apresentaram uma emissão alargada e intensa com máximo em 1531 nm com um ombro em 1550 nm característica da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} (POLMAN, 1997; GONCALVES *et al.*, 2002; TANABE, 2002; GONÇALVES *et al.*, 2004; POLMAN e VAN VEGGEL, 2004; ZAMPEDRI *et al.*, 2007; GONÇALVES, GUIMARÃES, *et al.*, 2008; GONÇALVES, MESSADDEQ, *et al.*, 2008; FERRARI *et al.*, 2010; FERRARI, J. L. *et al.*, 2011).

Para este sistema binário, foi possível observar emissão de íons Er^{3+} em guias de onda recém-preparados, ou seja, sem um tratamento térmico posterior, o que indica que as condições utilizadas durante o preparo apresentam-se suficientemente adequadas para eliminação dos grupos OH. A única exceção foi o guia de onda 90Si-10Nb, que como visto nas análises por IVTF, apresentou vibrações características de grupos OH. A luminescência observada para os demais guias de onda indica, portanto, que foi evitada a presença de decaimento não radiativo por relaxação multifonônica, confirmando que os grupos OH foram eliminados ou estão presentes em uma concentração mínima. Assim, ao contrario do reportado na literatura em outros sistemas preparados pela metodologia sol gel, não foi necessário um tratamento térmico posterior para densificação completa dos guias de onda (ZAMPEDRI *et al.*, 2003; ZAMPEDRI *et al.*, 2004; GONÇALVES, GUIMARÃES, *et al.*, 2008; GONÇALVES, MESSADDEQ, *et al.*, 2008). Como demonstrado por Balda *et al.* (BALDA *et al.*, 2003), essa concentração mínima (ou redução drástica) de grupos OH pode estar relacionada a presença de Nb_2O_5 nos guias de onda estudados.

Figura 61. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ em várias proporções Si/Nb mostrando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , sob excitação em 980 nm.

A Tabela 11 apresenta os valores da largura de banda à meia altura (FWHM) para todos os guias de onda estudados. Uma largura de banda de 50 ± 1 nm foi observada. Esse alto valor da largura de banda decorre do alargamento inhomogêneo pela ocupação dos íons Er^{3+} em diferentes sítios de simetria e do desdobramento dos níveis Stark da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} pela ação do campo ligante. O valor de largura dos guias de onda do presente trabalho é muito maior que o valor de largura para materiais de sílica dopados com íons Er^{3+} por implantação iônica que é de $\text{FWHM} = 11 \pm 2$ nm, utilizando-se 0,1 at% (porcentagem atômica) de íons Er^{3+} (POLMAN, 1997). Assim, temos mais um indicativo que os íons Er^{3+} estão ocupando sítios ricos em Nb_2O_5 .

Outra possibilidade do alargamento de banda seria o efeito descrito por Duverger *et al.* (DUVERGER *et al.*, 2001), em xerogéis de SiO_2 pelo método sol-gel. Os autores observaram que a adição de íons Er^{3+} à matriz de SiO_2 pode gerar grupos oxigênios terminais ($\text{Si-O}^\bullet$), podendo ocorrer então uma ligação entre os íons e estes grupos gerando ligações Er-O-Si , aumentando então o número de sítios ocupados por

esses íons e consequentemente levando a valores mais altos de FWHM. Porém, as larguras obtidas situaram-se em torno de 33 nm para 1,0% em mol de íons Er^{3+} , que ainda são menores que as do presente trabalho, o que é outra indicação da distribuição dos íons Er^{3+} em ambientes ricos em Nb_2O_5 .

Valores similares de FWHM foram observados para guias de onda vítreos de $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ (FWHM=48-50 nm) (GONCALVES *et al.*, 2002; GONÇALVES *et al.*, 2004; ZAMPEDRI *et al.*, 2004); bem como guias de onda de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (FWHM=45 nm) (ZAMPEDRI *et al.*, 2003). No caso dos guias de onda de $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$, a cristalização de HfO_2 , promoveu redução no valor da largura de banda resultando em valores de 27 nm (JESTIN *et al.*, 2007). Uma largura de banda de 34 nm foi medida no caso de guias de onda vitrocerâmicos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (GONÇALVES, GUIMARÃES, *et al.*, 2008; GONÇALVES, MESSADDEQ, *et al.*, 2008). Para os guias de onda citados, a maioria dos íons Er^{3+} ficou distribuída em ambiente amorfo ou ambiente rico em óxido metálico (HfO_2 , TiO_2 , ZrO_2). No caso de vitrocerâmicas observou-se claramente a distribuição dos íons em ambiente cristalino resultando em bandas de emissão mais estreitas.

No caso de guias de onda nanocompósitos de $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, com uma distribuição de nanocristais ortorrômnicos de Ta_2O_5 em matriz amorfa de SiO_2 , a largura de banda variou de 64 a 91 nm e, ao contrário de outros sistemas compósitos, observou-se um alargamento de banda com a formação destes nanocristais. Isso pode ser interpretado pela distribuição dos íons terra-rara na estrutura complexa ortorrômbrica do óxido de tântalo (FERRARI, JEFFERSON L. *et al.*, 2011). O alargamento inomogêneo indicou a presença de íons Er^{3+} em diversos sítios desta estrutura. Como o Ta_2O_5 , o Nb_2O_5 também apresenta uma estrutura complexa, além do fato que diversos polimorfos podem ser formados dependendo dos métodos de síntese, precursores, condições de tratamento térmico, etc (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Como observado na seção 4.1.2, referente aos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2\text{-xNb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Er^{3+} , os valores de largura de banda para a fase T, formada a 900°C, foram de 58 a 80 nm, que são valores maiores do que o obtido para o já citado trabalho de xerogéis de SiO_2 , 33 nm, (DUVERGER *et al.*, 2001).

No caso dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} , as larguras de banda de 50 ± 1 nm foram menores que as medidas para os nanocompósitos contendo nanocristais da fase T de Nb_2O_5 , formada a 900°C , que foi a mesma temperatura utilizada durante a deposição dos mesmos. Essa observação pode ser uma forte evidência de que nos filmes, o processo de cristalização não atingiu exatamente o mesmo ponto que aquele exibido para os nanocompósitos (quantidade de matéria e tempo de tratamento térmico são diferentes nos dois casos). No entanto, foi detectada claramente separação de fase pelas análises de FTIR e os espectros de emissão indicaram a presença de íons Er^{3+} em ambientes ricos em Nb_2O_5 . A análise por difração de raios X do guia de onda 70Si-30Nb recém-preparado confirmou essa hipótese, apresentando um difratograma com picos referentes somente ao substrato $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. Procedeu-se então a um longo tempo de tratamento térmico dos guias de onda para densificação dos mesmos, bem como para verificação da cristalização de Nb_2O_5 após esse processo. Os resultados são apresentados na Figura 62.

Tabela 11. Valores de larguras de banda à meia altura (FWHM) e tempos de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em várias proporções Si/Nb

Guias de onda	Pico de emissão (nm)	FWHM (nm)	FWHM após tratamento térmico (nm)	Tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ (ms)
90Si-10Nb	1533	-	60	
80Si-20Nb	1532	48	62	4,1
70Si-30Nb	1532	52	65	3,9
60Si-40Nb	1532	48	64	3,9
50Si-50Nb	1532	48	66	3,6

Analisando-se os gráficos de índice de refração *versus* tempo de tratamento térmico a 900°C, pode-se notar que o guia de onda 90Si-10Nb apresenta no primeiro minuto uma queda no valor de índice de refração para depois começar a subir novamente. Essa queda pode ser explicada por eliminação de grupos OH remanescentes nos poros do guia de onda, como pôde ser observado nas análises por IVTF. Como o índice do ar é 1,33 e o da água é 1,00, conforme se iniciou o tratamento térmico do guia de onda, houve uma queda nesse valor por eliminação da água e a seguir aumentou-se o índice de refração pela eliminação de poros remanescentes. Para os demais guias de onda esse comportamento não foi observado já que os mesmos provavelmente não apresentam grupos de OH remanescentes como pôde ser observado na análise por IVTF e na luminescência apresentada mesmo sem a densificação nos filmes. Observou-se um aumento nos valores de índice de refração até um momento que houve uma estabilização nos seus valores e o tempo necessário para que ocorresse isso diminuiu conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionada. Esse comportamento foi observado em outros guias de onda, tais como SiO₂-HfO₂ (ZAMPEDRI et al., 2004), SiO₂-Ta₂O₅ (FERRARI, 2010) e SiO₂-ZrO₂ (CUNHA *et al.*, 2012) em que notou-se que conforme maior a proporção em mol (%) de metal de transição, um tempo menor de tratamento térmico foi necessário para se atingir a completa densificação

Figura 62. Estudo de densificação dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções Si/Nb através da relação índice refração vs tempo de tratamento térmico a 900°C no comprimentos de onda de 532 nm e 632,8 nm.

No presente trabalho notou-se que os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ continuam aumentando seu valor de índice de refração mesmo após dias de tratamento térmico como no caso dos guias 90Si–10Nb e 80Si–20Nb, por exemplo. Além disso, a partir de 30% em mol de Nb adicionado nota-se que além do aumento no índice de refração com o passar do tempo o filme começa apresentar trincas nas bordas, onde são mais espessos devido à deposição por dip-coating. Supôs-se então que está ocorrendo uma densificação dos guias de onda acompanhada de cristalização. Para confirmação dessa suposição foram feitas novas análises de difração de raios X nos guias de onda 70Si-30Nb e 50 Si-50Nb.

A Figura 63 apresenta os difratogramas dos guias de onda nas proporções 70Si-30Nb e 50Si-50Nb, do nanocompósito 50Si-50Nb e também o difratograma de Nb_2O_5 tratado a 600°C , que foi obtido de outro trabalho do grupo de pesquisa (PEREIRA, 2012), em uma temperatura necessária para se obter a mesma fase cristalina dos nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Er^{3+} , como discutido na seção 4.1.1. Os picos observados podem ser atribuídos à formação da fase T ou fase γ (JCPDS 01-071-0336) de Nb_2O_5 , cuja descrição completa de sua complexa estrutura pode ser encontrada na seção 4.1.1. A ocupação dos íons Er^{3+} nos diferentes sítios dessa estrutura pode explicar o alargamento inomogêneo observado para os guias de onda. Após o processo de densificação nota-se que os difratogramas dos guias de onda apresentaram cristalinidade comparável a do nanocompósito com maior proporção em mol (%) de Nb adicionada bem como do Nb_2O_5 puro.

