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
 $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparados por uma nova rota sol-gel com
aplicações em fotônica”**

Fábio José Caixeta

Dissertação 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 Mestre
em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2016

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
 $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparados por uma nova rota sol-gel com
aplicações em fotônica”**

Fábio José Caixeta

Orientadora: Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves

Versão corrigida da dissertação
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 Mestre em Ciências,
Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Caixeta, Fábio José

Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparados por uma nova rota sol-gel com aplicações em fotônica. Ribeirão Preto, 2016.

108p.: il.; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Gonçalves, Rogéria Rocha.

1. Espectroscopia.

2. Terras Raras.

3. Óxido de Níóbio.

DADOS CURRICULARES

FÁBIO JOSÉ CAIXETA

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Data de Nascimento: 24/10/1982

1.2. Nacionalidade: Brasileira

1.3. Naturalidade: Coromandel, Minas Gerais.

1.4. Estado Civil: Solteiro

1.5. Filiação:

1.5.1. Pai: João Mendes Caixeta

1.5.2. Mãe: Eni Maria Caixeta

1.6. Profissão: Químico

1.7. Documento de Identidade: MG-12087591

1.8. Cadastro de Pessoa Física: 054.580.386-14

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Bacharelado em Química com Habilitação em Química Tecnológica, Biotecnologia e Agroindústria, concluído em Janeiro de 2014 no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – FFCLRP – USP.

3. PUBLICAÇÕES

3.1 Caixeta, F. J.; Aquino, F. T.; Pereira, R. R.; Gonçalves, R. R. *Broad and intense NIR luminescence from rare earth doped SiO₂-Nb₂O₅ glass and glass ceramic prepared by a new sol gel route.* **Journal of Luminescence**, 171, 63-71, 2016.

Epígrafe

“O correr da vida embrulha tudo.

A vida é assim: esquentada e esfria,

aperta e daí afrouxa,

sossega e depois desinquieta.

O que ela quer da gente é coragem.”

(Grande Sertão: Veredas - João Guimarães Rosa)

Dedicatória

*Dedico este trabalho à minha família,
em especial aos meus pais,
que sempre acreditaram no poder
transformador do conhecimento.*

Agradecimentos

À minha família, em especial aos meus pais, João e Eni, que sempre me incentivaram aos estudos.

Às minhas irmãs, Cleide e Fabrícia, e aos irmãos, Claiton e Flávio, pela amizade, companheirismo e amor.

À minha orientadora, Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves, pela oportunidade concedida, aos enormes ensinamentos, confiança e por ser fonte de inspiração a todos do grupo.

À minha primeira e eterna professora, Marluce Cândida Machado Batista (*in memorian*), pela dedicação e ensinamentos preciosos.

Ao amigo e “co-orientador”, Dr. Felipe Thomaz Aquino, pela amizade, ajuda e valiosos ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Gäel Yves Poirier e à Profa. Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez pela enorme contribuição no exame de qualificação.

Aos professores Dr. José Maurício Almeida Caiut e Dr. Marcelo Nalin por terem aceitado prontamente o convite para o exame de qualificação e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, em especial ao Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro, pela disponibilização de equipamentos e por ser fonte de inspiração.

Ao Grupo de pesquisa Sol-Gel da Universidade de Franca, professores Dr. Eduardo José Nassar e Dr. Lucas Alonso Rocha, pela disposição em ceder equipamentos de seus laboratórios.

Ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça e à Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida do Grupo de Fotônica do IFSC-USP pela microfabricação dos canais nos guias de onda planares.

Aos técnicos Djalma Batista Gianeti, Lourivaldo dos Santos Pereira, Ivana Aparecida Borin e Claudio Roberto Neri e em especial a Sergio Luis Scarpari pela ajuda, paciência, dedicação e ensinamentos com medidas de FTIR, DRX, Raman, reflectância difusa e luminescência.

Ao Prof. Dr. Gäel Yves Poirier e a Caroline Moraes da Cruz (UNIFAL – *Campus* Poços de Caldas) pelos ensinamentos e medidas de DSC/TGA.

A todos do grupo, Me. Rafael Ramiro Pereira, Me. Wesley Cardoso Muscelli, Dra. Silvana Ruella de Oliveira, Mateus Grecco Manfré, Lucas Rafael Nunes, Luiz Fernando dos Santos, Henrique Luis Piva e Fernanda Hediger Borges pela amizade, ajuda e colaboração.

A todos do Serviço social da PUSP-RP pela atenção e apoio.

Aos amigos Juliana Raveli, Aparecida, Vitor Lacerda, Juliana Higino, Luís Felipe, Marco Túlio, Cinthia, Daniel, Rodrigo Mauro, Israel, Raíssa, Sabrina Ikeda, Josiel Fernandes, Rogéria, Simone Cavalcante, Prycila Feitoza, Malik, Fernanda, Carla, Mayara, Daniel Bueno, Eliana, Victória, Herbert, JP, Margarete, Fininho, Fabrícia, Roberta, Maísa, André Riul, Felipe Oliveira, Ponte, Amanda, Janaína, Laura e em especial a Milca Freitas e Taiunara Caroni pela amizade, compreensão, respeito e apoio incondicional nos últimos anos.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo Nb₂O₅ fornecido.

Às agências de fomento FAPESP, CNPQ e CAPES pelo auxílio financeiro e bolsa concedida.

Aos demais amigos e colegas que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho, muito obrigado.

SUMÁRIO

1	Introdução	19
1.1	Apresentação	19
1.2	As Terras Raras	22
1.2.1	Os íons Er^{3+} e Yb^{3+}	27
1.2.2	O íon Eu^{3+}	28
1.3	Sobre o Óxido de nióbio.....	29
1.4	O Processo Sol-Gel.....	31
2	Objetivos.....	34
3	Parte Experimental.....	35
3.1	Preparação dos nanocompósitos	35
3.2	Preparo dos guias de onda planares e filmes	36
3.3	Caracterizações	37
3.3.1	Difratometria de raios X (DRX)	37
3.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	37
3.3.3	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR)	37
3.3.4	Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman.....	37
3.3.5	Análise térmica	38
3.3.6	Reflectância difusa	38
3.3.7	Espectroscopia de fotoluminescência	38
3.3.8	Reflectância Especular.....	39
3.3.9	Acoplamento M-line.....	39
3.3.10	Microfabricação de canais nos guias de onda planares	39

4	Resultados e Discussões.....	40
4.1	Nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados e codopados com íons Er^{3+} , Yb^{3+} e Eu^{3+}	40
4.1.1	Caracterização estrutural	40
4.1.2	Emissão no infravermelho próximo.....	53
4.1.3	Emissão no visível decorrente de processos de conversão ascendente de energia	63
4.1.4	Nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados com íons Eu^{3+}	69
4.2	Nanocompósito 70Si:30Nb codopado com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratado termicamente em diferentes temperaturas	80
4.2.1	Caracterização estrutural	80
4.2.2	Espectroscopia de fotoluminescência no infravermelho próximo.....	85
4.3	Filmes e Guias de onda planares	94
5	Conclusões.....	99
6	Referências Bibliográficas	101

Resumo

Este trabalho concentra-se na preparação e caracterizações estrutural e espectroscópica de materiais nanoestruturados à base de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados e codopados com íons Er^{3+} , Yb^{3+} e Eu^{3+} na forma de pós e guias de onda planares. Os nanocompósitos foram preparados através de uma nova rota sol-gel utilizando óxido de nióbio como precursor em substituição ao alcóxido de nióbio. A correlação estrutura-propriedades luminescentes foi estudada por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, espectroscopia vibracional de espalhamento Raman, análise térmica, reflectância difusa e especular, espectroscopia de fotoluminescência e acoplamento M-line. Inicialmente foi avaliado a influência da concentração de nióbio nas propriedades estruturais e luminescentes de nanocompósitos $(100-x)\text{Si-xNb}$ dopados e codopados com íons Er^{3+} , Yb^{3+} e Eu^{3+} tratados termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h. A cristalização do Nb_2O_5 foi dependente da concentração de Nb na matriz, com a distribuição dos íons lantanídeos preferencialmente no Nb_2O_5 , afetando as propriedades luminescentes. Para os nanocompósitos codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} foram obtidos valores de largura de banda a meia altura (FWHM) da ordem de 70 nm na região de 1550 nm e tempos de vida de até 5,2 ms. A emissão na região do visível, decorrente de processos de conversão ascendente, revelou-se dependente da concentração de nióbio. Foi verificada emissão preferencial na região do verde para menores concentrações de Nb. Enquanto que, para as maiores concentrações, processos de relaxação cruzada levaram a um aumento relativo na intensidade de emissão na região do vermelho. A eficiência quântica de emissão dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si-xNb}$ dopados com Eu^{3+} variou com o comprimento de onda de excitação, refletindo os diferentes sítios de simetria ocupados por este íons nesta estrutura complexa. A influência da temperatura de tratamento térmico no processo de cristalização do Nb_2O_5 em nanocompósitos 70Si:30Nb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} foi avaliada. Material amorfo foi obtido a $700\text{ }^\circ\text{C}$ enquanto que a 900 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$ foram identificadas as fases ortorrômbica (fase T) e monoclinica (fase M) do Nb_2O_5 . Intensa emissão na região de 1550 nm com valores de FWHM de 52 e 67 nm e tempos de vida de 5,6 e 5,4 ms foram verificados a 700 e $900\text{ }^\circ\text{C}$ sob excitação em 977 nm, respectivamente. Por fim, foram obtidos guias de onda planares com excelentes propriedades ópticas e com grande potencial de aplicação em dispositivos de amplificação óptica. Especificamente, materiais fotônicos com banda larga de emissão na região do infravermelho foram preparados, indicando fortemente a potencialidade para a aplicação em telecomunicações envolvendo não somente a banda C como também as bandas L e S em materiais contendo somente íons Er^{3+} como centros emissores.

Abstract

This work focuses on the preparation and structural and spectroscopic characterization of nanostructured materials based on Er^{3+} -, Yb^{3+} -, and Eu^{3+} -doped and co-doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ as powders and planar waveguides. A new sol-gel route based on niobium oxide instead of niobium alkoxide was used to prepare the nanocomposites. X-ray diffraction, transmission electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, TGA/DSC analysis, Diffuse and specular reflectance, photoluminescence spectroscopy, and M-line coupling helped to evaluate the correlation between structure and luminescent properties. Initially, the influence of the Nb content on the structural and luminescent properties of Er^{3+} -, Yb^{3+} -, and Eu^{3+} -doped and co-doped $(100-x)\text{Si-xNb}$ nanocomposites annealed at 900 °C for 3 h was examined. Nb_2O_5 crystallization depended on the Nb content; with the lanthanide ions occupied the Nb_2O_5 -rich environment preferentially, which affected the luminescent properties. For the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped nanocomposites, the full width at half maximum (FWHM) and the lifetime values were as high as 70 nm and 5.2 ms, respectively. The visible emission originating from upconversion processes also depended on the Nb content. For lower Nb concentrations, emission occurred in the green region, whereas cross-relaxation led to emission in the red region for higher Nb concentrations. The emission quantum efficiency of the Eu^{3+} -doped $(100-x)\text{Si-xNb}$ nanocomposites changed with the excitation wavelength, showing that these ions occupied different symmetry sites. The effect of the annealing temperature on the Nb_2O_5 crystallization process was also assessed for the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped 70Si:30Nb nanocomposites. An amorphous material emerged at 700 °C, whereas the orthorhombic (T-phase) and monoclinic (M-phase) Nb_2O_5 phases arose at 900 °C and 1100 °C. The nanocomposite emitted in the 1550 nm region under 977-nm excitation. FWHM values of 52 and 67 nm and lifetime values of 5.6 and 5.4 ms were verified at 700 °C and 900 °C, respectively. In conclusion, planar waveguides with excellent optical properties and potential use in optical amplification devices were achieved. More specifically, photonic materials exhibiting an NIR broadband emission were developed. These waveguides are potentially applicable in telecommunication, and materials containing only Er^{3+} as emitter center should cover not only the C band but also the S and L bands.