Assim, pode-se concluir que o processo de densificação dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentou um comportamento distinto de outros guias de onda à base de $\text{SiO}_2-\text{M}_x\text{O}_y$ (onde M=metal de transição). No presente trabalho, observaram-se evidências de um processo de densificação acompanhado de cristalização que leva ao aumento do índice de refração de forma mais significativa do que somente a eliminação de poros remanescentes. Também verificou-se que após os longos tempos de tratamento térmico os guias começam apresentar trincas nas bordas, onde são mais espessos, devido à deposição por dip-coating e começam a ficar levemente opacos. Dessa maneira, optou-se um acompanhamento desses processos simultâneos de densificação e cristalização não somente por M-Line, mas também por DRX antes e após o processo

de densificação, assim como estudos de fotoluminescência, que serão discutidos a seguir.

Figura 63. Comparação dos difratogramas dos guias de onda 70Si-30Nb e 50Si-50Nb após o processo de densificação, nanocompósito 50Si-50Nb tratado termicamente a 900°C por 10h e Nb₂O₅ tratado termicamente a 600°C por 8 h. Todos os materiais foram dopados com 0,3% mol de íons Er³⁺.

Figura 64. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ densificados em várias proporções Si/Nb evidenciando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , sob excitação em 980 nm.

Os espectros de emissão dos guias de onda após o processo de densificação são apresentados na Figura 64. Um alargamento nos espectros de emissão foi observado chegando a valores de largura de banda de 66 nm, como apresentado na Tabela 11. Também é interessante ressaltar que após o tratamento térmico, o guia de onda 90Si-10Nb apresentou emissão, que resulta provavelmente da eliminação de grupos OH remanescentes nos poros dos guias de onda como havia sido observado por IVTF. O aumento nos valores de largura de banda pode ser explicado por uma melhor cristalização dos nanocristais de Nb_2O_5 como foi evidenciado pela análise de DRX e ocupação dos íons Er^{3+} em ambientes ricos nestes nanocristais. A Figura 65 apresenta as curvas de decaimento de fotoluminescência para o estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} . Os valores de tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ são apresentados na Tabela 11. Os valores de tempo de vida de SiO_2 na literatura são da ordem de 15 ms para filmes depositados por implantação de íons (POLMAN, 1997; BAO *et al.*, 2007), dependendo da concentração de íons Er^{3+} . Os valores obtidos para os guias de onda do presente trabalho variando de 4,1 a 3,6 ms indicam uma vez mais que os íons Er^{3+} ocupam ambientes ricos em Nb_2O_5 , cujo tempo de vida obtido recentemente por Pereira (PEREIRA, 2012) é de $2,0 \pm 0,5$ ms. A substituição dos íons Nb^{5+} por Er^{3+} foi descrita

por Mignotte (MIGNOTTE, 2001), que reportou a localização de sítios para íons Er^{3+} em cristais de LiNbO_3 por EXAFS e WAXS. O autor concluiu que os íons Er^{3+} estão localizados em sítios de Nb ou Nb e Li, dependendo da temperatura de tratamento térmico. No presente trabalho através dos estudos realizados com os nanocompósitos de Eu^{3+} (Seção 4.2), foram demonstradas evidências que provavelmente não ocorre tal substituição, mas que esses íons estão ocupando microambientes ricos em Nb_2O_5 , assim como observado nos estudos dos nanocompósitos dopados com Er^{3+} (Seção 4.1) e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} (Seção 4.3). Outro parâmetro que deve ser sempre levado em conta para análise do tempo de vida é o índice de refração, quanto maior o índice, menor o tempo de vida radiativo, como descrito Zampedri *et al.* (ZAMPEDRI *et al.*, 2007), em seu trabalho em guias de onda de $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ dopados com íons Er^{3+} .

Figura 65. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} sob excitação em 980 nm para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb e tratados termicamente a 900°C .

4.5. Guias de onda planares co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+}

4.5.1. Caracterização óptica - M-line

Os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} obtidos também apresentaram excelente qualidade óptica após 50 camadas de deposição com superfícies livres de trincas e homogêneas. Através da técnica de M-line foi possível obter os parâmetros ópticos dos guias de onda planares, tais como número de modos de propagação, ângulos de propagação, índice efetivo em diferentes comprimentos de onda e em função da polarização (TE e TM). Com esses parâmetros foi possível calcular o índice de refração e espessura de cada guia. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12. Os índices de refração apresentaram valores maiores que os valores dos guias de onda dopados somente com 0,3% em mol de íons Er^{3+} , porém da mesma ordem de grandeza. Isso se deve provavelmente devido à co-dopagem com íons Yb^{3+} que como visto na seção 4.3.1. auxiliou em uma maior cristalização do Nb_2O_5 nos nanocompósitos tratados termicamente a 900°C quando comparados com os nanocompósitos dopados somente com íons Er^{3+} , resultando em índices de refração maiores. Também foi observado que os valores de índice de refração obtidos seguem a equação de Lorentz Lorenz assumindo os valores para os índices de refração de SiO_2 , 1,46 (KOBAYASHI e TERUI, 1983) e de Nb_2O_5 , 2,40 (KUKLI *et al.*, 1998) com aumento nos valores de índices de refração conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb_2O_5 adicionada.

A Figura 66A apresenta os perfis de índice de refração do guia de onda 70Si–30Nb obtido a partir do método Wentzel–Kramers–Brillouin (CHIANG, 1985) para o comprimento de onda de 633 nm, que é representativo do comportamento dos demais guias de onda, que apresentaram um perfil de índice de refração uniforme por toda espessura do filme, indicando uma alta homogeneidade dos mesmos. A Figura 66B apresenta o perfil do campo elétrico ao quadrado do modo TE_0 do guia de onda 70Si–30Nb calculados em 632,8 e 1538 nm. Como já observado com os guias dopados com íons Er^{3+} , somente os guias de onda 90Si–10Nb necessitariam de uma maior espessura a fim de se obter uma maior porcentagem de confinamento em 1538 nm, como pode ser observado pelos valores da Tabela 13.

Tabela 12. Parâmetros ópticos medidos em 632,8 e 1538 nm (modos TE e TM) dos guias de onda planares de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Er^{3+} recém-preparados.

Guias de onda	Propriedades em 632,8 nm		Propriedades em 1538 nm		Espessura (μm) ($\pm 0,05$)
	TE	TM	TE	TM	
90Si-10Nb	2 modos	2 modos	1 modo	1 modo	1,50
	$\eta=1,5038$	$\eta=1,5021$	$\eta=1,4865$	$\eta=1,4869$	
	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	
80Si-20Nb	3 modos	3 modos	1 modo	1 modo	1,54
	$\eta=1,6046$	$\eta=1,6048$	$\eta=1,5807$	$\eta=1,5816$	
	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	
70Si-30Nb	4 modos	4 modos	2 modos	2 modos	1,64
	$\eta=1,6850$	$\eta=1,6882$	$\eta=1,6545$	$\eta=1,6569$	
	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	
60Si-40Nb	6 modos	6 modos	2 modos	2 modos	1,70
	$\eta=1,7764$	$\eta=1,7794$	$\eta=1,7384$	$\eta=1,7408$	
	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	
50Si-50Nb	6 modos	6 modos	2 modos	2 modos	1,70
	$\eta=1,8620$	$\eta=1,8604$	$\eta=1,8090$	$\eta=1,8126$	
	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)	($\pm 0,0005$)

Figura 66. (A) Perfis dos índices de refração do guia de onda 70Si–30Nb dopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em 632,8 nm. Os índices de refração efetivos para os modos TE (●) e TM (○) também são apresentados (B) Perfis do campo elétrico ao quadrado para o modo TE_0 nos comprimentos de onda de 632,8 e 1538 nm para o guia de onda 70Si–30Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} .

Tabela 13. Coeficientes de confinamento de luz calculados para o modo TE_0 para os guias de onda $(100-x)SiO_2-xNb_2O_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb nos comprimentos de onda de 632,8 e 1538 nm.

Guias de onda	632,8 nm	1538 nm
90Si-10Nb	0,88	0,50
80Si-20Nb	0,95	0,79
70Si-30Nb	0,97	0,86
60Si-40Nb	0,98	0,90
50Si-50Nb	0,99	0,91

4.5.2. Espectroscopia de fotoluminescência na região do infravermelho próximo

A Figura 67 apresenta os espectros de emissão na região do Infravermelho próximo para os guias de onda $(100-x)SiO_2-xNb_2O_5$ dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb sob excitação em 980 nm. Uma forte emissão na região de 1530 nm pôde ser observada para todos nanocompósitos, característica da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A única exceção foi o guia de onda 90Si-10Nb que provavelmente ainda apresenta grupos OH em sua estrutura, o que como discutido anteriormente causa supressão na luminescência. Além da forte emissão nota-se um alargamento inomogêneo decorrente da ocupação dos íons lantanídeos em diferentes sítios de simetria e pelas componentes Stark originadas pela quebra de degenerescência dos níveis de energia dos íons Er^{3+} devido ao campo ligante, como explicitado anteriormente. Também pôde-se notar que houve um aumento no número das componentes Stark conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionada, indicando mais uma vez a ocupação preferencial dos íons lantanídeos em sítios ricos em Nb_2O_5 . Após um longo tempo de tratamento térmico, o guia de onda 90Si-10Nb também apresentou emissão na região do infravermelho próximo, com máximo em 1530 nm apresentando uma banda alargada, devido a eliminação dos grupos OH remanescentes, como pode ser visto na Figura 68.

Figura 67. Espectros de emissão na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ sem tratamento térmico posterior à deposição em diferentes proporções Si/Nb, sob excitação em 980 nm evidenciando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} .

Figura 68. Espectros de emissão na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda de $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ após um longo tempo de tratamento térmico em diferentes proporções Si/Nb evidenciando a emissão relativa à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , sob excitação em 980 nm.

As larguras de banda à meia altura (FWHM) para todos os guias de onda estudados são apresentadas na Tabela 14. Analisando-se a Tabela, pode-se notar que os valores de FWHM obtidos foram maiores que os obtidos para os guias de onda dopados somente com íons Er^{3+} , nas proporções Si/Nb 60Si-40Nb e 50Si-50Nb (Tabela 11), mesmo antes de um longo tempo de aquecimento, indicando que a co-dopagem com íons Yb^{3+} levou a um alargamento de banda. Como visto na seção 4.3.1, a co-dopagem gerou uma maior cristalinidade do Nb_2O_5 para a fase T, correspondente à temperatura de tratamento térmico dos guias. Assim, uma mudança estrutural está ocorrendo, provavelmente modificando o número de sítios de simetria ocupados pelos íons Er^{3+} , responsáveis pela emissão, além de um desdobramento das componentes Stark devido à influência da matriz ocupada pelos mesmos, o que pode explicar os maiores valores de FWHM. Outra evidência da influência da matriz e ocupação em sítios ricos em Nb_2O_5 é a análise dos valores de FWHM conforme aumentou-se a proporção em mol de Nb (%) adicionada. Analisando-se os valores antes de um longo tratamento térmico nota-se um aumento de 44 nm para 78 nm na largura de banda conforme aumentou-se a proporção em mol de Nb (%) adicionada. Como observado nos guias de onda dopados com Er^{3+} (seção 4.4.2) após a deposição os guias ainda não apresentam uma cristalização completa do Nb_2O_5 , mas no caso das amostras co-dopadas, devido a maior cristalinidade do material pôde observar um aumento nesses valores, mesmo antes desta cristalização.

Analisando-se os valores de FWHM após longo tratamento térmico observa-se um aumento, conforme aumentou-se a proporção de Nb de até 30% de Nb, com valores de 62 a 88 nm. A partir de 40 e 50%, embora estes apresentem um aumento nos valores de largura de banda em relação aos guias recém preparados (70 e 65 nm respectivamente), houve uma diminuição em relação as outras proporções de Si/Nb, que pode ser explicada pela mistura de fases que está ocorrendo, como já observado para os nanocompósitos co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} na seção 4.3.1. Também pôde-se verificar um aumento nos valores de FWHM em relação aos guias dopados somente com íons Er^{3+} (Tabela 11), o que também corrobora com as discussões já apresentadas para os nanocompósitos na forma de pós (seção 4.3.2).

Como observado na seção 4.4.2 para esses guias foi observado um processo simultâneo de densificação e cristalização dos guias, após um longo tempo de

tratamento térmico. Aqui esse processo também deve estar ocorrendo como evidenciado pelo aumento nos valores de índice de refração e pelos valores de FWHM da presente discussão. Finalmente, pôde-se constatar que os valores de FWHM obtidos são comparáveis ou maiores que os de outros guias de onda planares nanocompósitos de SiO₂ co-dopados com Er³⁺/Yb³⁺: SiO₂-HfO₂ (SIGOLI *et al.*, 2007), 28 nm; SiO₂-ZrO₂ (CUNHA *et al.*, 2012), 24 a 28 nm, dependendo da proporção de Zr adicionada; SiO₂-TiO₂, 40 nm, (CHIASERA *et al.*, 2003), 40 nm e SiO₂-Ta₂O₅, (FERRARI, 2010), 75 nm.

Tabela 14. Valores de larguras de banda a meia altura (FWHM) e tempos de vida do estado excitado ⁴I_{13/2} dos íons Er³⁺ para os guias de onda (100-x)SiO₂-xNb₂O₅ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er³⁺ e 1,2% em mol de íons Yb³⁺ em várias proporções Si/Nb

Guias de onda	Máximo do pico de emissão (±1 nm)	FWHM (±1 nm)	FWHM após tratamento térmico (±1 nm)	Tempo de vida do estado excitado ⁴ I _{13/2} (±0,1 ms)
90Si-10Nb	1533	-	62	
80Si-20Nb	1533	44	69	5,4
70Si-30Nb	1533	40	88	5,2
60Si-40Nb	1533	54	70	5,2
50Si-50Nb	1535	78	65	4,6

A Figura 69 apresenta a comparação entre os espectros de emissão dos guias de onda dopados com íons Er³⁺ e co-dopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺. Como pode ser observado verificou-se uma intensificação na luminescência para os guias co-dopados como já observado para os nanocompósitos na forma de pós, e a discussão das seções 4.3.2 e 4.3.3 e na Figura 43 também se aplica aqui.

Figura 69. Comparação entre os espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda 70Si-30Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} .

A Figura 70 apresenta as curvas de decaimento de fotoluminescência para o estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb sob excitação em 980 nm. Os valores de tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ são apresentados na Tabela 14. Os valores observados de tempo de vida diminuíram conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionada variando de 5,4 a 4,6 ms. Esses valores foram menores que os de tempo de vida de filmes de SiO_2 , 15 ms e mais próximos aos de Nb_2O_5 , obtidos por Pereira (PEREIRA, 2012); $1,6 \pm 0,5$ ms em Nb_2O_5 com a mesma co-dopagem de íons Er^{3+} e Yb^{3+} , indicando mais uma vez a ocupação preferencial dos íons lantanídeos em sítios ricos em Nb_2O_5 . Os valores menores observados no trabalho de Pereira se devem provavelmente por se tratarem de pós nanoestruturados de Nb_2O_5 que são mais cristalinos que os guias de onda nanocompósitos do presente trabalho. Como observado por Zampedri (ZAMPEDRI *et al.*, 2007), para o cálculo da probabilidade de emissão e, portanto do tempo de vida radiativo, um fator de correção que é função do índice de refração do material deve ser levado em conta, além da simetria do campo cristalino.

Essa correção do índice de refração pode ser de ordem quadrática ou cúbica (η^2 ou η^3) dependendo do modelo de campo local mais adequado ao sistema. Assim o aumento no índice de refração pela cristalização de Nb_2O_5 influenciará no tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$.

Figura 70. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} sob excitação em 980 nm para os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb e tratados termicamente a 900°C .

4.5.3. Espectroscopia de fotoluminescência na região do visível (Conversão ascendente)

As Figuras 71A à D apresentam os espectros dos os guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} na região do visível sob excitação em 980 nm, variando-se a potência de 1600 a 3900 mW. O fenômeno de conversão ascendente foi novamente observado com emissões na região do verde (525 e 545 nm) e vermelho (670 nm), que podem ser atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, dos íons Er^{3+} , respectivamente, sendo que as emissões nos comprimentos de onda do verde prevaleceram sobre o vermelho conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionada.

Além disso, pode-se observar que uma maior potência de excitação foi necessária para os guias de onda em comparação aos nanocompósitos, devido a baixa intensidade em relação à quantidade de material (filmes de espessura micrométrica).

Figura 71. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes proporções de Si/Nb sob excitação em 980 nm: (A) 80Si-20Nb, (B) 70Si-30Nb, (C) 60Si-40Nb e (D) 50Si-50Nb tratados termicamente a 900°C .

As Figuras 72A a D mostram os gráficos das intensidades de emissão (I) vs potência (P) em uma relação log-log. Através da lei de potência $I \propto P^n$, (POLLNAU *et al.*, 2000), foi possível determinar um número de fótons próximos a dois para todos os guias de onda. Os possíveis mecanismos para esse número de fótons ESA e ETU, bem como o mecanismo para absorção de três fótons e emissão de dois fótons, já foram discutidos anteriormente na seção 4.3.3 e Figuras 50 e 51.

Figura 72. Gráficos log-log da intensidade de luminescência em 545 e 670 nm em função da potência de excitação, dos guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a 900°C : (A) 80Si-20Nb, (B) 70Si-30Nb, (C) 60Si-40Nb, (D) 50Si-50Nb

As Figuras 73A a D mostram os diagramas de cromaticidade CIE obtidos através dos espectros de emissão. Assim como observado nos espectros de emissão um deslocamento para a região da cor verde é claramente observado conforme aumentou-se a proporção em mol (%) de Nb adicionada, sendo que os guias de onda 60Si-40Nb e 50Si-50Nb apresentaram uma distribuição mais restrita à essa região. Assim os guias de onda apresentam uma interessante variação de cores de emissão dependendo-se da potência de excitação utilizada e da proporção em mol (%) de Nb adicionada.

O efeito na variação entre a emissão no verde e vermelho com o aumento da quantidade de Nb sugere uma correlação da emissão com a modificação estrutural. Como o óxido de nióbio apresenta uma menor energia de fônon, o aumento na quantidade de Nb leva a diminuição das transições não radiativas que levam a população do estado $^4F_{9/2}$ que por sua vez levariam a emissão na região do vermelho pela transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Esta afirmação torna-se válida assumindo que o lantanídeo esteja distribuído preferencialmente em regiões de Nb_2O_5 , corroborando com os estudos já apresentados no presente trabalho.

O fenômeno de conversão ascendente observado para os guias de onda, assim como a variação de cores conforme se utilizou distintas potências e proporções em mol de Nb (%) adicionadas, traz aos guias de onda estudados uma potencial aplicação como lasers na região do visível, conversores de energia e outras aplicações em fotônica.

Figura 73. Diagramas CIE de cromaticidade e coordenadas x, y dos guias de onda planares (A) 80Si-20Nb, (B) 70Si-30Nb, (C) 60Si-40Nb e (D) 50Si-50Nb dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% mols de íons Yb^{3+} .

4.5.4. Guias de onda canais

Utilizando-se um laser de femtosegundo de Ti:safira operando a 775 nm foi possível a inscrição bem sucedida de canais nos guias de onda planares. Os canais obtidos foram da ordem de 10 μm . As imagens apresentadas obtidas em microscópio óptico (MicroRaman) mostram de forma clara a possibilidade da inscrição de múltiplos, o que leva à uma potencial aplicação dos guias de onda canais como dispositivos WDM e EDPWA. O resultado pode ser visto na Figura 74. Como perspectiva de trabalhos futuros, serão realizadas medidas de atenuação (perdas) e de ganho óptico nos guias de onda canais.

Figura 74. Imagens dos canais inscritos no guia de onda planar guia de onda 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} e ampliação da imagem em 50x dos canais.