Índice de Figuras

Figura 1. Curva de atenuação em fibra óptica de sílica com as diferentes bandas da terceira janela de telecomunicações e os respectivos íons TR e matrizes utilizados. Adaptado de (PRAKASH <i>et al.</i> , 2011).....	20
Figura 2. Esquema de emissão induzida ou estimulada (FERRARI, 2010).....	20
Figura 3. Esquema de um amplificador óptico com divisor de sinal (SPL), multiplexadores e demultiplexadores (WDM) para acoplar e desacoplar o sinal transmitido e o bombeio. Adaptado de (POLMAN, 1997).	21
Figura 4. O fenômeno de guiamento da luz por reflexão interna total em um guia de onda planar. Adaptada de (GONÇALVES, 2001).	21
Figura 5. Posição das Terras Raras na tabela periódica.....	23
Figura 6. Hamiltoniano do campo central e as energias envolvidas em suas perturbações. Adaptado de (MALTA e CARLOS, 2003).	25
Figura 7. Diagrama de Dieke de níveis de energia para os íons Ln^{3+} do Ce^{3+} ($4f^1$) ao Yb^{3+} ($4f^{13}$) (CARNALL <i>et al.</i> , 1989).....	26
Figura 8. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} mostrando a transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e emissões no infravermelho e visível (decorrente de processos de conversão ascendente). Adaptado de (DIEKE, 1968).....	28
Figura 9. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Eu^{3+} . Adaptado de (DIEKE, 1968).	29
Figura 10. Fases cristalinas do Nb_2O_5 . (A) Fase T (ortorrômbica) e (B) fase H (monoclínica) (AQUINO, 2013).....	31
Figura 11. Esquema com algumas rotas do processo Sol-gel mostrando os produtos obtidos. (Adaptado de http://www.chemat.com/chemattechnology/aboutus.aspx)	33
Figura 12. Difrátogramas dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900°C por 3h. (*) planos cristalográficos da fase T.	41
Figura 13. Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900°C por 3h.....	43
Figura 14. Espectros FTIR dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a (A) 900°C por 3h, (B) 900°C e 1100°C por 3h e 900°C por 10h e (C) atribuição dos modos vibracionais.	45
Figura 15. Espectros de espalhamento Raman dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ dopados com íons Eu^{3+} tratados termicamente a 900°C por 3h.	47
Figura 16. Curvas TG, DTG e DSC das amostras Nb80, Nb50, Nb40 e Nb30.	50
Figura 17. Curvas TG, DTG e DSC da solução etanólica de Nb^{5+}	51

Figura 18. (A) Espectros de reflectância difusa e (B) <i>band-gap</i> dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h.	53
Figura 19. Espectros de excitação dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com emissão em 1550 nm.	54
Figura 20. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} . Adaptado de (DIEKE, 1968).	55
Figura 21. Espectros de excitação dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com emissão em 980 nm.	55
Figura 22. Espectros de emissão dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com excitação em 977 nm.	56
Figura 23. Espectros de emissão dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com excitação no <i>band gap</i> da matriz $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.	57
Figura 24. Espectros de emissão das amostras Nb30 dopadas com íons Er^{3+} ou Yb^{3+} tratadas termicamente a 900 °C por 3h com excitação no <i>band gap</i> da matriz $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.	58
Figura 25. Espectros de emissão dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com excitação em 520 nm.	59
Figura 26. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em (A) 977 nm, (B) absorção da matriz e (C) 520 nm.	62
Figura 27. Espectros de conversão ascendente das amostras Nb30, Nb40 e Nb50, codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , sob excitação de 980 variando a potência de 100 a 800 mW.	64
Figura 28. Diagramas de cromaticidade 1931 CIE dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h variando a potência de 100 a 800 mW.	65
Figura 29. Gráficos log-log da intensidade de emissão no visível em função da potência de excitação dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h na região do (A) verde e (B) vermelho.	66
Figura 30. Mecanismos de conversão ascendente mostrando as transições envolvendo os íons Er^{3+} e Yb^{3+} : (A) ESA, (B) (C) ETU e (D) $n = 1,5$ fótons. Adaptado de (DIEKE, 1968).	68
Figura 31. Espectros excitação dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com emissão em 612 nm.	70
Figura 32. Espectros de emissão dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com excitação em (A) 394 nm e (B) 463 nm.	71

Figura 33. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^5D_0$ dos íons Eu^{3+} com excitação em (A) 394 nm, (B) 463 nm e emissão fixada em 612 nm.	73
Figura 34. Difrátogramas do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas. (*) planos cristalográficos referentes à fase T.....	81
Figura 35. Micrografias eletrônicas de transmissão do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente por 3 horas a (A) 700 °C, (B) 900 °C e (C) 1100 °C.	81
Figura 36. Espectros FTIR do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas.....	83
Figura 37. Espectros de espalhamento Raman do nanocompósito 70Si:30Nb não dopado e tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas.	84
Figura 38. Espectros de excitação do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas com emissão fixada em (A) 1550 nm e (B) 980 nm.	86
Figura 39. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} mostrando as transições citadas. Adaptado de (DIEKE, 1968).	87
Figura 40. Espectros de emissão do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas com excitação em (A) 977 nm, (C) 330 nm, (D) 520 nm e (B) comparação das intensidades de emissão com excitação em 977 nm.....	90
Figura 41. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em (A) 977 nm, (B) 330 nm e (C) 520 nm $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} com excitação em (D) 330 nm e (E) 520 nm.....	93
Figura 42. Espectros de reflectância especular em função do número de camadas depositadas.	94
Figura 43. Espessura do filme em função do número de camadas depositadas.....	95
Figura 44. Perfis dos índices de refração e índices de refração efetivos dos modos TE (o) e TM (●).	96
Figura 45. Perfis do campo elétrico ao quadrado para os modos TE_0 e TM_0	97
Figura 46. Imagens de MEV dos canais microfabricados com laser de femtosegundo no guia de onda planar 70Si-30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+}	98

Índice de Tabelas

Tabela 1. Amostras preparadas, com as concentrações em % molar dos íons Er^{3+} , Yb^{3+} e Eu^{3+} e temperaturas de tratamento térmico utilizadas.	36
Tabela 2. Tamanho médio de cristalito e de nanopartícula de Nb_2O_5 para os nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+}	43
Tabela 3. Modos vibracionais observados nos espectros Raman.	47
Tabela 4. Valores de <i>band gap</i> obtidos pelo método de Tauc.	53
Tabela 5. FWHM na região do infravermelho próximo com excitação em 977 nm, 520 nm e no <i>band gap</i> da matriz de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$	60
Tabela 6. Tempos de vida, em milissegundos, do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em 977 nm, absorção da matriz e 520 nm.	62
Tabela 7. Razão entre as áreas das bandas referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	72
Tabela 8. Tempos de vida do estado $^5\text{D}_0$ com excitação em 394 nm e 463 nm e emissão em 612 nm.	74
Tabela 9. Parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica do estado $^5\text{D}_0$ com excitação em 394 nm.	78
Tabela 10. Parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica do estado $^5\text{D}_0$ com excitação em 463 nm.	78
Tabela 11. Parâmetros de intensidade com excitação em 394 nm e 463 nm.	79
Tabela 12. Valores de FWHM para os diferentes λ de excitação na região de 1,5 μm	91
Tabela 13. Tempos de vida dos estados excitados $^4\text{I}_{13/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$ com excitação em 977, 330 e 520 nm nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.	94

Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos

band gap: Diferença de energia entre as bandas de valência e condução

CBMM: Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia

DRX: Difração de raios X

DSC: *Differential Scanning Calorimetry*

EDFA: *Erbium Doped Fiber Amplifier*

EDWA: *Erbium Doped Waveguide Amplifier*

ESA: *Excited State Absorption*

ETU: *Energy Transfer Upconversion*

HCl: Ácido clorídrico

E: Energia

I: Intensidade de emissão

Å: Ångström

eV: Elétron-volt

λ : Comprimento de onda

λ_{exc} : Comprimento de onda de excitação

λ_{em} : Comprimento de onda de emissão

τ : Tempo de vida de estado excitado

$\tau_{1/2}$: Tempo de vida médio

θ : Ângulo de difração de Bragg

α : Coeficiente de absorção

FTIR: *Fourier Transform Infrared*

FWHM: *Full Width at Half Maximum*

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction*

Ln: Lantanídeos

mW: Miliwatts

NIR: Near Infrared

nm: Nanômetro

µm: Micrômetro

P: Potência

TEOS: Tetraetilortosilicato

TE: Transversal elétrico

TGA: *Thermogravimetric Analysis*

TM: Transversal magnético

TR: Terra rara

Vis: Visível

UV: Ultravioleta

u. a.: Unidades arbitrárias

---

1 Introdução

1.1 Apresentação

A crescente demanda por redes de telecomunicações que transportem grande volume de informações em menor tempo possível é um dos grandes desafios tecnológicos da atualidade. As fibras ópticas têm se mostrado uma alternativa eficiente para a comunicação rápida entre diversas partes do planeta. Além da aplicação em telecomunicações, as fibras ópticas também podem ser utilizadas em TVs de alta resolução, na medicina, indústria automobilística e sensoriamento de grandezas físicas e químicas como, por exemplo, temperatura, pressão e concentrações químicas (MOREIRA, 2004). As vantagens da utilização das fibras ópticas nas telecomunicações estão relacionadas à alta velocidade de transmissão do sinal, baixas perdas por propagação, imunidade à interferência eletromagnética, banda passante larga ($\sim 10^{15}$ Hz), propagação de feixes com diferentes comprimentos de onda e tamanho reduzido de componentes quando comparadas aos cabos coaxiais (GONÇALVES, 2001).

Contudo, a atenuação do sinal durante a transmissão ainda é um inconveniente nas fibras ópticas. A Figura 1 mostra uma curva de atenuação em função do comprimento de onda em fibras ópticas de sílica. Quando se compara as primeiras fibras desenvolvidas com as atuais é possível notar uma grande melhoria no que se refere à atenuação pela presença de grupos OH.