4.6. Materiais nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com íons Tm^{3+} e íons Yb^{3+}

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos dos materiais nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com íons Tm^{3+} e Yb^{3+} em diferentes proporções em mol dos dopantes na forma de pós e guias de onda. Como visto nas seções anteriores foram obtidos excelentes resultados com os nanocompósitos e guias de onda dopados com íons Er^{3+} e co-dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} , apresentando intensa luminescência tanto na região do infravermelho próximo quanto na região do visível decorrente dos processos de conversão ascendente. Analisando-se os dados apresentados pôde-se concluir que os nanocompósitos e guias de onda, ainda que sejam matrizes de SiO_2 , que são conhecidas na literatura como tendo estreita largura de banda e relativa alta energia de fônon, foi possível através da nanocristalização controlada de Nb_2O_5 , a obtenção de materiais que apresentam uma alta largura de banda e o abaixamento da energia de fônon, além de um processo de transferência de energia eficiente entre os íons Yb^{3+} e os íons Er^{3+} . Na literatura são reportados materiais utilizando a co-dopagem com materiais de Tm^{3+} e Er^{3+} em matrizes de baixa energia fonônica como vidros teluritos, germanatos e fluoretos a fim de se obter um aumento na largura de banda na terceira janela de telecomunicações. Aqui foi utilizada a co-dopagem com íons Tm^{3+} e Yb^{3+} em diferentes proporções em mol dos dopantes para verificação da melhor concentração dos mesmos a fim de se obter uma luminescência na região do infravermelho próximo mais eficiente, e uma largura de banda ainda maior que as obtidas nos materiais já apresentados. Também foi feito um estudo dos processos de conversão ascendente, que como visto anteriormente, podem ser competitivos com a luminescência na região do infravermelho próximo, mas também podem ser interessantes em outras aplicações.

4.6.1. Espectroscopia de fotoluminescência na região do Infravermelho próximo

As Figuras 75A e B apresentam os espectros de luminescência na região do Infravermelho próximo, para os nanocompósitos 70Si-30Nb na forma de pós dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} e 0,5% em mol de íons Tm^{3+} e 2,0% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C. Uma emissão muito larga e intensa foi observada para todos os nanocompósitos, decorrente da transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, com máximo em 1650 nm. Essa transição através do seguinte mecanismo: Primeiramente os íons Yb^{3+} são excitados ao estado $^2\text{F}_{5/2}$, através do bombeio em 980 nm, onde transferem energia, para o estado excitado dos íons Tm^{3+} , $^3\text{H}_5$. A partir desse estado os íons Tm^{3+} decaem não radiativamente para o estado $^3\text{F}_4$, devido à pequena diferença de energia entre este estado e o estado $^3\text{H}_5$, emitindo em 1650 nm e chegando ao estado fundamental $^3\text{H}_6$, enquanto os íons Yb^{3+} também decaem ao estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$, como ilustrado na Figura 76. Essa emissão do Tm^{3+} não foi corrigida com relação à resposta do detector de Ge (diminuição drástica do detector após 1650 nm).

Figura 75. Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo obtidos à temperatura ambiente dos nanocompósitos 70Si-30Nb sob excitação em 980 nm, co-dopados com (A) 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} com (B) 0,5% em mol de íons Tm^{3+} e 2,0% em mol de íons Yb^{3+} , evidenciando a emissão relativa à transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ dos íons Tm^{3+} .

Figura 76. Diagrama parcial de níveis de energia de íons Tm^{3+} e íons Yb^{3+} , apresentando o mecanismo de transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Tm^{3+} para emissão no Infravermelho próximo mostrando os níveis de energia envolvidos.

A Tabela 15 apresenta os valores de largura de banda estimados como largura de banda à meia altura (FWHM). Analisando-se estes valores e os espectros da Figura 75, nota-se claramente a diminuição nas larguras de banda conforme aumentou-se a concentração de dopante. Além disso, pode-se observar que comparando-se as diferentes temperaturas de tratamento térmico, nota-se claramente uma diminuição nos valores conforme aumenta-se a temperatura de tratamento térmico, o que provavelmente está associado as diferentes fases cristalinas de Nb_2O_5 formadas conforme visto nas seções anteriores. Embora valores estimados (com não houve correção em relação a resposta do detector, pode não representar os valores absolutos, mas provavelmente a correção levará a maiores valores na largura de banda) os valores de FWHM obtidos foram maiores ou comparáveis que outros materiais dopados com íons Tm^{3+} ou $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tais como: vidros $55\text{GeO}_2\text{--}25\text{PbO--}20\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,5% em peso de Tm^{3+} , 113 nm (BALDA *et al.*, 2005); vidros $70\text{TeO}_2\text{--}10\text{ZnO--}10\text{WO}_3\text{--}5\text{TiO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, dopados com 1 e 2% em mol de íons Tm^{3+} e Yb^{3+} , com largura de banda referente à transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de 60 nm (LAKSHMINARAYANA *et al.*, 2008). No presente trabalho obteve-se uma largura de banda de 120 nm para o nanocompósito $70\text{Si--}30\text{Nb}$ 0,3% $\text{Tm}^{3+}/1,2\text{Yb}^{3+}$ tratado termicamente a 900°C , que possibilita a aplicação desse material nas bandas S (1460-1530 nm), C (1530-1565 nm), L (1565-1625) e U (1625-1675 nm) da terceira janela de telecomunicações. Esse alargamento inhomogêneo se deve a ocupação dos íons lantanídeos em diferentes sítios de simetria e pelas componentes Stark originadas pela quebra de degenerescência dos níveis de energia dos íons Tm^{3+} devido à sua ocupação na complexa estrutura de Nb_2O_5 presentes como nanocristais nos

nanocompósitos. O valor de FWHM é um importante parâmetro nesse tipo de aplicação já que quanto maior o valor de FWHM, maior o número de canais WDM, resultando em uma região de ganho maior, tornando esses materiais adequados para aplicação em dispositivos WDM e TDWA (Thulium Doped Waveguide Amplifiers ou Guias de onda amplificadores dopados com Túlio).

Tabela 15. Valores estimados de larguras de banda à meia altura (FWHM) e tempos de vida do estado excitado 3F_4 dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com diferentes proporções em mol (%) de íons Tm^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Nanocompósitos	FWHM (± 1 nm)	Máximo de pico de emissão (± 1 nm)	Tempo de vida do estado excitado 3F_4 (τ_1/τ_2) ($\pm 0,1$ ms)
70Si-30Nb 0,3% $Tm^{3+}/1,2Yb^{3+}$ - 900°C	120	1655	0,46/2,62
70Si-30Nb 0,3% $Tm^{3+}/1,2Yb^{3+}$ - 1000°C	113	1650	0,20/2,57
70Si-30Nb 0,3% $Tm^{3+}/1,2Yb^{3+}$ - 1100°C	95	1650	0,11/2,15
70Si-30Nb 0,5% $Tm^{3+}/2,0Yb^{3+}$ - 900°C	104	1648	0,30/2,39
70Si-30Nb 0,5% $Tm^{3+}/2,0Yb^{3+}$ - 1000°C	73	1648	0,10/2,33
70Si-30Nb 0,5% $Tm^{3+}/2,0Yb^{3+}$ - 1100°C	74	1655	0,03/1,87

As Figuras 77 A e B mostram as curvas de decaimento do estado excitado 3F_4 dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados em diferentes proporções em mol de íons Tm^{3+} e íons Yb^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C. As curvas foram ajustadas por uma exponencial de 2ª ordem com uma pequena fração dos íons lantanídeos apresentando tempos de vida mais curtos τ_1 e a maioria apresentando tempos de vida mais longos τ_2 . Os resultados são apresentados na Tabela 15. Analisando os valores de tempo de vida, para uma mesma proporção em mol (%) de Tm^{3+}/Yb^{3+} nota-se que as temperaturas de tratamento térmico 900 e 1000°C apresentam valores muito similares de tempo de vida e a temperatura de tratamento térmico 1100°C apresentou tempos de vida menores. Isso corrobora com o observado com os estudos estruturais e de luminescência anteriores, *i.e.*, que os íons lantanídeos estão ocupando sítios ricos das diferentes fases cristalinas de Nb_2O_5 formadas à 900 e 1000°C (Fase T) e 1100°C (Fase M). Assim, as diferentes fases cristalinas podem apresentar diferentes estruturas com diferentes sítios de simetria, que podem promover distâncias mais curtas entre os íons lantanídeos, ocasionando processos de migração de energia entre os mesmos, o que por sua vez, pode levar a supressão de luminescência e diminuição nos valores de tempo de vida. Quanto as diferentes proporções de Tm^{3+}/Yb^{3+} não houve diferença significativa nos valores de tempo de vida. Outra evidência que os íons

lantanídeos estão ocupando sítios ricos em Nb_2O_5 , é que os valores obtidos no presente trabalho foram próximos aos obtidos em vidros $\text{GeO}_2\text{--PbO--Nb}_2\text{O}_5$ no trabalho de Balda *et al.* (BALDA *et al.*, 2005) de 1,953 ms para 0,5% em peso de íons Tm^{3+} ; vidros $\text{TeO}_2\text{--TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ (BALDA *et al.*, 2007) com tempos de vida de 2,16 a 1,56 ms conforme variou-se a porcentagem em peso (%) de íons Tm^{3+} de 0,05 para 1%. O trabalho de Simpson *et al.* (SIMPSON *et al.*, 2008) com fibras ópticas de SiO_2 com adição de Al_2O_3 e co-dopadas com íons $\text{Tm}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ na proporção de 1:4 apresentou tempos de vida de na ordem de 0,8 ms. Esse rápido tempo de vida se deve à alta energia fonônica de matriz de SiO_2 da ordem de 1200 cm^{-1} que leva a relaxação dos íons lantanídeos via processo multifônons diminuindo os tempos de vida radiativos. Isso nos dá mais um indício que os íons lantanídeos estão ocupando sítios ricos em Nb_2O_5 .