Embora a atenuação seja baixa em alguns comprimentos de onda, ela ainda ocorre, tornando necessária a amplificação do sinal transmitido. Desde a década de 1980, fibras ópticas dopadas com íons terra raras (TR) têm sido utilizadas para compensar as perdas de sinal. Um exemplo são as fibras ópticas amplificadoras dopadas com íons Er^{3+} (EDFAs), utilizadas com sucesso para ampliação na região de $1,5\text{ }\mu\text{m}$, na banda C da terceira janela de telecomunicações (DESURVIRE *et al.*, 1987; MEARS *et al.*, 1987). A Figura 1 também apresenta a região da terceira janela de telecomunicações, dividida entre as bandas S (*Short-band*), C (*Centre-band*) e L (*Long-band*) e os respectivos íons TR e matrizes utilizadas em cada uma delas.

A amplificação do sinal em uma fibra óptica dopada com íons TR ocorre por emissão estimulada ou induzida, como mostrado no esquema da Figura 2. Os fótons do sinal atenuado, com aproximadamente mesma energia do estado excitado, ao encontrarem íons excitados por um laser de bombeio induzem ao decaimento radiativo,

com emissão de fótons em fase com aqueles do sinal transmitido. Assim, para que a amplificação do sinal ocorra é necessário que o estado excitado tenha um tempo de vida suficientemente longo para que ocorra inversão da população.

Figura 1. Curva de atenuação em fibra óptica de sílica com as diferentes bandas da terceira janela de telecomunicações e os respectivos íons TR e matrizes utilizados. Adaptado de (PRAKASH *et al.*, 2011).

Figura 2. Esquema de emissão induzida ou estimulada (FERRARI, 2010).

Nas fibras ópticas há a necessidade de se utilizar diversos dispositivos para acoplar e desacoplar os sinais de bombeio e transmitido e para fazer a divisão do sinal amplificado. Um grande avanço tecnológico alcançado nos dispositivos de amplificação óptica são os circuitos fotônicos, como o mostrado na Figura 3. Neles é possível, em um

único dispositivo de alguns centímetros ao contrário de metros nas fibras, acoplar e desacoplar os sinais de bombeio e transmitido em multiplexadores e demultiplexadores (*Wavelength Division Multiplexer-WDM*). Também há a possibilidade de se agregar divisores de sinal (*splitter-SPL*) combinados com a região amplificadora dopada com íons TR (AMP). A região AMP, formada de canais é da ordem de alguns mm^2 , e compensa a perda de intensidade após a divisão.

Figura 3. Esquema de um amplificador óptico com divisor de sinal (SPL), multiplexadores e demultiplexadores (WDM) para acoplar e desacoplar o sinal transmitido e o bombeio. Adaptado de (POLMAN, 1997).

Os circuitos fotônicos têm como base os guias de onda planares, que são compostos de um filme depositado sobre um substrato. Para que o guiamento da luz ocorra em um determinado ângulo de incidência da radiação eletromagnética, como ilustrado na Figura 4, o índice de refração do filme deve ser maior do que os índices do substrato e do ar. O ângulo limite da reflexão interna total é calculado utilizando-se a lei de Snell e o ângulo do raio refratado igual a 90° (GONÇALVES, 2001).

Figura 4. O fenômeno de guiamento da luz por reflexão interna total em um guia de onda planar. Adaptada de (GONÇALVES, 2001).

1.2 As Terras Raras

O grupo de elementos químicos conhecido como Terras Raras (TR) inclui os metais lantanídeos (Ln) de número atômico $Z=57$ (lantânio) até $Z=71$ (lutécio) além do escândio ($Z=21$) e do ítrio ($Z=39$). A Figura 5 mostra a posição destes elementos na tabela periódica. As TR não são escassas no que se refere à abundância na crosta terrestre. O termo “terras raras” decorre do fato de que, durante os séculos XVII e XIV, esses elementos foram isolados a partir dos seus óxidos. A palavra “terra” era, à época, utilizada como uma designação geral para óxidos metálicos. O termo “raras” deve-se ao fato de que estes elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais da região de Ytterby, na Suécia, e a sua separação era consideravelmente complexa (DE SOUSA FILHO, 2013).

As TR são utilizadas em diversas aplicações, como em ímãs, lasers, materiais luminescentes, catalisadores, entre outras. Na literatura é possível encontrar uma infinidade de trabalhos relatando a utilização das TR em matrizes vítreas e vitrocerâmicas tais como termômetros em nanoescala (BRITES *et al.*, 2010; BRITES *et al.*, 2013), dispositivos de armazenamento quântico (SAGLAM YUREK *et al.*, 2015; ZHONG *et al.*, 2015), aplicações biológicas (SOGA *et al.*, 2010; WEI *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2015) e amplificadores ópticos na forma de guia de onda planar (AQUINO *et al.*, 2013).

A maioria dos elementos TR apresenta o estado de oxidação 3+ como o mais estável e raios iônicos de tamanho próximo. A semelhança entre as propriedades físico-químicas das TR decorre da sua configuração eletrônica. Os lantanídeos neutros no estado fundamental apresentam distribuição eletrônica, em ordem energética, $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n 5d^{0-1}$ com n variando entre 0 a 14. Em ordem crescente de número quântico principal a distribuição eletrônica assume a forma $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$. Como é possível notar, o elétron de maior energia da distribuição não pertence à camada mais externa. Assim, os lantanídeos também são conhecidos como elementos de transição interna.

---

envolvendo as energias das diferentes configurações eletrônicas possíveis para cada íon (GONÇALVES, 2001; LIU, 2005).

$$H_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum \frac{ze^2}{r_i}$$

O Hamiltoniano de campo central sofre perturbações da repulsão coulombiana (H_{RE}) e do acoplamento spin-órbita (H_{SO}). Assim, o Hamiltoniano do íon livre (H_{IL}) passa a ser escrito como:

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

O Hamiltoniano de repulsão intereletrônica (H_{RE}) atua quebrando a degenerescência das configurações nos termos ^{2S+1}L , escritos em função dos parâmetros de Racah. Onde L é o momento orbital total e S o momento de spin total.

$$H_{RE} = \sum_{i \rangle j=1} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

O Hamiltoniano de acoplamento spin-órbita (H_{SO}) é o operador de interação entre o spin e a órbita do elétron. A degenerescência dos termos ^{2S+1}L é $(2J+1)$. Assim, o operador spin-órbita quebra a degenerescência em diversos valores de J (MALTA e CARLOS, 2003).

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$$

O íon TR livre ao ser inserido em um ambiente químico, como um meio cristalino, deixa de ter a simetria esférica com degenerescência $(2J+1)$ e sim a simetria imposta pelo meio. Ocorrerá quebra de degenerescência dos termos $^{2S+1}L_J$ de acordo com a simetria em questão. A perturbação provocada pelo campo ligante é descrita pelo operador (H_{CL}). O Hamiltoniano do sistema passa a englobar o Hamiltoniano do íon livre somado à perturbação (GONÇALVES, 2001).

$$H = H_{IL} + H_{CL}$$

Na Figura 6 é mostrado um esquema de níveis de energia das TR, representando o Hamiltoniano de campo central e suas possíveis perturbações (repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e campo ligante).

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

O diagrama de Dieke da Figura 7 mostra os níveis de energia dos termos $2S+1L_J$ para os diferentes íons Ln^{3+} .

Figura 7. Diagrama de Dieke de níveis de energia para os íons Ln^{3+} do Ce^{3+} ($4f^1$) ao Yb^{3+} ($4f^{13}$) (CARNALL *et al.*, 1989).

1.2.1 Os íons Er^{3+} e Yb^{3+}

O érbio (Er) é um elemento químico TR e pertencente ao grupo dos lantanídeos. Apresenta o estado de oxidação $3+$ como o mais estável e configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{11}$ no Er^{3+} . Matrizes vítreas, vitrocerâmicas e cristalinas dopadas com Er^{3+} são utilizadas em muitas aplicações como em lasers e óptica integrada. A emissão do Er^{3+} na região de $1,55 \mu\text{m}$, referente à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, tem sido utilizada principalmente em dispositivos ópticos que operam na banda C da terceira janela de telecomunicações. Emissões do Er^{3+} na região do visível, decorrentes de processos de conversão ascendente, são utilizadas em aplicações biológicas, conversores de energia e lasers. O diagrama parcial de níveis de energia da Figura 8 mostra as transições do Er^{3+} para emissão no infravermelho próximo e visível. Dependendo da matriz que o Er^{3+} está inserido, o tempo de vida do estado excitado ${}^4\text{I}_{13/2}$ é suficientemente longo para permitir que este íon seja amplamente utilizado em amplificação óptica.

O itérbio (Yb) é um elemento químico TR e pertencente ao grupo dos lantanídeos. Apresenta o estado de oxidação $3+$ como o mais estável e configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{13}$ no Yb^{3+} . O Yb^{3+} tem sido utilizado como um dopante em materiais para aplicação em lasers de estado sólido que operam na região de $1,0 \mu\text{m}$ (LE PERSON *et al.*, 2005; DRAGIC *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015).

O Yb^{3+} também é amplamente utilizado como um sensibilizador para outros íons TR. Devido à sua alta seção de choque em 980 nm , o Yb^{3+} absorve eficientemente a radiação eletromagnética neste comprimento de onda e, combinado à transferência de energia para outros íons TR, provoca um aumentando na intensidade de emissão nas regiões do infravermelho próximo e visível (MUSCELLI *et al.*, 2015; AQUINO *et al.*, 2016; ZMOJDA *et al.*, 2016). A Figura 8 mostra a transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e emissões no infravermelho, além de emissões no visível decorrentes de processos de conversão ascendente.

Figura 8. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} mostrando a transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e emissões no infravermelho e visível (decorrente de processos de conversão ascendente). Adaptado de (DIEKE, 1968).

1.2.2 O íon Eu^{3+}

O íon Eu^{3+} apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^6$ e transições eletrônicas nas regiões do visível e infravermelho próximo, como mostrado para o nível emissor $^5\text{D}_0$ no diagrama parcial de níveis de energia da Figura 9. O Eu^{3+} é frequentemente utilizado como uma sonda estrutural em materiais vítreos, vitrocerâmicos e cristais (REISFELD *et al.*, 2004; PEREIRA *et al.*, 2016). Como discutido anteriormente, a perturbação do campo ligante leva a um desdobramento dos níveis $^{2S+1}\text{L}_J$ de até $2J+1$ componentes Stark. Para o estado excitado $^5\text{D}_0$ a quebra de degenerescência resulta em apenas um nível emissor ($2.0+1=1$) quando presente apenas um sítio de simetria ocupado pelos íons Eu^{3+} , diferentemente de outros íons TR, que apresentam uma quebra de degenerescência em múltiplos níveis.

Três transições a partir do estado excitado $^5\text{D}_0$ fornecem informações importantes a respeito das vizinhas do íon Eu^{3+} . A presença de banda de emissão referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, permitida por dipolo elétrico (DE), indica que o íon Eu^{3+} ocupa sítios sem centro de inversão. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é permitida por dipolo magnético (DM) e sua intensidade não depende do campo elétrico. Já a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, permitida por DE, é muito sensível às mudanças estruturais. Alguns autores

atribuem essa hipersensibilidade ao chamado acoplamento dinâmico (MASON *et al.*, 1974; MALTA e CARLOS, 2003), que também contribui para a relaxação das regras de seleção citadas anteriormente. O mecanismo de acoplamento dinâmico foi proposto com base na ocorrência de dipolos elétricos locais transientes (que são induzidos pela radiação incidente nos elétrons dos ligantes do íon TR) (DE SOUSA FILHO, 2013).

A razão das bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ fornece indícios da simetria ocupada pelos íons Eu^{3+} , onde valores próximos de 10 indicam que os íons Eu^{3+} estão ocupando sítios de baixa simetria, e próximos de 1, alta simetria (REISFELD *et al.*, 2004).

Figura 9. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Eu^{3+} . Adaptado de (DIEKE, 1968).

1.3 Sobre o Óxido de nióbio

O Nióbio (Nb) é um elemento químico com número atômico 41, configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$, massa 92,906 u e raio atômico de 0,74 Å. É um metal de transição e pertence ao mesmo grupo do tântalo, o que explica as similaridades química e física entre eles. Na natureza, o Nb é encontrado principalmente como uma mistura de óxidos columbita e a tantalita $(\text{Fe/Mn})(\text{Nb/Ta})_2\text{O}_6$. O Nb tem importantes aplicações nas indústrias eletrônica e aeroespacial, em cerâmicas, na produção de aço e de superligas, catálise heterogênea (NOWAK e ZIOLEK, 1999), entre outras. O Brasil detém

---

aproximadamente 95% das reservas mundiais de Nb e é líder na sua produção (U.S. Geological Survey – Mineral Commodity Summaries 2014).

O tamanho reduzido da região amplificadora dopada com íons TR nos circuitos fotônicos torna necessária a utilização de matrizes com adequada solubilidade dos íons TR e de baixa energia de fônon. Uma adequada solubilização dos íons TR evitará a formação *clusters* que, se presentes, podem promover supressão de luminescência por transferência de energia entre os íons TR. Uma baixa energia de fônon da matriz diminui a probabilidade de um decaimento não radiativo por multifônons da rede.

O óxido de nióbio apresenta propriedades interessantes que permitem utilizá-lo como uma matriz para os íons TR. O óxido de nióbio apresenta uma satisfatória solubilidade de íons TR, baixa energia de fônon (900 cm^{-1}), polimorfismo, alto índice de refração ($n=2,4$ em 550 nm), ampla faixa de transparência óptica além de favorecer a eliminação de grupos OH (SENE *et al.*, 2004), normalmente presentes na preparação de materiais por Sol-Gel.

A Figura 10 mostra as representações das principais fases cristalinas do Nb_2O_5 . A fase T, composta de octaedros e bipirâmides pentagonais distorcidos, é ortorrômbica e pertence ao grupo espacial *Pbam* com dimensões de célula unitária $a = 6,175$; $b = 29,175$ e $c = 3,930\text{ Å}$ e $D_x = 5,236\text{ g.cm}^{-3}$ (KATO e TAMURA, 1975; AQUINO, 2013). A fase M, também conhecida como fase β , ainda não teve sua estrutura completamente descrita, apresenta os parâmetros de rede $a = 22,100$; $b = 7,6380$ e $c = 19,520\text{ Å}$ e $\beta = 118,30^\circ$ (AQUINO, 2013). A fase M também é descrita na literatura (SCHÄFER *et al.*, 1966; NOWAK e ZIOLEK, 1999) como intermediária entre as fases T e H, ou ainda uma fase H mal cristalizada. Muitos autores consideram somente a fase H em seus trabalhos, porém em trabalho recente em nosso grupo de pesquisa (AQUINO *et al.*, 2014) verificou-se em nanocompósitos de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos obtidos por precursor alcóxido e Nb_2O_5 dopados com íons lantanídeos (PEREIRA, 2012) que se trata de fases distintas. A fase H tem estrutura monoclinica e pertence ao grupo espacial *P2/m*, com os parâmetros de rede $a = 21,153$; $b = 3,8233$; $c = 19,356\text{ Å}$; $\beta = 119,80^\circ$; $Z = 14$ e $D_x = 4,548\text{ g.cm}^{-3}$ (KATO, 1976). Esta fase cristalina do Nb_2O_5 não foi obtida nos nanocompósitos estudados do presente trabalho.

(A)

(B)

Figura 10. Fases cristalinas do Nb₂O₅. (A) Fase T (ortorrômbica) e (B) fase H (monoclínica) (AQUINO, 2013).

1.4 O Processo Sol-Gel

Dentre todos os métodos de preparação de materiais dopados com íons lantanídeos, o chamado “Processo Sol-Gel” é talvez aquele que tem sido utilizado com maior sucesso nas últimas décadas. Uma das grandes vantagens do sol-gel é a possibilidade de se controlar a composição em nível molecular a partir de reações de hidrólise e condensação de precursores líquidos. Desta forma, através do controle de parâmetros experimentais como pH, temperatura e tipo de precursor é possível obter materiais multicomponentes e altamente homogêneos tais como nanopartículas, filmes, fibras ópticas, guias de onda, xerogéis, aerogéis, pós cerâmicos, vidros, entre outros. A Figura 11 ilustra algumas rotas do processo sol-gel mostrando os produtos obtidos.

Dentre os precursores mais utilizados no processo sol-gel, destacam-se as soluções de sais inorgânicos e os alcóxidos, como o etóxido de nióbio. A primeira etapa da rota sol-gel utilizando etóxido de nióbio envolve a hidrólise controlada do precursor levando à formação de uma suspensão coloidal de óxidos ou hidróxidos metálicos, o “sol”. Por meio de diversas reações de hidrólise e condensação o sol pode ser convertido em um material com uma rede tridimensional com o solvente permeado nesta estrutura, o “gel” (GONÇALVES, 2001). Após a eliminação do solvente, o gel pode dar origem a materiais porosos, os xerogéis. Quando a eliminação é realizada em condições supercríticas, materiais de baixa densidade e elevada área superficial são formados, os chamados aerogéis. As reações que ocorrem no processo sol-gel (utilizando precursor alcóxido, que são os mais comuns) são mostradas a seguir:

(M = metal, R = grupo alquil)

Os alcóxidos utilizados na rota sol-gel geralmente são caros e apresentam o inconveniente de serem muito reativos com a umidade do ar. Em trabalhos anteriores de nosso grupo foi verificado que os alcóxidos utilizados como precursores na preparação de materiais dopados com íons TR por sol-gel foram muito sensíveis à hidrólise (FERRARI *et al.*, 2010; FERRARI *et al.*, 2012; AQUINO, 2013; AQUINO *et al.*, 2014; AQUINO *et al.*, 2016). Alquier *et al.* (ALQUIER *et al.*, 1986) também reportaram a dificuldade em se preparar géis de pentóxido de nióbio devido à rápida hidrólise do precursor etóxido de nióbio. O NbCl₅ também tem sido utilizado como um precursor para o Nb₂O₅ na rota sol-gel (ALQUIER *et al.*, 1986). No entanto, estes autores também relataram inconvenientes como uma reação muito exotérmica, com liberação de HCl e a necessidade de uma atmosfera seca, a fim de prevenir a hidrólise do NbCl₅. Na literatura encontra-se descrita a preparação de óxidos binários SiO₂/Nb₂O₅, utilizando como precursor o NbCl₅ dissolvido em etanol isento de umidade e sob

atmosfera de N_2 (FRANCISCO *et al.*, 2004).

Neste trabalho é proposto uma nova rota com a utilização do óxido de nióbio em substituição ao alcóxido de nióbio, $Nb(OCH_2CH_3)_5$, como um precursor alternativo para a preparação de materiais à base de SiO_2 - Nb_2O_5 dopados com íons TR. O que vem a dar sequência aos excelentes resultados obtidos em trabalho recente de nosso grupo (PEREIRA *et al.*, 2016), onde foram preparados, por sol-gel, filmes e pós nanoestruturados a base de Nb_2O_5 dopados com íons TR utilizando o óxido de nióbio como precursor. Mais especificamente, um dos objetivos deste trabalho é a utilização de um precursor encontrado no mercado brasileiro e que não tenha as dificuldades experimentais do alcóxido e do $NbCl_5$. Além disso, o Brasil ainda não domina a tecnologia de produção de materiais à base de nióbio com elevado valor agregado, embora seja um elemento químico de grande importância econômica, tecnológica e estratégica.

Figura 11. Esquema com algumas rotas do processo Sol-gel mostrando os produtos obtidos. (Adaptado de <http://www.chemat.com/chemattechnology/aboutus.aspx>)

---

2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi a preparação e caracterização estrutural, espectroscópica e óptica de materiais nanoestruturados contendo óxido de nióbio codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} e com banda larga de emissão na região de $1,5\ \mu\text{m}$ para aplicação em Fotônica. Os materiais nanocompósitos $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Ln^{3+} foram preparados na forma de pós e guias de onda planares. Foi proposta a utilização de uma nova rota sol-gel utilizando o óxido de nióbio como precursor do Nb_2O_5 em substituição ao alcóxido de nióbio. Realizou-se um estudo detalhado correlacionando as propriedades estruturais, morfológicas e vibracionais dos materiais com suas propriedades espectroscópicas e ópticas. Inicialmente verificou-se o efeito da concentração de Nb nas propriedades estruturais e luminescentes de nanocompósitos $(100-x)\text{Si-xNb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} e dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a $900\ ^\circ\text{C}$ por 3h. A partir dos resultados obtidos nestes nanocompósitos foi analisado o efeito da temperatura de tratamento térmico na cristalização do Nb_2O_5 e sua influência nas propriedades luminescentes. Por fim, filmes e guias de onda planares foram preparados e suas propriedades ópticas foram verificadas a fim de se determinar seu potencial de aplicação como amplificadores ópticos.

---

3 Parte Experimental

3.1 Preparação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} ; codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e não dopados foram preparados pelo processo sol-gel. Como precursores para SiO_2 e Nb_2O_5 foram utilizados tetraetilortosilicato (TEOS) (Sigma-Aldrich – 98%) e óxido de nióbio grau óptico (Nb_2O_5 – 99,9%) cedido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM). O óxido de nióbio foi dissolvido em ácido clorídrico (HCl) 37% a 70 °C sob agitação por 5 horas. Em seguida, água e excesso de HCl foram eliminados sob agitação a 80 °C. Por fim, etanol anidro foi adicionado resultando em uma solução estoque 0,2 mol L⁻¹ de íons Nb^{5+} . Soluções etanólicas dos íons Er^{3+} , Yb^{3+} e Eu^{3+} foram preparadas utilizando os óxidos Er_2O_3 , Yb_2O_3 e Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich – 99,9%) seguindo o mesmo procedimento adotado para a solução etanólica de Nb^{5+} .