Figura 77. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado 3F_4 dos íons Tm^{3+} sob excitação em 980 nm para os nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com (A) 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} e (B) 0,5% em mol de íons Tm^{3+} e 2,0% em mol de íons Yb^{3+} em diferentes temperaturas de tratamento térmico

4.6.2. Espectroscopia de fotoluminescência na região do visível (Conversão Ascendente)

As Figuras 78A, B e C apresentam os espectros de emissão na região do visível sob excitação em 980 nm dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,3 íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados a 900, 1000 e 1100°C, respectivamente. Duas bandas de emissão foram observadas com máximos em 475 nm (emissão na região azul) e 785 nm (emissão na região do infravermelho), que podem ser atribuídas às transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectivamente (Figura 79). Ambas as bandas apresentaram um alargamento inhomogêneo característico da ocupação dos íons lantanídeos em diferentes sítios de simetria e pelas componentes Stark originadas pela quebra de degenerescência dos níveis de energia dos íons lantanídeos devido à sua ocupação na complexa estrutura do Nb_2O_5 dos nanocompósitos. Os nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,5 íons Tm^{3+} e 2,0% em mol de íons Yb^{3+} tratados a 900, 1000 e 1100°C apresentaram as emissões nos mesmos comprimentos de onda. Somente a intensidade foi menor como pode ser visto na Figura 78D. Essa diminuição se deve ao aumento na concentração dos íons lantanídeos, favorecendo a diminuição das distâncias íon-íon ocasionando processos de migração de energia com supressão da emissão.

Para verificar os possíveis mecanismos de conversão ascendente, foi feito um estudo variando-se a potência de 900 a 2100 mW. Para todos nanocompósitos estudados a emissão na região do infravermelho (785 nm) foi mais intensa que na região do azul (475 nm). A seguir, foram plotados gráficos das intensidades de emissão (I) vs potência (P) em uma relação log-log. De acordo com Polnau *et al.* (POLLNAU *et al.*, 2000), através dessa relação é possível determinar o número de fótons, segundo uma lei de potência $I \propto P^n$, onde n é igual ao número de fótons. As Figuras 78 A, B e C apresentam os gráficos de lei de potência dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,3 íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados a 900, 1000 e 1100°C. Um número de fótons de 2,2 e 1,7 foi obtido para os comprimentos de onda de 475 e 785 nm, respectivamente. Os valores de número de fótons de todos nanocompósitos estudados são apresentados na Tabela 16.

Figura 78. Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrente do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente sob diferentes potências de excitação em 980 nm dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratados termicamente a: (A) 900°C 80Si-20Nb, (B) 1000°C e (C) 1100°C. (D) Comparação da intensidade das emissões das diferentes proporções de Tm^{3+} e Yb^{3+} .

Figura 79. Mecanismos de conversão ascendente mostrando as transições de Tm^{3+} e Yb^{3+} envolvidas.

Tabela 16. Número de fótons (n) calculados pela lei de potência $I\alpha P^n$ dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com diferentes proporções em mol (%) de íons Tm^{3+} e Yb^{3+} em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Nanocompósitos	n em 475 nm	n em 785 nm
70Si-30Nb 0,3% Tm^{3+} /1,2 Yb^{3+} - 900°C	2,2	1,7
70Si-30Nb 0,3% Tm^{3+} /1,2 Yb^{3+} - 1000°C	2,2	1,7
70Si-30Nb 0,3% Tm^{3+} /1,2 Yb^{3+} - 1100°C	2,2	1,7
70Si-30Nb 0,5% Tm^{3+} /2,0 Yb^{3+} - 900°C	2,2	1,7
70Si-30Nb 0,5% Tm^{3+} /2,0 Yb^{3+} - 1000°C	2,1	1,7
70Si-30Nb 0,5% Tm^{3+} /2,0 Yb^{3+} - 1100°C	*	1,7

*A amostra apresentou emissão apenas em potências mais altas

Figura 80. Gráficos log-log da intensidade de luminescência em 475 e 785 nm em função da potência de excitação, dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm³⁺ e 1,2% em mol de íons Yb³⁺ tratados termicamente a: (A) 900°C 80Si-20Nb, (B) 1000°C e (C) 1100°C.

De acordo com Auzel (AUZEL, 1973), para emissão em 475 nm é esperado um mecanismo envolvendo transferências de energia sucessivas como pode ser visto na Figura 79 e que pode ser explicado como segue. Primeiramente os íons Yb^{3+} no estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ sob bombeio do laser em 980 nm são excitados ao estado $^2\text{F}_{5/2}$ onde transferem energia aos íons Tm^{3+} que são excitados do estado fundamental $^3\text{H}_6$ ao estado excitado $^3\text{H}_5$. A partir do estado $^3\text{H}_5$ sofrem decaimento não radiativo ao estado $^3\text{F}_4$, onde ocorre uma nova transferência de energia levando os íons ao estado $^3\text{F}_2$, onde decaem rapidamente ao estado $^3\text{F}_3$, de energia muito próxima ao nível $^3\text{F}_2$, e em seguida ao estado $^3\text{H}_4$. A última transferência de energia ocorre a partir do estado $^3\text{H}_4$, levando os íons ao estado excitado $^1\text{G}_4$, onde ocorre a emissão em 475 nm. Assim, temos a absorção de três fótons na região do Infravermelho dos íons Yb^{3+} para emissão de um fóton na região azul do visível dos íons Tm^{3+} .

A emissão em 785 nm é explicada pela sobreposição de duas transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ e, pela absorção de 2 ou 3 fótons, decorrentes de processos de transferência de energia dos íons Yb^{3+} aos íons Tm^{3+} e emissão em 785 nm (SIMPSON *et al.*, 2008). O estado $^3\text{H}_4$ é muito importante tanto nesse mecanismo quanto no mecanismo da emissão na região do azul. Como no presente trabalho foi observada na região do azul, pode dizer que o número de fótons populando o estado $^1\text{G}_4$ foi suficiente para ocorrer em ambos os comprimentos de onda. De acordo com Simpson *et al.* (SIMPSON *et al.*, 2008) e Halder *et al.* (HALDER *et al.*, 2011) em seus trabalhos com fibras ópticas de SiO_2 essa população também está relacionada à potência de excitação utilizada. Em baixas potências a emissão em 785 nm, deve-se somente a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, enquanto em altas potências deve-se a sobreposição desta transição com a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$.

No presente trabalho obteve-se o número de fótons de 2,2 e 1,7 para os comprimentos de onda de 475 e 785 nm. Como discutido acima era esperado um número de 3 fótons para o mecanismo de emissão de 475 nm. Porém no presente trabalho um número menor que 3 foi observado. De acordo com as observações de alguns trabalhos na literatura, um número de fótons menos que 3 indica efeito de saturação devido a alta potência utilizada (AUZEL, 1973; MATTARELLI *et al.*, 2005), mas o fato de termos observado a emissão em azul não nos deixa dúvida que 3 fótons são necessários para emissão nessa região, como discutido acima. O processo de

conversão ascendente é um processo não linear e pelo princípio de conservação de energia não pode manter essa não linearidade até uma excitação que tende ao infinito. Portanto em altas potências pode ser observado um desvio dos coeficientes angulares das leis de potência dos valores esperados em uma saturação do processo. Os mecanismos de excitação são muito complexos. Além de absorção do estado fundamental, conversão ascendente subsequente por ESA ou ETU, esgotamento de luminescência ou relaxação multifonônica, outros processos podem ocorrer como relaxação cruzada entre estados excitados, avalanche de fótons, transferências de energia, como emissão espontânea amplificada e oscilação do laser. Esses mecanismos influenciam a excitação ou relaxação de forma não linear e também podem afetar o número de fótons obtido experimentalmente (POLLNAU *et al.*, 2000; MATTARELLI *et al.*, 2005).

A Figura 81A apresenta os espectros de fotoluminescência na região do visível decorrente do processo de conversão ascendente variando-se a potência de excitação em 980 nm de 2000 a 5000 mW do guia de onda 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} e a Figura 81B apresenta os gráficos de lei de potência do mesmo. Para os guias de onda foram utilizadas potências ainda mais altas. Vale lembrar que esses guias ainda não haviam sofrido tratamento térmico posterior ao da deposição como o do estudo apresentado na seção 4.4.2. O número de fótons obtidos foi em torno de 3 para os dois comprimentos de onda estudados, demonstrando mais uma vez que provavelmente houve uma saturação do processo de conversão ascendente devido aos fatores já discutidos acima. Os mecanismos envolvidos são os mesmos já apresentados nessa seção e na Figura 76. Como comprovado pelos espectros e pelo número de fótons, o guia de onda apresentou emissões na região do azul e do infravermelho o que os torna materiais de potencial interesse para uma série de aplicações como lasers no visível, sensores, aplicações biomédicas e monitores e telas planas.

Figura 81. (A) Espectros de fotoluminescência na região do visível decorrente do processo de conversão ascendente obtidos à temperatura ambiente utilizando diferentes potências de excitação em 980 nm do guia de onda 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} (B) Gráficos log-log da intensidade de luminescência a 475 e 785 nm em função da potência de excitação, dos nanocompósitos 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} .

4.6.3. Guias de onda canais

Utilizando-se um laser de femtosegundo de Ti:safira operando a 775 nm foi possível a inscrição bem sucedida de canais nos guias de onda planares. Os canais obtidos foram da ordem de 10 μm . As imagens apresentadas obtidas em microscópio óptico (MicroRaman) mostram de forma clara a possibilidade da inscrição de múltiplos canais sem danos estruturais à superfície, o que leva à uma potencial aplicação dos guias de onda planares como dispositivos WDM e TDWA, assim como observado para os guias de onda co-dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} na seção 4.5.4. O resultado pode ser visto na Figura 82.

Figura 82. Imagens dos canais inscritos no guia de onda guia de onda planar 70Si-30Nb co-dopados com 0,3% em mol de íons Tm^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} e ampliação da imagem em 50x dos canais.

Conclusões

Os materiais nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com Er^{3+} foram preparados com sucesso pelo método sol-gel na forma de guias de onda planares e pós. As caracterizações estruturais por DRX e Raman evidenciaram a formação de duas fases cristalinas de Nb_2O_5 : a fase T, ortorrômbica, em 900 e 1000°C e a fase M, em 1100°C, monoclinica. A formação destas diferentes fases cristalinas, assim como a separação de fases e cristalização apresentaram-se dependentes da proporção em mol (%) de Nb adicionada nos nanocompósitos e das temperaturas de tratamento térmico utilizadas, como também pôde ser observado nas análises por MET. A espectroscopia IVTF demonstrou que ligações Si-O-Nb estão presentes nos materiais, evidenciando a formação de nanocompósitos de $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ e a eliminação de grupos OH, supressores da luminescência em 1,5 μm . O conjunto destas interessantes propriedades estruturais dos nanocompósitos influenciaram diretamente as propriedades luminescentes em 1,5 μm que apresentaram elevados valores de largura de banda com valores de FWHM de 62 a 81 nm para a fase T e de 69 a 81 nm para a fase M. Os estudos de fotoluminescência apresentaram evidências de que os íons Er^{3+} ocuparam principalmente ambientes ricos em Nb_2O_5 , como observado pelos valores de FWHM e tempos de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$. As análises dos espectros de fotoluminescência dos nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} , bem como a comparação com outras matrizes similares da literatura permitiu maiores evidências para descrição dos sítios ocupados pelos íons lantanídeos em ambientes ricos em Nb_2O_5 . A co-dopagem dos nanocompósitos com íons Yb^{3+} concomitantemente com processos de transferência de energia eficientes com os íons Er^{3+} levaram à uma intensificação da luminescência na região do Infravermelho próximo, com valores maiores de FWHM e tempos de vida ligeiramente menores. Os estudos de fotoluminescência na região do visível com os nanocompósitos co-dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} também apresentaram uma intensificação nas emissões tanto na região do verde (525 e 545 nm) como do vermelho (670 nm), decorrentes de processos de conversão ascendente, em relação aos nanocompósitos dopados somente com íons Er^{3+} . Os guias de onda planares $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Er^{3+} apresentaram superfícies livres de trinca, homogêneas e de baixa rugosidade. Os parâmetros ópticos medidos por M-Line revelaram propriedades ópticas excelentes, a citar: um aumento do índice de refração com o aumento da proporção de Nb adicionada, distribuição uniforme do índice de

refração através da superfície e interior do filme e alta porcentagem de confinamento da luz. Os guias apresentaram ainda uma excelente transparência na região do UV-VIS-NIR com valores de energia de band-gap de 4,1 a 3,5 eV variando-se a proporção de Nb (%) adicionada de 10 a 50%. Os guias de onda apresentaram emissão na região de 1,5 μm com valores de largura de banda de 48 a 65 nm, dependendo da proporção de Nb (%) adicionada. Uma maior largura de banda foi obtida após um longo tempo de tratamento térmico dos guias de onda, devido a densificação, acompanhada de cristalização dos mesmos, com aumento do índice de refração e eliminação de poros e grupos OH remanescentes. Os guias de onda co-dopados com íons Yb^{3+} também foram preparados de forma bem sucedida com propriedades ópticas excelentes. Estes guias apresentaram um ligeiro aumento nos índices de refração, o que influenciou diretamente a fotoluminescência dos materiais que demonstraram intensificação da emissão na região 1,5 μm , após excitação em 980 nm, decorrente de um eficiente processo de transferência de energia entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} . Emissões nas regiões do verde e do vermelho foram observadas por um processo de conversão ascendente de energia após excitação em 980 nm, similares às aquelas apresentadas para os nanocompósitos na forma de pós. Interessante foi a variação de cores observada, dependente tanto da potência de excitação utilizada como da proporção em mol (%) de Nb adicionada. Após a constatação dos excelentes resultados obtidos tanto na região do Infravermelho quanto na região do visível decorrente de processos de conversão ascendente, foram preparados nanocompósitos e guias de onda $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com íons Tm^{3+} e íons Yb^{3+} . A formação de um material nanocompósito $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ contendo regiões com baixa energia de fônon da matriz, uma separação de fase controlada, a distribuição adequada dos íons lantanídeos em ambientes ricos nestes nanocristais (com baixa energia de fônon), e a transferência de energia eficiente entre os íons Yb^{3+} e os íons Tm^{3+} , permitiram um feito não usual de acordo com os estudos já apresentados na literatura, a utilização de uma matriz à base de SiO_2 para obtenção de um material com uma emissão intensa e alargada na região do Infravermelho próximo. Emissões nas regiões do azul (475 nm) e infravermelho (785 nm) também foram observadas, decorrentes de processos de conversão ascendente de energia após excitação em 980 nm. Guias de onda canais $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram obtidos de forma bem sucedida utilizando um laser de femtosegundo, apresentando canais homogêneos de ordem micrométrica. Assim, pode-se concluir que os materiais nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-$

$x\text{Nb}_2\text{O}_5$ na forma de guias de onda preparados no presente trabalho apresentam um grande potencial em uma série de aplicações fotônicas, tais como, amplificadores ópticos (EDWA) em telecomunicações, circuitos fotônicos, lasers na região do visível (explorando conversão ascendente de energia) e marcadores ópticos, dependendo-se da proporção em mol de Nb (%) adicionada a esses materiais e do tratamento térmico utilizado. No caso do principal objetivo desse trabalho que trata de amplificadores ópticos para telecomunicações, pode-se concluir que os materiais nanocompósitos $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ na forma de guias de onda planares, utilizando-se as proporções 80Si-20Nb e 70Si-30Nb tratados termicamente a 900°C e co-dopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, apresentaram o conjunto de propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e de luminescência na região do infravermelho próximo mais interessantes.

Referências Bibliográficas

AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, n. 3-4, p. 401-422, 2001.

AJROUD, M. et al. Energy transfer processes in $(\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+})$ -codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, n. 2-3, p. 523-529, 2006.

ALMEIDA, R. M.; GUITON, T. A.; PANTANO, C. G. Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1-3, p. 193-197, 1990.

ALMEIDA, R. M. et al. Spectroscopic assessment of silica-titania and silica-hafnia planar waveguides. **Philosophical Magazine**, v. 84, n. 13-16, p. 1659-1666, 2004.

ALMEIDA, R. M.; MARQUES, A. C.; PORTAL, S. Glassy and nanocrystalline photonic materials and structures by sol-gel. **Optical Materials**, v. 27, n. 11, p. 1718-1725, 2005.

ALMEIDA, R. M.; PANTANO, C. G. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 8, p. 4225-4232, 1990.

ARONNE, A. et al. Sol-gel synthesis and structural characterization of niobium-silicon mixed-oxide nanocomposites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 43, n. 2, p. 193-204, 2007.

ARONNE, A. et al. The origin of nanostructuring in potassium niobosilicate glasses by Raman and FTIR spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 46-48, p. 3610-3618, 2005.

AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139-174, 2004.

AUZEL, F. E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer. **Proceedings of the Ieee**, v. 61, n. 6, p. 758-786, 1973.

BALDA, R.; FERNÁNDEZ, J.; FERNÁNDEZ-NAVARRO, J. M. Study of broadband near-infrared emission in $\text{Tm}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ codoped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO}$ glasses. **Opt. Express**, v. 17, n. 11, p. 8781-8788, 2009.

BALDA, R. et al. Spectroscopy and concentration quenching of the infrared emissions in Tm^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass. **Opt. Express**, v. 15, n. 11, p. 6750-6761, 2007.

BALDA, R. et al. Spectroscopic properties of the 1.4 μm emission of Tm^{3+} ions in $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO}$ glasses. **Opt. Express**, v. 16, n. 16, p. 11836-11846, 2008.

BALDA, R. et al. Optical spectroscopy of Tm^{3+} ions in $\text{GeO}_2\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5$ glasses. **Optical Materials**, v. 27, n. 11, p. 1771-1775, 2005.

BALDA, R. et al. Spectroscopy and frequency upconversion of Er^{3+} ions in lead niobium germanate glasses. **Optical Materials**, v. 24, n. 1-2, p. 83-90, 2003.

BAO, J. et al. Controlled modification of erbium lifetime in silicon dioxide with metallic overlayers. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 13, p. 131103-3, 2007.

BARBOSA, A. J. et al. 1.5 μm Emission and infrared-to-visible frequency upconversion in $\text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ -doped phosphoniobate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 32-35, p. 3636-3641, 2006.

BECKER, P. C. **Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology**. San Diego: Academic Press, 1997.

BERNESCHI, S. et al. Erbium doped silica-hafnia glass ceramic waveguides. **physica status solidi (c)**, v. 8, n. 9, p. 2875-2879, 2011.

BLANC, W. et al. Thulium environment in a silica doped optical fibre. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 2-9, p. 435-439, 2008.

BLANQUART, T. et al. Evaluation and Comparison of Novel Precursors for Atomic Layer Deposition of Nb_2O_5 Thin Films. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 6, p. 975-980, 2012.

BOGDAN, N. et al. Synthesis of Ligand-Free Colloidally Stable Water Dispersible Brightly Luminescent Lanthanide-Doped Upconverting Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 11, n. 2, p. 835-840, 2011.

BRAGA, V. et al. Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 851-855, 2008.

BRAGA, V. S. et al. Catalyst Materials Based on Nb₂O₅ Supported on SiO₂-Al₂O₃: Preparation and Structural Characterization. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 3, p. 690-695, 2005.

BRINKER, C. J., SCHERER, G.W. **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego, LA: Academic press, 1990. 908 p.

BUENO, P. R. et al. Electrochromic properties of undoped and lithium doped Nb₂O₅ films prepared by the sol-gel method. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 13-14, p. 2113-2118, 2001.

BÜNZLI, J. C. G., ELISSEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: PEKKA HÄNNINEN, H. H. (Ed.). **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, v.7, 2011. p.1-45.

CAO, B. et al. Color tuning by co-doping of Er doped TiO₂ phosphors within a fixed Er concentration. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 62, n. 3, p. 419-423, 2012.

CHAMBON, L. et al. A model for the responses of Nb₂O₅ sensors to CO and NH₃ gases. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 43, n. 1-3, p. 60-64, 1997.

CHEN, W. J. et al. On the Electronic and Structural Properties of Tr-Niobium Oxide Clusters Nb₃O_n⁻ (n=3-8): Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 19, p. 5958-5966, 2010.

CHIANG, K. Construction of refractive-index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes. **Lightwave Technology, Journal of**, v. 3, n. 2, p. 385-391, 1985.

CHIAPPINI, A. et al. Sol-gel-derived photonic structures: fabrication, assessment, and application. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 60, n. 3, p. 408-425, 2011.

CHIASERA, A. et al. Er³⁺/Yb³⁺-activated silica-hafnia planar waveguides for photonics fabricated by rf-sputtering. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 18-21, p. 1176-1179, 2009.