Os sóis com as diferentes proporções em mol Si:Nb foram preparados misturando sob agitação e à temperatura ambiente o conteúdo de dois béqueres. No béquer 1 foram adicionadas as soluções etanólicas de Nb^{5+} e dos íons lantanídeos (Ln^{3+}). No béquer 2, TEOS, etanol anidro e HCl 37%, com proporção volumétrica TEOS:HCl de 50:1. O conteúdo do béquer 2 foi adicionado ao béquer 1 e a agitação foi mantida por 30 minutos. O volume final dos sóis foi de 25,0 mL. Foram preparados sóis com concentração total de Si+Nb de 0,448 mol L⁻¹ e proporção em mol Si:Nb de 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 e 20:80, que serão nomeadas daqui em diante como Nb10, Nb20, Nb30, Nb40, Nb50 e Nb80, respectivamente. As concentrações dos íons Ln^{3+} foram calculadas considerando a soma de mols de Si+Nb. Foram utilizadas concentrações em % molar dos íons Ln^{3+} com base em resultados obtidos em nosso grupo de pesquisa (LIMA, 2012; AQUINO, 2016). Onde foi verificado proporção ótima de $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ igual a 1:4 com concentração de Er^{3+} igual a 0,3% em mol para máxima eficiência quântica. Neste trabalho as concentrações são de 0,3, 1,2 e 0,3 para Er^{3+} , Yb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente. Os sóis obtidos foram deixados à temperatura ambiente por 60 dias para a eliminação do solvente e formação de xerogel. Em seguida, o xerogel foi macerado e tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas com rampa de aquecimento de 3 °C/min. A Tabela 1 apresenta uma relação das amostras preparadas, com as

concentrações em % molar dos íons Er^{3+} , Yb^{3+} e Eu^{3+} bem como as respectivas temperaturas de tratamento térmico.

Tabela 1. Amostras preparadas, com as concentrações em % molar dos íons Er^{3+} , Yb^{3+} e Eu^{3+} e temperaturas de tratamento térmico utilizadas.

Proporção Si:Nb	Temperatura de tratamento térmico (°C)				
	Não dopado	Eu^{3+} (0,3)	Er^{3+} (0,3)	Yb^{3+} (1,2)	Er^{3+} (0,3) Yb^{3+} (1,2)
20Si:80Nb		900			900
50Si:50Nb		900			900
60Si:40Nb		900			900
70Si:30Nb	700, 900 e 1100	900	900	900	700, 900 e 1100
80Si:20Nb*		900			900 e 1100
90Si:10Nb*		900			900 e 1100

*Amostras codopadas também tratadas a 900 °C por 10 horas.

3.2 Preparo dos guias de onda planares e filmes

O sol com proporção em mol 70Si:30Nb codopado com íons Er^{3+} e Yb^{3+} foi filtrado em filtro Millipore Millex-HV Hydrophilic PVDF de 0,45 μm e utilizado para a deposição de guias de onda planares em substrato de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ tipo p e filmes em substrato Si(100). Antes da deposição, os substratos, com tamanho de 1,5x3,0 cm, foram limpos com detergente neutro, água deionizada e etanol. Possíveis resíduos remanescentes foram eliminados com a utilização de malha óptica. Antes da primeira deposição, os substratos foram tratados termicamente a 900 °C por 1 minuto para eliminar possível matéria orgânica e água. As deposições foram feitas por *dip-coating* com velocidade de 30 mm/min e tempo de imersão de 30 segundos. Após cada deposição o substrato foi tratado a 900 °C por 1 minuto até a obtenção de 50 camadas para os guias de onda planares e 12 camadas para os filmes.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Siemens-Bruker D5005-AXS com radiação de CuK (alfa) de 1,5406 Å, monocromador de grafite, passo de 0,02° s⁻¹ com 2θ variando de 5 a 80° e 10 a 80°.

3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias eletrônicas de transmissão foram adquiridas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-100CX II 100 kV. As amostras foram preparadas por dispersão dos pós em etanol seguido de deposição em grades de cobre recobertas com carbono.

3.3.3 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, da sigla em inglês) dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺ tratados termicamente a 900 °C e 1100 °C por 3h e 10h foram coletados na região de 4000 a 400 cm⁻¹ em um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21, com resolução de 2 cm⁻¹, usando pastilhas de KBr. Os espectros FTIR do nanocompósito 70Si-30Nb codopado com íons Er³⁺ e Yb³⁺ tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3h foram obtidos utilizando um espectrômetro ABB Bomen MB102 series na região de 4000 a 400cm⁻¹ com resolução espectral de 2 cm⁻¹, usando pastilhas de KBr.

3.3.4 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Micro-Raman LABRAMHR HORIBA Jobin Yvon em uma faixa de 50 a 1400 cm⁻¹, com resolução de 0,3 cm⁻¹ e laser He-Ne de 632,8 nm. Como ocorre emissão dos íons Er³⁺ presentes nos nanocompósitos codopados sob excitação de 632,8 nm foram utilizadas as amostras (100-x)Si-xNb dopadas com íons Eu³⁺ tratadas termicamente a 900 °C por 3h e o nanocompósito 70Si:30Nb não dopado tratado a 700, 900 e 1100 °C. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

3.3.5 Análise térmica

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} foram obtidas concomitantemente em um calorímetro NETZSCH STA 449F3 Júpiter. Utilizou-se atmosfera de N_2 (fluxo de 50 ml/min), razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de amostra de 20,0 mg. Estas medidas foram realizadas na Universidade de Alfenas – *Campus* Poços de Caldas.

As medidas de DSC e TGA do sólido obtido após a secagem em temperatura ambiente da solução etanólica de Nb^{5+} foram obtidas em um calorímetro TA Instruments SDT-Q600 TGA/DSC. Foi utilizada atmosfera de N_2 (fluxo de 100 ml/min), razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de amostra de 12,0 mg.

3.3.6 Reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Varian Cary 5000 Uv-Vis-NIR na região de 250 a 500 nm. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

3.3.7 Espectroscopia de fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência na região do infravermelho próximo dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados e dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 700, 900 $^\circ\text{C}$, e 1100 $^\circ\text{C}$ por 3h foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrofluorímetro FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon utilizando como detector uma fotomultiplicadora Hamamatsu H10330-75 NIR. Para os espectros de excitação e emissão foi utilizada uma lâmpada contínua e para tempo de vida uma lâmpada pulsada de xenônio de 450 W. Estas medidas foram obtidas no grupo Sol-Gel da Universidade da Universidade de Franca.

Os espectros de conversão ascendente dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 $^\circ\text{C}$ por 3h foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrofluorímetro Fluorolog 3-222 (FL3-222) Horiba Jobin Yvon spectrofluorometer. Como fonte de excitação foi utilizado um laser de diodo

---

DMC Group 980 nm com potência (P) de 100 a 800 mW. Estas medidas foram obtidas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Análises de fotoluminescência na região do visível dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados com íons Eu^{3+} e tratados termicamente a 900 °C por 3h foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX FLUOROLOG 3 equipado com monocromador duplo de excitação F182D, detecção a 22,5° e fotomultiplicadora Hamamatsu R928P não refrigerada. Para os espectros de excitação e emissão foi utilizada lâmpada contínua e para os tempos de vida uma lâmpada pulsada de Xe de 450 W.

3.3.8 Reflectância Especular

Os espectros de reflectância especular dos filmes foram obtidos na região do visível em um espectrofotômetro Mikropack NanoCalc 2000-Vis.

3.3.9 Acoplamento M-line

A caracterização óptica dos guias de onda planares 70Si-30Nb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} foi realizada pela técnica de acoplamento por prisma M-line. Foi utilizado o equipamento Metricon, modelo 2010, com polarizações na componente transversal elétrica (TE) e magnética (TM), laser He-Ne em 632,8 nm, prisma com índice de refração de 1,9648 e código 1035,8. Foram medidos os parâmetros ópticos de índice de refração, espessura, número de modos guiados, ângulos de propagação. Após essas medidas o instrumento permite a obtenção da curva de dispersão do perfil do índice de refração em relação à profundidade do filme pelo método inverso Wentzel-Kramers-Brillouin (CHIANG, 1985), o cálculo de espessura e índice de refração.

3.3.10 Microfabricação de canais nos guias de onda planares

A microfabricação dos canais nos guias de onda planares foi obtida por ablação utilizando-se um laser de femtosegundo Clark com $\lambda = 775$ nm, duração do pulso = 150 fs, frequência = 1 kHz, lente 40x, potência = 0,5 mW e velocidade de 500 $\mu\text{m/s}$. Os canais foram obtidos após quatro varreduras do laser. A microfabricação foi realizada no grupo de Fotônica do Instituto de Física da USP de São Carlos.

---

4 Resultados e Discussões

4.1 Nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados e codopados com íons Er³⁺, Yb³⁺ e Eu³⁺

Nesta seção será avaliada a influência da concentração de Nb nas propriedades estruturais e luminescentes dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados e codopados com íons Er³⁺, Yb³⁺ e Eu³⁺ tratados termicamente a 900 °C por 3h. Essa temperatura de tratamento foi escolhida com base em resultados de trabalhos anteriores envolvendo a preparação, por sol-gel, de nanocompósitos SiO₂-Nb₂O₅ utilizando alcóxido de nióbio como precursor do Nb₂O₅ (AQUINO *et al.*, 2014; AQUINO *et al.*, 2016). Inicialmente será realizada uma descrição detalhada da estrutura dos nanocompósitos dopados e codopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺, correlacionando os resultados obtidos com as propriedades luminescentes na região do infravermelho próximo. Em seguida, será avaliada a emissão na região do visível, decorrente de processos de conversão ascendente de energia, dos nanocompósitos codopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺. Por fim, o Eu³⁺ será utilizado como sonda estrutural a fim se obter informações detalhadas a respeito do ambiente químico ocupado pelos íons Ln³⁺.

4.1.1 Caracterização estrutural

Os difratogramas dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺ tratados termicamente a 900 °C por 3h são mostrados na Figura 12. Nas amostras Nb10, Nb20 e Nb30 foi observado um halo na região de 15° a 40° correspondendo à matriz de sílica amorfa (JCPDS 029-0085) e picos em 23° e 29° que indicam início de cristalização da fase ortorrômbica do Nb₂O₅ (JCPDS 01-071-0336) (KATO e TAMURA, 1975; NOWAK e ZIOLEK, 1999; AQUINO *et al.*, 2014). A intensidade dos picos em 23° e 29° aumentou da amostra Nb20 até a Nb40, onde outros picos também referentes à fase T podem ser notados. Na amostra Nb50 foi observada além da cristalização da fase T, também a fase M (JCPDS 00-019-0862) (TERAO, 1965). Essa mistura de fases cristalinas foi verificada em nanocompósitos SiO₂-Nb₂O₅ - para a mesma concentração de Nb, codopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺ e usando etóxido de nióbio como precursor - somente após 10h de tratamento térmico a 1100 °C (AQUINO *et al.*, 2016). Assim, o uso do óxido de nióbio como um precursor alternativo resultou em um

maior grau de cristalização do Nb₂O₅ em uma menor temperatura. O que representa uma redução de custos em uma possível aplicação em larga escala destes materiais. A amostra Nb80 foi preparada a fim de se verificar a influência da elevada concentração de Nb no processo de cristalização do Nb₂O₅. O difratograma desta amostra é mostrado na Figura 12. Somente picos referentes a planos cristalinos da fase T foram observados, indicando que em elevadas concentrações de Nb a formação da fase T é favorecida em relação à fase M. Os planos cristalinos mais proeminentes são atribuídos na Figura 12, os planos da fase T estão identificados com um asterisco (*).