CHIASERA, A. et al. Er³⁺/Yb³⁺-activated silica-titania planar waveguides for EDPWAs fabricated by rf-sputtering. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 322, n. 1-3, p. 289-294, 2003.

CUNHA, C. D. S. et al. NIR luminescent $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ nanostructured planar and channel waveguides: Optical and structural properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 1, p. 120-129, 2012.

DALDOSSO, M. et al. Lanthanide doped strontium barium niobate: Optical spectroscopy and local structure at the impurity sites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 451, n. 1-2, p. 12-17, 2008.

DAVIS, K. M.; TOMOZAWA, M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 201, n. 3, p. 177-198, 1996.

DESURVIRE, E.; SIMPSON, J. R.; BECKER, P. C. High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier. **Opt. Lett.**, v. 12, n. 11, p. 888-890, 1987.

DI SERIO, M. et al. Valuation of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ catalysts in soybean oil epoxidation. **Catalysis Today**, v. 192, n. 1, p. 112-116, 2012.

DUVERGER, C. et al. Erbium-activated silica xerogels: spectroscopic and optical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 280, n. 1-3, p. 261-268, 2001.

EMMENEGGER, F. P.; ROBINSON, M. L. A. Preparation and dielectric properties of niobium pentoxide crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 29, n. 9, p. 1673-1681, 1968.

FALCOMER, D. et al. Morphology and luminescence of nanocrystalline Nb_2O_5 doped with Eu^{3+} . **J. Nanomaterials**, v. 2007, n. 1, p. 1-5, 2007.

FANG, X. et al. New Ultraviolet Photodetector Based on Individual Nb_2O_5 Nanobelts. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 20, p. 3907-3915, 2011.

FAURE, B. et al. Improvement of the $\text{Tm}^{3+}{}^3\text{H}_4$ level lifetime in silica optical fibers by lowering the local phonon energy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 29, p. 2767-2773, 2007.

FERRARI, J. L. **Materiais a base de $\text{SiO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ dopados com íons terra-rara com potencial aplicação em fotônica**. 2010. 236 Tese de doutorado. Departamento de Química, Universidade de São Paulo - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto.

FERRARI, J. L. et al. Color tunability of intense upconversion emission from Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped SiO_2 - Ta_2O_5 glass ceramic planar waveguides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 19, p. 9901-9908, 2012.

FERRARI, J. L. et al. Sol-gel preparation of near-infrared broadband emitting Er^{3+} -doped SiO_2 - Ta_2O_5 nanocomposite films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 4, p. 1319-1324, 2010.

FERRARI, J. L. et al. Broadband NIR Emission in Sol-Gel Er^{3+} -Activated SiO_2 - Ta_2O_5 Glass Ceramic Planar and Channel Waveguides for Optical Application. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 3, p. 2540-2544, 2011.

FERRARI, J. L. et al. Structural and Spectroscopic Properties of Luminescent Er^{3+} -Doped SiO_2 - Ta_2O_5 Nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1230-1237, 2011.

FOROUGH-ABARI, A.; CADIEN, K. C. Growth, structure and properties of sputtered niobium oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 10, p. 3068-3073, 2011.

FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y. Synthesis and characterization of SiO_2 - Nb_2O_5 systems prepared by the sol-gel method: structural stability studies. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2552-2558, 2002.

G.V.PRAKASH, S. S. B., A.A.REDDY. Optical Amplifiers from rare-earth co-doped glass waveguides. In: URQUHART, P. (Ed.). **Advances in Optical Amplifiers**. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. cap. 13, p.280.

GAULT, W. A.; SHEPHERD, G. G. Dispersion and Refractivity of Gases for Interferometric Pressure-Scanning. **Appl. Opt.**, v. 12, n. 8, p. 1739-1740, 1973.

GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos**. 2001. 303 Doutorado. Instituto de Química, Universidade Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara.

GONÇALVES, R. R. et al. Erbium-activated HfO_2 -based waveguides for photonics. **Optical Materials**, v. 25, n. 2, p. 131-139, 2004.

GONÇALVES, R. R. et al. Infrared-to-visible CW frequency upconversion in erbium activated silica-hafnia waveguides prepared by sol-gel route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 322, n. 1-3, p. 306-310, 2003.

GONCALVES, R. R. et al. Sol-gel Er-doped SiO₂-HfO₂ planar waveguides: A viable system for 1.5 μm application. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 1, p. 28-30, 2002.

GONÇALVES, R. R. et al. Active planar waveguides based on sol-gel Er³⁺-doped SiO₂-ZrO₂ for photonic applications: Morphological, structural and optical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42-44, p. 4846-4851, 2008.

GONÇALVES, R. R. et al. Erbium-activated silica-zirconia planar waveguides prepared by sol-gel route. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 10, p. 3094-3097, 2008.

GOUVEIA-NETO, A. S. et al. Upconversion luminescence in Ho³⁺/Yb³⁺- and Tb³⁺/Yb³⁺-codoped fluorogermanate glass and glass ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 2-9, p. 509-514, 2008.

GOUVEIA-NETO, A. S. et al. Generation of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 10, p. 103539-4, 2010.

GOUVEIA-NETO, A. S. et al. Red, green, and blue upconversion luminescence in ytterbium-sensitized praseodymium-doped lead-cadmium-germanate glass. **Optical Materials**, v. 26, n. 3, p. 271-274, 2004.

HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 26, p. 5808-5829, 2011.

HALDER, A. et al. Upconversion luminescence in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped double-clad silica fibers under 980 nm cladding pumping. **Journal of Modern Optics**, v. 59, n. 6, p. 527-532, 2011.

HERMANN, A. T.; WILEY, J. B. Thermal stability of Dion-Jacobson mixed-metal-niobate double-layered perovskites. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 5, p. 1046-1050, 2009.

HODGSON, S. N. B.; WENG, L. Sol-Gel Processing of Tellurium Oxide and Suboxide Thin Films with Potential for Optical Data Storage Application. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 145-158, 2000.

HUANG, Y. et al. Thermal stability of atomic-layer-deposited ultra-thin niobium oxide film on Si (100). **Applied Surface Science**, v. 257, n. 16, p. 7305-7309, 2011.

IKEYA, T.; SENNA, M. Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 105, n. 3, p. 243-250, 1988.

INNOCENZI, P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, n. 2-3, p. 309-319, 2003.

IVANOVA, S.; PELLÉ, F. Strong 1.53 μm to NIR-VIS-UV upconversion in Er-doped fluoride glass for high-efficiency solar cells. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 26, n. 10, p. 1930-1938, 2009.

JABA, N.; MANSOUR, H. B.; CHAMPAGNON, B. The origin of spectral broadening of 1.53 μm emission in Er^{3+} -doped zinc tellurite glass. **Optical Materials**, v. 31, n. 8, p. 1242-1247, 2009.

JANICKI, V. et al. Optical and structural properties of Nb_2O_5 - SiO_2 mixtures in thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 17, p. 3650-3657, 2012.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, p. 100-107, 1991/01/01 1991.

JESTIN, Y. et al. Low-loss optical Er^{3+} -activated glass-ceramics planar waveguides fabricated by bottom-up approach. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 7, p. 071909-3, 2007.

JULIÁN, B. et al. Synthesis and Characterization of Transparent PDMS-Metal-Oxo Based Organic-Inorganic Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 15, p. 3026-3034, 2003.

JÚNIOR, R. F., DA ROSA F.F. Sumário Mineral Nióbio. *Sumário Mineral 2012*, Brasília - DF, 2012. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7400>. Acesso em: 04 out.2013.

KATO, K. Structure refinement of $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. **Acta Crystallographica Section B**, v. 32, n. 3, p. 764-767, 1976.

KATO, K.; TAMURA, S. Die Kristallstruktur von $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. **Acta Crystallographica Section B**, v. 31, n. 3, p. 673-677, 1975.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27-36, 1990.

KOBAYASHI, M.; TERUI, H. Refractive index and attenuation characteristics of SiO₂-Ta₂O₅ optical waveguide film. **Appl. Opt.**, v. 22, n. 19, p. 3121-3127, 1983.

KOESTER, C. J.; SNITZER, E. Amplification in a Fiber Laser. **Appl. Opt.**, v. 3, n. 10, p. 1182-1186, 1964.

KUKLI, K.; RITALA, M.; LESKELA, M. Development of dielectric properties of niobium oxide, tantalum oxide, and aluminum oxide based nanolayered materials. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 2, p. F35-F41, 2001.

KUKLI, K. et al. Niobium oxide thin films grown by atomic layer epitaxy. **Chemical Vapor Deposition**, v. 4, n. 1, p. 29-34, 1998.

LAHOZ, F. et al. Upconversion mechanisms in rare-earth doped glasses to improve the efficiency of silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 7, p. 1671-1677, 2011.

LAKSHMINARAYANA, G. et al. Spectral analysis of Er³⁺-, Er³⁺/Yb³⁺- and Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺-doped TeO₂-ZnO-WO₃-TiO₂-Na₂O glasses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 37, p. 375101, 2008.

LEITEL, R. et al. Optical and non-optical characterization of Nb₂O₅-SiO₂ compositional graded-index layers and rugate structures. **Thin Solid Films**, v. 497, n. 1-2, p. 135-141, 2006.

LI, M. et al. Investigation on Tm³⁺-doped silicate glass for 1.8μm emission. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 7, p. 1830-1835, 2012.

LIMA, K. D. O. **Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais vitrocerâmicos à base de SiO₂-Ta₂O₅ dopados com Er³⁺ luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo.** 2012. 149 Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade de São Paulo - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto.

LIU, G. Electronic States and Coupling. In: GUOKUI LIU, B. J. (Ed.). **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2005. cap. 1, p.1-30.

MACIEL, G. S. et al. Blue cooperative upconversion in Yb³⁺-doped multicomponent sol-gel-processed silica glass for three-dimensional display. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 15, p. 1978-1980, 2000.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, p. 889-895, 2003.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.

MATTARELLI, M. et al. Optical spectroscopy of TeO₂-GeO₂ glasses activated with Er³⁺ and Tm³⁺ ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 21-23, p. 1759-1763, 2005.

MCCONNELL, A. A.; ADERSON, J. S.; RAO, C. N. R. Raman spectra of niobium oxides. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 32, n. 5, p. 1067-1076, 1976.