Figura 12. Difratogramas dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺ tratados termicamente a 900 °C por 3h. (*) planos cristalográficos da fase T.

A transparência dos nanocompósitos também está diretamente relacionada com o tamanho das nanopartículas de Nb₂O₅ dispersas na matriz amorfa de SiO₂. Para que não ocorra espalhamento da luz, essas nanopartículas devem ter tamanho menor possível. Considerando a concentração das nanopartículas e a diferença de índices de refração entre elas e a matriz, o limite máximo de tamanho é de $\lambda/20$, onde λ é o comprimento de onda do visível (GONÇALVES, 2001; TADROS, 2012).

A equação de Scherrer (PATTERSON, 1939) foi utilizada para estimar o tamanho médio dos cristalitos (t) do Nb₂O₅. O plano cristalino (001) da fase T e considerando uma forma esférica foram utilizados para o cálculo. A área do pico em 23° foi calculada por deconvolução subtraindo, quando necessário, a contribuição do halo

---

correspondendo à matriz de sílica amorfa.

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação de Scherrer})$$

Onde 0,9 é a constante de Scherrer para forma esférica do cristalito, λ é a radiação CuK alfa (1,5406 Å), β é a Área/Intensidade do pico e θ o ângulo de difração.

O tamanho médio dos cristalitos, mostrado na Tabela 2, aumentou para as amostras com maior proporção em mol de Nb. Para estas amostras os difratogramas da Figura 12 mostram picos mais estreitos e com maior intensidade, indicando aumento da fração cristalina.

A Figura 13 mostra as micrografias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h. Foi verificado o aumento no tamanho das nanopartículas com o acréscimo da concentração de Nb. O que corrobora com o tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer, indicando a formação de monocristais de Nb_2O_5 . É possível observar a formação de nanopartículas Nb_2O_5 com separação de fase controlada para todas as amostras. O tamanho médio das nanopartículas de Nb_2O_5 é mostrado na Tabela 2.

Figura 13. Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h.

Tabela 2. Tamanho médio de cristalito e de nanopartícula de Nb_2O_5 para os nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} .

Amostra	Tamanho de cristalito (DRX) (nm)	Tamanho de nanopartícula (MET) (nm)
Nb80	33,8	32
Nb50	19,5	21
Nb40	12,7	13
Nb30	8,0	10
Nb20	8,2	10
Nb10	5,9	8

A Figura 14A mostra os espectros FTIR dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h na região de 3900 a 400 cm^{-1} . As bandas nas regiões de 3460 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento de grupos OH e à deformação angular da molécula de água (ALMEIDA *et al.*, 1990). Estas bandas não foram observadas para os nanocompósitos

---

após tratamento térmico a 900 °C por 3h, evidenciando a eliminação destes grupos, ou a presença deles em quantidades mínimas, exceto para as amostras Nb10 e Nb20. Para estas amostras a redução dos grupos OH foi observada somente após tratamento térmico a 1100 °C por 3h, como mostrado na Figura 14B. A eliminação dos grupos OH é crucial na aplicação destes materiais como amplificadores ópticos. Grupos OH são supressores de luminescência na região de 1,5 μm , que corresponde à banda C da terceira janela de telecomunicações. Dois quanta vibracionais dos grupos OH correspondem à mesma energia da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , o que resulta em um decaimento não radiativo, diminuindo a eficiência quântica do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ (SNOEKS *et al.*, 1996).

Os espectros FTIR na região de 1600 a 400 cm^{-1} são apresentados na Figura 14C. Modos vibracionais da rede de SiO_2 e do Nb_2O_5 foram observados. A sílica apresenta três modos vibracionais referentes às ligações Si-O-Si: (1) a banda em 462 cm^{-1} pode ser atribuída à transversal óptica (TO) dos movimentos *rocking* perpendiculares ao plano Si-O-Si ($\rho\text{Si-O-Si}$); (2) a banda em 803 cm^{-1} ao estiramento simétrico da transversal óptica ($\nu_s\text{Si-O-Si}$) do átomo de oxigênio ao longo da bissetriz do ângulo Si-O-Si e (3) a banda em 1093 cm^{-1} pode se atribuída ao modo TO do estiramento assimétrico ao longo da linha paralela ao eixo Si-Si e o ombro em 1250 cm^{-1} à componente longitudinal óptica (LO) do estiramento assimétrico ou a um misto longitudinal-transversal com caráter longitudinal dominante (INNOCENZI, 2003; ARONNE *et al.*, 2007).

Bandas na região de 740 a 580 cm^{-1} são atribuídas à ligação em ponte Nb-O-Nb de poliedros que compartilham vértices no plano cristalino ab (OREL *et al.*, 1998; RISTIĆ *et al.*, 2004). Desta forma, a banda em 674 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\nu\text{Nb-O-Nb}$ (ARONNE *et al.*, 2007). Finalmente, a banda em 927 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações Si-O-Nb e/ou Si-OH (FRANCISCO e GUSHIKEM, 2002; ARONNE *et al.*, 2007). Como as bandas de grupos OH não são observadas, esta banda evidencia a formação do nanocompósito $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ por meio de ligação Si-O-Nb. O acréscimo na concentração de Nb na rede de sílica promove separação de fase, como pode ser visto pela diminuição na intensidade relativa das bandas referentes à SiO_2 e aumento das bandas do Nb_2O_5 bem como uma sobreposição das bandas referentes aos modos $\nu_s\text{Si-O-Si}$ e $\nu\text{Nb-O-Nb}$. Esta observação é claramente evidenciada quando se compara as amostras Nb10 e Nb80.

Figura 14. Espectros FTIR dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺ tratados termicamente a (A) 900 °C por 3h, (B) 900 °C e 1100 °C por 3h e 900 °C por 10h e (C) atribuição dos modos vibracionais.

Os espectros Raman dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados com íons Eu^{3+} e tratados termicamente a 900 °C por 3h são mostrados na Figura 15. Como a polarizabilidade das ligações Nb-O é consideravelmente maior do que nas ligações Si-O, somente modos vibracionais do Nb_2O_5 aparecem nos espectros (RANI *et al.*, 2009; BIH *et al.*, 2013). Os picos em 67 e 124 cm^{-1} são atribuídos aos modos ópticos e acústicos de nanocristais de Nb_2O_5 , e indicam a presença da fase T (MCCONNELL *et al.*, 1976). Os picos em 232, 256 e 300 cm^{-1} são referentes à deformação das ligações Nb-O-Nb (ν_4) e também indicam a presença da fase T (JEHNG e WACHS, 1991; OREL *et al.*, 1998). O pico alargado em 686 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico (ν_1) de Nb-O e também indica a presença da fase cristalina T (JEHNG e WACHS, 1991; ARONNE *et al.*, 2007).

Os espectros Raman das fases M e H do Nb_2O_5 são praticamente idênticos, exceto que na fase M observa-se um alargamento das bandas (MCCONNELL *et al.*, 1976). Por essa razão, a atribuição dos modos vibracionais da fase M foi realizada com base na estrutura da fase H do Nb_2O_5 . A fase H possui estrutura altamente ordenada, com blocos de 3x4 e 3x5 octaedros NbO_6 interligados pelos vértices com octaedros de seu próprio bloco e com octaedros de outros blocos. Na fase H, 27 átomos de nióbio são octaedros e apenas 1 tem coordenação tetraédrica, que fica 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). Na fase H os octaedros compartilham arestas (ES) e vértices (CS) com outros octaedros (MCCONNELL *et al.*, 1976). Os octaedros ES apresentam mudanças consideráveis nas ligações Nb-O o que provoca grandes distorções em sua geometria. Já os octaedros CS não exibem grandes distorções. A fase H apresenta octaedros CS e ES compartilhando uma, duas ou três arestas e ainda um tetraedro (NbO_4). Os picos em 460 e 547 cm^{-1} são atribuídos aos modos $\nu_5(\text{T}_{2g})$ típicos de estruturas de bloco. O pico em 992 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico ($\nu_1\text{-A}_{1g}$) de octaedros CS e ES (MCCONNELL *et al.*, 1976).

Os espectros Raman confirmam o que foi detectado na difração de raios X. São observados picos alargados para as amostras com menor conteúdo de Nb e mais estreitos para as demais, indicando aumento da fração cristalina. A mistura das fases T e M também foi verificada na amostra Nb50 e a retenção da fase T pode ser detectada na amostra Nb80, evidenciada pela ausência do pico em 992 cm^{-1} , característico da fase M.

Figura 15. Espectros de espalhamento Raman dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ dopados com íons Eu^{3+} tratados termicamente a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3h.

Na Tabela 3 são apresentas as atribuições dos modos vibracionais observados nos espectros Raman.

Tabela 3. Modos vibracionais observados nos espectros Raman.

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Atribuição
67 e 124	Modos ópticos e acústicos de nanocristais Nb_2O_5 (fase T)
232, 256 e 300	Deformação das ligações Nb-O-Nb (ν_4) (fase T)
460 e 547	Modos ν_5 (T_{2g}) de estruturas de bloco (fase M)
686	Estiramento simétrico Nb-O (ν_1) (fase T)
992	Estiramento simétrico (ν_1-A_{1g}) de octaedros CS e ES (fase M)

As curvas de DSC, TGA e DTG (Termogravimetria Derivada) dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} sem tratamento térmico são mostradas na Figura 16. Observa-se uma expressiva perda de massa até 200 °C e um evento endotérmico com mínimo em 100 °C para todas as amostras, o que sugere eliminação de água e etanol contidos nos poros do xerogel (BRAYNER e BOZON-VERDURAZ, 2003). As amostras Nb80 e Nb50 também apresentam uma nova perda de massa em 550 °C e 750 °C, respectivamente. Essas perdas de massa são acompanhadas por uma mudança no perfil da curva DSC, o que sugere cristalização do Nb_2O_5 . Em trabalho envolvendo a preparação de Nb_2O_5 por rotas químicas utilizando amônia e hidrazina foi verificado que a temperatura de cristalização do Nb_2O_5 pode mudar de acordo com a composição do material. Foi verificado que o Nb_2O_5 cristaliza em 560 °C quando amônia é utilizada e 616 °C para a hidrazina (BRAYNER e BOZON-VERDURAZ, 2003).

Nas curvas de DSC das amostras Nb40 e Nb30 além do evento endotérmico em 100 °C também foram observados dois máximos exotérmicos. Para a amostra Nb30 em 750 °C e 1000 °C e para a Nb40 em 750 °C e 1100 °C, como pode ser verificado nas ampliações mostradas na Figura 16. Esses dois máximos exotérmicos podem estar relacionados com a formação das fases cristalinas T e M do Nb_2O_5 . A cristalização do Nb_2O_5 em temperaturas maiores quando a proporção em mol de Si é aumentada sugere que este processo pode estar diretamente relacionado com a difusão dos átomos de Nb no material. Maiores concentrações de Si diminuiriam a difusão dos íons Nb no material, levando a temperaturas de tratamento térmico mais elevadas para que ocorra a cristalização do Nb_2O_5 . De fato, como reportado na literatura (KO e WEISSMAN, 1990), a interação entre Nb_2O_5 e SiO_2 formando ligações Si-O-Nb diminui a mobilidade do Nb_2O_5 .

Continua

Figura 16. Curvas TG, DTG e DSC das amostras Nb80, Nb50, Nb40 e Nb30.

As curvas TG, DTG e DSC do precursor de Nb^{5+} são apresentadas na Figura 17. Assim como observado nas curvas da Figura 16, uma expressiva perda de massa até 200 °C e um evento endotérmico com mínimo em 100 °C podem ser notados. O perfil da curva DSC do precursor de Nb^{5+} na região de 425 °C é similar àquele observado em 550 °C para a amostra Nb80 na Figura 16. Além disso, uma perda de massa também é observada em 425 °C na Figura 17. Assim, há indícios da cristalização do Nb_2O_5 em 425 °C na solução etanólica de Nb^{5+} . Nb_2O_5 preparado por sol-gel e analisado termicamente também apresentou cristalização após perda de massa, na região de 470 °C (SCHMITT e AEGERTER, 2001). Em pós nanoestruturados à base de Nb_2O_5 preparados em trabalho recente do nosso grupo (PEREIRA *et al.*, 2016) foi verificado a formação da fase T do Nb_2O_5 a 600 °C. Na Figura 17 também são observados perda de massa e o pico endotérmico na região de 670 °C, sugerindo nova perda de água. Além disso, o pico exotérmico na região 1000 °C pode estar relacionado com a formação de outra fase cristalina do Nb_2O_5 .

Figura 17. Curvas TG, DTG e DSC da solução etanólica de Nb^{5+} .

Os espectros de reflectância difusa dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺ tratados termicamente a 900 °C por 3h são apresentados na Figura 18A. O comprimento de onda de corte (λ_{cutoff}) aumentou de 330 nm, para a amostra Nb10, até 360 nm, na amostra Nb80. Este aumento no valor λ_{cutoff} em função da quantidade de Nb também foi observado em guias de onda (100- x)SiO₂-xNb₂O₅ obtidos em nosso grupo (AQUINO, 2013) e vidros fosfatos contendo Nb₂O₅ (SENE *et al.*, 2004).

A partir dos espectros de reflectância difusa e da equação de Kubelka-Munk (PATTERSON *et al.*, 1977) foi possível calcular o coeficiente de absorção dos nanocompósitos.

$$\frac{K}{S} \propto \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Equação de Kubelka-Munk})$$

Onde $K/S = \alpha$ é o coeficiente de absorção e R a reflectância.

A partir do coeficiente de absorção (α), utilizando o método de Tauc (TAUC *et al.*, 1966) e considerando um *band gap* direto foi possível obter os valores de energia de *band gap* dos nanocompósitos, os quais são mostrados na Figura 18B e na Tabela 4. Os valores obtidos diminuíram de 4,27 eV para 3,54 eV com o aumento da concentração de Nb. Estes resultados são comparáveis àqueles obtidos para guias de onda dopados com íons Er³⁺ preparados a partir do precursor etóxido de nióbio (AQUINO *et al.*, 2013) e filmes SiO₂-Nb₂O₅ preparados por co-evaporação (SANCHO-PARRAMON *et al.*, 2008). A diminuição dos valores de *band gap* com o acréscimo da concentração de Nb está de acordo o esperado. Uma vez que na literatura são reportados valores de *band gap* para a SiO₂ de aproximadamente 8,0 eV (JANICKI, 2012), dependendo do método de preparação, enquanto que para o Nb₂O₅, aproximadamente 3,6 eV (BLANQUART, 2012). Os resultados mostrados na Tabela 4, intermediários entre os valores de *band gap* da SiO₂ e do Nb₂O₅, comprovam a formação do material nanocompósito SiO₂-Nb₂O₅. Se houvesse apenas uma mistura física entre estes dois óxidos, a análise de reflectância difusa mostraria apenas o menor valor de *band gap*, ou seja, apenas do Nb₂O₅.

A influência da concentração de Nb pode ser claramente observada nos valores de *band gap*, o que irá influenciar nas propriedades luminescentes. Além disso, a

transparência dos nanocompósitos nas regiões UV-Vis-NIR está relacionada com a minimização de perdas por absorção e supressão de luminescência.

Figura 18. (A) Espectros de reflectância difusa e (B) *band-gap* dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h.

Tabela 4. Valores de *band gap* obtidos pelo método de Tauc.

Amostra	Band gap (eV)
Nb80	3,54
Nb50	3,67
Nb40	4,01
Nb30	4,00
Nb20	4,13
Nb10	4,27

4.1.2 Emissão no infravermelho próximo

Como citado anteriormente, o íon Yb^{3+} apresenta propriedades luminescentes interessantes e pode ser utilizado como um sensibilizador para o Er^{3+} . Desta forma, nanocompósitos $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ codopados com íons Yb^{3+} e Er^{3+} apresentam maior intensidade de emissão na região de 1,5 μm do que quando dopados apenas com Er^{3+} (AQUINO *et al.*, 2016).

Os espectros de excitação, normalizados de 0 a 1, dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h,

monitorando a emissão em 1550 nm, são apresentados na Figura 19. São observadas bandas em 380, 520 e 652 nm, referentes às transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ dos íons Er^{3+} , respectivamente. A banda na região de 977 nm da mesma figura pode ser atribuída à transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} e/ou $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ dos íons Er^{3+} . Além disso, uma banda alargada com máximo em 330 nm, atribuída à absorção da matriz, também é observada na Figura 19. O que está de acordo com os resultados obtidos nos espectros de reflectância difusa. Uma ampliação da região de 275 a 500 nm é mostrada na parte esquerda da Figura 19. A intensidade da banda em 330 nm diminui com o aumento do conteúdo de Nb, indicando que a transferência de energia da matriz para os íons Er^{3+} é menos eficiente para as amostras com maior concentração Nb.

Figura 19. Espectros de excitação dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com emissão em 1550 nm.

Um diagrama parcial de níveis de energia mostrando transições dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} é apresentado na Figura 20.

Na Figura 21 são apresentados os espectros de excitação dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h monitorando a emissão em 980 nm. Assim como nos espectros de excitação com emissão em 1550 nm, bandas em 380, 520 e 652 nm e na região de 330 nm também foram observadas. A diminuição na intensidade de emissão da banda alargada em 330 nm não é tão evidente como na Figura 19.

Figura 20. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} . Adaptado de (DIEKE, 1968).

Figura 21. Espectros de excitação dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900°C por 3h com emissão em 980 nm.

A Figura 22 mostra os espectros de emissão, normalizados de 0 a 1, na região de 1,5 μm , dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com excitação em 977 nm, referente às transições $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} . Bandas largas e intensas foram observadas na região de 1550 nm, atribuídas à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} . Além disso, comparando os espectros da Figura 22 é possível observar diferentes perfis espectrais e valores de largura de banda à meia altura (FWHM), o que reflete a influência da concentração de Nb na emissão dos íons Ln^{3+} . Os valores de FWHM são mostrados na Tabela 5. Mesmo com a presença de grupos OH na amostra Nb20, como verificado pelo espectro FTIR, foi possível observar emissão desta amostra. Nota-se que, com o aumento da concentração de Nb, os espectros apresentam um maior número de componentes Stark, confirmando a ocupação preferencial dos íons Ln^{3+} em ambientes ricos em Nb_2O_5 .

Figura 22. Espectros de emissão dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com excitação em 977 nm.

Os espectros de emissão, na região de 900 a 1700 nm, com excitação em 330 nm (Nb30) e 350 nm (demais amostras), referente à absorção da matriz, são mostrados na Figura 23. Como a banda referente à matriz é alargada, a excitação em 330 ou 350 nm não alterou significativamente a emissão dos íons Ln^{3+} . Foram observadas emissões com máximos em 1535 nm, atribuída à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , e 977 nm, referente à transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} e/ou à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ dos íons

Yb^{3+} . Os valores de FWHM para as emissões em 1535 nm são mostrados na Tabela 5. Como observado na caracterização estrutural, houve formação de diferentes fases cristalinas em função da quantidade de Nb adicionada. Além disso, como discutido anteriormente, os íons lantanídeos ocupam preferencialmente regiões ricas em Nb. Assim, diferentes processos de transferência de energia da matriz para os íons lantanídeos e entre os mesmos levam à emissão preferencial na região de 1,5 μm ou 977 nm.

Figura 23. Espectros de emissão dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com excitação no *band gap* da matriz $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

A Figura 24 apresenta os espectros de emissão, na região de 900 a 1700 nm, das amostras Nb30 dopadas com íons Er^{3+} ou Yb^{3+} tratadas termicamente a 900 °C por 3h. A excitação das duas amostras foi realizada em 330 nm. Como o Yb^{3+} apresenta somente dois níveis de energia ($^2\text{F}_{5/2}$ e $^2\text{F}_{7/2}$), o espectro da amostra Nb30 dopada com Yb^{3+} apresenta emissão somente na região de 977 nm, referente à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$. O espectro da amostra Nb30 dopada com Er^{3+} apresenta bandas de emissão nas regiões de 977 nm, atribuída à transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, e 1535 nm, referente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Os espectros da Figura 24 corroboram com o que foi observado na Figura 23. Ou seja, a mudança no perfil espectral na região de 977 nm com o acréscimo da concentração de Nb decorre de diferentes intensidades de emissão dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} nessa região. O que pode justificado pela mudança das fases cristalinas do Nb_2O_5

conforme o aumento da concentração de Nb.