MEARS, R. J. et al. Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54 μm. **Electronics Letters**, v. 23, n. 19, p. 1026-1028, 1987.

MIGNOTTE, C. Determination of lattice site locations of erbium ions implanted into LiNbO₃ single crystals after annealing at moderate and high temperature. **Applied Surface Science**, v. 185, n. 1-2, p. 11-26, 2001.

MONTEIRO, G. et al. Optical and spectroscopic properties of rare earth-doped (80-x)TeO₂-xGeO₂-10Nb₂O₅-10K₂O glasses. **Journal of Luminescence**, v. 134, n. 0, p. 284-296, 2013.

MORI, A.; OHISHI, Y.; SUDO, S. Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier. **Electronics Letters**, v. 33, n. 10, p. 863-864, 1997.

MUJAWAR, S. H. et al. Effect of post annealing treatment on electrochromic properties of spray deposited niobium oxide thin films. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 15, p. 4899-4906, 2007.

NAKAJIMA, K. et al. Structure and Acid Catalysis of Mesoporous Nb₂O₅.nH₂O. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3332-3339, 2010.

NASCIMENTO, W. J. et al. Nanostructured Nb₂O₅-natural hydroxyapatite formed by the mechanical alloying method: A bulk composite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1-2, p. 84-89, 2011.

NING, D. et al. Preparation and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped high silica glass fabricated by sintering nanoporous glass. **Materials Letters**, v. 60, n. 16, p. 1987-1989, 2006.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

OCHSENBEIN, A. et al. Osteoblast responses to different oxide coatings produced by the sol-gel process on titanium substrates. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 5, p. 1506-1517, 2008.

OERMANN, M. R. et al. Extruded Microstructured Fiber Lasers. **Photonics Technology Letters, IEEE**, v. 24, n. 7, p. 578-580, 2012.

OREL, B. et al. In situ UV-Vis and ex situ IR spectroelectrochemical investigations of amorphous and crystalline electrochromic Nb_2O_5 films in charged/discharged states. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 2, n. 4, p. 221-236, 1998.

ORIGNAC, X. et al. Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm . **Optical Materials**, v. 12, n. 1, p. 1-18, 1999.

PANDOZZI, F. et al. A Spectroscopic Analysis of Blue and Ultraviolet Upconverted Emissions from $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 37, p. 17400-17405, 2005.

PATIL, P. S. et al. Properties of spray deposited niobium oxide thin films. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 16, n. 1, p. 35-41, 2005.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978-982, 1939.

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard. **Appl. Opt.**, v. 16, n. 3, p. 729-732, 1977.

PEREIRA, R. R. **Estudos estruturais e espectroscópicos de filmes e pós nanoestruturados a base de Nb_2O_5 dopados com Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$** . 2012. 115 Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade de São Paulo - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

PETERS, P. M. et al. Ion-exchanged waveguide lasers in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped silicate glass. **Appl. Opt.**, v. 38, n. 33, p. 6879-6886, 1999.

PETIT, L. et al. Effect of niobium oxide introduction on erbium luminescence in borophosphate glasses. **Optical Materials**, v. 28, n. 3, p. 172-180, 2006.

PIN, S. et al. Structural investigation and luminescence of nanocrystalline lanthanide doped NaNbO_3 and $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, n. 0, p. 1-10, 2012.

POLLNAU, M. et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. **Physical Review B**, v. 61, n. 5, p. 3337-3346, 2000.

POLMAN, A. Erbium implanted thin film photonic materials. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 1, p. 1-39, 1997.

POLMAN, A.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. Broadband sensitizers for erbium-doped planar optical amplifiers: review. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 21, n. 5, p. 871-892, 2004.

RAMÍREZ, G. et al. Niobium based coatings for dental implants. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2555-2559, 2011.

RAMIREZ, G. et al. Amorphous niobium oxide thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 50-51, p. 2714-2721, 2010.

RANI, R. A. et al. Nanoporous Nb_2O_5 hydrogen gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, n. 0, p. 149-156, 2013.

REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, v. 102, n. 11-12, p. 1319-1330, 2004.

RIGHINI, G. C. et al. Er-doped silica-based waveguides prepared by different techniques: RF-sputtering, sol-gel and ion-exchange. **Optical and Quantum Electronics**, v. 34, n. 12, p. 1151-1166, 2002.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb_2O_5 powders. **Materials Letters**, v. 58, n. 21, p. 2658-2663, 2004.

RIVORY, J. Ellipsometric measurements. In: FLORY, F. R. (Ed.). **Thin Films for Optical Systems**. New York: Dekker, 1995. p.299-328.

ROMERO, R. et al. Electrochromic behaviour of Nb₂O₅ thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 2, p. 222-229, 2009.

ROSARIO, A.; PEREIRA, E. Influence of the crystallinity on the Li⁺ intercalation process in Nb₂O₅ films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, n. 10, p. 665-673, 2005.

SANCHO-PARRAMON, J.; JANICKI, V.; ZORC, H. Compositional dependence of absorption coefficient and band-gap for Nb₂O₅–SiO₂ mixture thin films. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 16, p. 5478-5482, 2008.

SANTOS, R.; SANTOS, L. F.; ALMEIDA, R. M. Optical and spectroscopic properties of Er-doped niobium germanosilicate glasses and glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44–49, p. 2677-2682, 2010.

SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, n. 1, p. 40-52, 1966.

SENE, F. F.; MARTINELLI, J. R.; GOMES, L. Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, n. 0, p. 63-71, 2004.

SERENYI, M. et al. Characterization of sputtered and annealed niobium oxide films using spectroscopic ellipsometry, Rutherford backscattering spectrometry and X-ray diffraction. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 22, p. 8096-8100, 2008.

SHIRATORI, Y. et al. Polymorphism in Micro-, Submicro-, and Nanocrystalline NaNbO₃. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 43, p. 20122-20130, 2005.

SIGOLI, F. A. et al. Preparation and characterization of erbium and ytterbium co-doped sol–gel SiO₂:HfO₂ films for planar waveguides. **Optical Materials**, v. 30, n. 4, p. 600-607, 2007.

SIMPSON, D. A. **Spectroscopy of thulium doped silica glass**. 2008. PhD thesis. School of Electrical Engineering Victoria University.

SIMPSON, D. A. et al. Visible and near infra-red up-conversion in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped silica fibers under 980 nm excitation. **Opt. Express**, v. 16, n. 18, p. 13781-13799, 2008.

SLOOFF, L. H. et al. Effects of heat treatment and concentration on the luminescence properties of erbium-doped silica sol–gel films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 296, n. 3, p. 158-164, 2001.

SNITZER, E.; WOODCOCK, R. Yb^{3+} - Er^{3+} GLASS LASER. **Applied Physics Letters**, v. 6, n. 3, p. 45-46, 1965.

SNOEKS, E.; KIK, P. G.; POLMAN, A. Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses. **Optical Materials**, v. 5, n. 3, p. 159-167, 1996.

SREETHAWONG, T. et al. Investigation of thermal treatment effect on physicochemical and photocatalytic H_2 production properties of mesoporous-assembled Nb_2O_5 nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol–gel method. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, n. 0, p. 322-330, 2013.

TANABE, K. Application of niobium oxides as catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 1990.

TANABE, S. Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 12, p. 815-824, 2002.

TANNER, P. A. Lanthanide Luminescence in Solids. In: PEKKA HÄNNINEN, H. H. (Ed.). **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, v.7, 2011. p.183-234.

TERAO, N. Structure des Oxydes de Niobium: Transformation de Structure du Nb_2O_5 -g en Nb_2O_5 -a et la Formation du NbO_2 . **Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Brief Communications & Review Papers**, v. 4, n. 1, p. 8-15, 1965.

TIKHOMIROV, V. K. et al. Mid-infrared emission in Yb^{3+} - Er^{3+} - Tm^{3+} co-doped oxyfluoride glass-ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 146, n. 1–3, p. 66-68, 2008.

TOMA, O.; GEORGESCU, S. Competition between green and infrared emission in $\text{Er}:\text{YLiF}_4$ upconversion lasers. **Optics Communications**, v. 284, n. 1, p. 388-397, 2011.

VAN DER ENDE, B. M.; AARTS, L.; MEIJERINK, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 47, p. 11081-11095, 2009.

VELÁZQUEZ, J. J. et al. Spectroscopic characterization and up-conversion in sol-gel derived Yb^{3+} - Pr^{3+} co-doped SiO_2 - LaF_3 nano-glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 25-27, p. 1349-1353, 2010.

VELTEN, D. et al. Biocompatible Nb_2O_5 thin films prepared by means of the sol-gel process. **Journal of Materials Science-Materials in Medicine**, v. 15, n. 4, p. 457-461, 2004.

VETRONE, F. et al. The Active-Core/Active-Shell Approach: A Strategy to Enhance the Upconversion Luminescence in Lanthanide-Doped Nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 18, p. 2924-2929, 2009.

WACHS, I. E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 27, n. 3-4, p. 437-455, 1996.

WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.

WANG, Z. et al. Fast and highly-sensitive hydrogen sensing of Nb_2O_5 nanowires at room temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4526-4532, 2012.

WATEKAR, P. R. et al. Linear and non-linear optical properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped alumino-silicate glass prepared by sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 30-32, p. 2446-2452, 2005.

XIE, J. et al. Enhanced mid-IR emission in Yb^{3+} - Tm^{3+} co-doped oxyfluoride glass ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 6, p. 3032-3037, 2011.

YI, W. et al. Anneal and Concentration Effect on PL Properties of Sol-Gel Derived Eu^{3+} Doped SiO_2 Glass. **Journal of Rare Earths**, v. 24, n. 1, Supplement 1, p. 199-203, 2006.

ZAMPEDRI, L. et al. Erbium-Activated Silica-Titania Planar Waveguides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1, p. 1033-1036, 2003.

ZAMPEDRI, L. et al. Evaluation of local field effect on the $^4\text{I}_{13/2}$ lifetimes in Er-doped silica-hafnia planar waveguides. **Physical Review B**, v. 75, n. 7, p. 073105, 2007.

ZAMPEDRI, L. et al. Sol-gel-derived Er-activated SiO_2 - HfO_2 planar waveguides for 1.5 μm application. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345-346, n. 0, p. 580-584, 2004.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 47-64, 2003.