Figura 24. Espectros de emissão das amostras Nb30 dopadas com íons Er^{3+} ou Yb^{3+} tratadas termicamente a 900 °C por 3h com excitação no *band gap* da matriz $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Os espectros de emissão, na região de 900 a 1700 nm, dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si-xNb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} com excitação em 520 nm, que corresponde à transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} são mostrados na Figura 25. Para as amostras Nb20, Nb30 e Nb40 foram observadas bandas de emissão alargadas na região de 1535 nm. Os valores de FWHM para estas amostras são mostrados na Tabela 5. Também é possível notar mudança no perfil espectral, indicando mudança nas fases cristalinas do Nb_2O_5 quando a proporção em mol de Nb aumente de 20 ate 40%. Os espectros de emissão para as amostras Nb50 e Nb80 apresentam perfis similares, com componentes Stark bem definidas, o que é típico de íons Er^{3+} e Yb^{3+} presentes em sítios ricos da fase M do Nb_2O_5 , como observado na literatura (AQUINO *et al.*, 2014; AQUINO *et al.*, 2016; CAIXETA *et al.*, 2016). A Figura 25 também apresenta o espectro de emissão de pós nanoestruturados à base de Nb_2O_5 codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} preparados em um trabalho anterior de nosso grupo (PEREIRA, 2012), onde a fase M foi claramente observada. Portanto, para a amostra Nb80 os íons Er^{3+} ocupam preferencialmente sítios de simetria característicos de fase M. Uma ampliação do espectro da amostra Nb30 na região de 978 nm também é apresentada na Figura 25. Esta emissão é similar à observada para a amostra Nb30 dopada com íons Yb^{3+}

mostrada na Figura 24. Assim, emissão dos íons Yb^{3+} com excitação nos íons Er^{3+} evidencia a transferência de energia dos íons Er^{3+} para os íons Yb^{3+} . No entanto, essa transferência não é eficiente, como verificado pela baixa intensidade de emissão quando comparada com aquela observada na região de 1,5 μm . O que é desejável para a aplicação desses materiais na região da banda C da terceira janela de telecomunicações.

Figura 25. Espectros de emissão dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com excitação em 520 nm.

Os valores de FWHM para os nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} na região 1,5 μm com excitação em 977 nm, 330/350 nm e 520 nm são mostrados na Tabela 5. Os valores de FWHM de aproximadamente 70 nm são excelentes para o objetivo deste trabalho, ou seja, amplificação óptica na região de 1,5 μm . Além disso, estes nanocompósitos também podem ser utilizados para aplicação em lasers de estado sólido na região de 1,0 μm . Como verificado para a excitação em 330 nm.

Tabela 5. FWHM na região de 1,5 μm com excitação em 977 nm, 520 nm e no *band gap* da matriz de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Amostra	FWHM (nm)		
	977 nm	330/350 nm	520 nm
Nb80	26 e 13	---	18 e 10
Nb50	48	73	16 e 10
Nb40	69	70	66
Nb30	67	67	56
Nb20	71	70	70

Na Figura 26 são apresentadas as curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em 977 nm, absorção da matriz e 520 nm. Como a intensidade de emissão foi muito baixa para as amostras Nb10 e Nb20, a curva de decaimento para a amostra Nb10 não pôde ser obtida e foram verificados baixos valores de tempo de vida para a amostra Nb20. O que está de acordo com a presença de grupos OH observados na análise FTIR, levando à desativação do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ por processos não radiativos com diminuição do tempo de vida. As curvas não apresentaram decaimento exponencial simples, o que indica a presença dos íons Er^{3+} em diferentes sítios de simetria. As curvas foram ajustadas com um decaimento exponencial de segunda ordem e os valores de tempo de vida médio ($\tau_{1/e}$), τ_1 e τ_2 obtidos são apresentados na Tabela 6. Os valores de tempo de vida mais curto, τ_1 , podem ser atribuídos à presença de processos não-radiativos como osciladores OH próximos aos íons Er^{3+} . Já os valores de tempo de vida mais longos, τ_2 , provavelmente estão relacionados aos íons Er^{3+} na matriz a base de Nb_2O_5 (GONÇALVES, 2001).

Os valores τ para a amostra Nb50 foram menores do que aqueles para as amostras Nb30 e Nb40. Isso está de acordo com o observado nos espectros Raman, isto é, aumento da fase M com o acréscimo da quantidade de Nb para estas amostras. A fase M promove menores distâncias entre os íons Ln^{3+} , favorecendo processos de migração de energia com consequente supressão de luminescência e diminuição de τ . A amostra Nb80 também apresentou baixa intensidade de emissão e por isso não foi possível obter as curvas de decaimento. Como verificado nos espectros de emissão, nesta amostra os

íons Er^{3+} estão ocupando preferencialmente sítios de simetria muito próximos àqueles de íons lantanídeos na fase M do Nb_2O_5 . Como relatado anteriormente, a fase M permite uma aproximação dos íons Ln^{3+} e por consequência processos de supressão de luminescência são favorecidos.

Continua

Figura 26. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em (A) 977 nm, (B) absorção da matriz e (C) 520 nm.

Tabela 6. Tempos de vida, em milissegundos, do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em 977 nm, absorção da matriz e 520 nm.

Amostra	$\lambda_{exc} = 977 \text{ nm}$			$\lambda_{exc} = \text{Abs. matriz}$			$\lambda_{exc} = 520 \text{ nm}$		
	$\tau_{1/e}$	τ_1	τ_2	$\tau_{1/e}$	τ_1	τ_2	$\tau_{1/e}$	τ_1	τ_2
Nb50	1,6	0,5	3,0	---	---	---	1,2	0,4	1,8
Nb40	2,8	1,0	3,8	2,4	0,5	2,7	2,2	0,7	3,3
Nb30	2,9	0,8	5,2	2,2	0,2	2,6	2,1	0,4	4,2
Nb20	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,6

4.1.3 Emissão no visível decorrente de processos de conversão ascendente de energia

Além da emissão no infravermelho próximo, também foi avaliada emissão na região do visível, decorrente de processos de conversão ascendente de energia, nos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h. Embora a emissão no visível não seja o objetivo principal deste trabalho, ela pode apresentar processos que são concorrentes, em termos de energia, à emissão na região do infravermelho próximo. Além disso, a emissão no visível pode ser utilizada em muitas aplicações fotônicas tais como lasers, conversores de energia e marcadores biológicos.

As amostras Nb30, Nb40 e Nb50 codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} apresentaram uma forte luminescência, visível a olho nu. A Figura 27 mostra os espectros obtidos na região de 500 a 700 nm após excitação em 980 nm, variando a potência (P) de 100 a 800 mW. Foram observadas três bandas de emissão, com máximos nas regiões do verde (525 nm e 545 nm) e do vermelho (670 nm), referentes 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. Com o aumento da concentração de Nb os espectros apresentam componentes Stark mais definidas, evidenciando a ocupação preferencial de íons Ln^{3+} em ambientes ricos em óxido de nióbio. Diferentes intensidades relativas entre verde e vermelho também foram observadas em função da concentração de Nb. Para a amostra Nb30 ocorre emissão preferencial na região do verde e para as amostras Nb40 e Nb50, na região do vermelho.

Figura 27. Espectros de conversão ascendente das amostras Nb30, Nb40 e Nb50, codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , com excitação em 980 nm e potência de 100 a 800 mW.

A variação na intensidade de emissão nas regiões do verde e do vermelho pode ser melhor observada nos diagramas de cromaticidade 1931 CIE da Figura 28, onde as coordenadas x,y foram calculadas com base nos espectros de emissão. As setas indicam o sentido do aumento da potência de excitação.

Figura 28. Diagramas de cromaticidade 1931 CIE dos nanocompósitos $(100-x)\text{Si}-x\text{Nb}$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratados termicamente a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3h variando a potência de 100 a 800 mW.

A fim de elucidar os mecanismos de conversão ascendente, foram plotados gráficos log-log da intensidade de emissão em função da potência, mostrados na Figura 29. Utilizando a lei da potência $I \propto P^n$ (POLLNAU *et al.*, 2000), onde n é o número de fótons, foram obtidos valores de n em aproximadamente 2 para a emissão no verde (Figura 29A) e 1,5 para o vermelho (Figura 29B).

Figura 29. Gráficos log-log da intensidade de emissão no visível em função da potência de excitação dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺ tratados termicamente a 900 °C por 3h na região do (A) verde e (B) vermelho.

Para valores de n de aproximadamente dois, a emissão na região do verde (Figura 29A) pode ser descrita por dois mecanismos de conversão ascendente: absorção de estado excitado (ESA) (Figura 30A) e conversão ascendente por transferência de energia (ETU) (Figura 30B e 30C) (AUZEL, 2004). Como citado anteriormente, a seção de choque dos íons Yb^{3+} é maior do que a dos íons Er^{3+} e sob excitação a 980 nm ocorre absorção preferencial de energia nos íons Yb^{3+} . Portanto, para número de fótons de aproximadamente 2, o mecanismo ETU com transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ (Figura 30C) é o que ocorre prioritariamente para emissão na região do verde.

Valores de n de aproximadamente 1,5 mostrados na Figura 29B para emissão na região do vermelho têm sido relatados na literatura como um mecanismo de conversão ascendente por transferência de energia com relaxação cruzada (GONÇALVES *et al.*, 2003), como mostrado na Figura 30D. Como verificado nos espectros Raman, há aumento da fase M do Nb_2O_5 quando a proporção em mol de Nb aumenta de 30 (Nb30) até 50 (Nb50). A fase M é constituída na sua maioria por octaedros, os quais possibilitam uma menor distância entre os íons Ln^{3+} . Assim, processos de migração de energia são favorecidos com o acréscimo da fase M, tornado mais efetiva a relaxação cruzada com consequente emissão na região do vermelho. Como pode ser observado no diagrama de cromaticidade da Figura 28.

Figura 30. Mecanismos de conversão ascendente mostrando as transições envolvendo os íons Er^{3+} e Yb^{3+} : (A) ESA, (B) (C) ETU e (D) $n = 1,5$ fótons. Adaptado de (DIEKE, 1968).

4.1.4 Nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados com íons Eu^{3+}

Como destacado anteriormente, o íon Eu^{3+} apresenta propriedades luminescentes particulares que permitem utilizá-lo como uma sonda estrutural. Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que utilizam o Eu^{3+} com o objetivo de se conhecer o ambiente químico que este íon ocupa e em alguns casos até mesmo propor uma simetria (GONÇALVES *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016). Neste trabalho o Eu^{3+} foi utilizado com o objetivo de se verificar a influência das alterações estruturais nas propriedades luminescentes dos íons Ln^{3+} . Assim, é possível obter informações importantes a respeito de processos de decaimento não radiativo, que levam à supressão de luminescência e diminuição do tempo de vida de estado excitado. Desta forma pode-se chegar a resultados que permitem determinar a eficiência quântica de emissão.

A Figura 31 mostra os espectros de excitação dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h monitorando a emissão em 612 nm, que corresponde à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Foram observadas bandas nas regiões de 394, 410, 463 e 525 nm, referentes às transições do nível fundamental $^7\text{F}_0$ para os níveis excitados $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ e $^5\text{D}_1$, respectivamente (ver Figura 9). Os espectros apresentam alargamento inomogêneo devido à ocupação dos íons Eu^{3+} em diferentes sítios de simetria. Além disso, a mudança na intensidade relativa das bandas, principalmente as relacionadas às transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, também indica a ocupação dos íons Eu^{3+} em diferentes sítios de simetria com a mudança da proporção em mol Si:Nb.

Figura 31. Espectros excitação dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com emissão em 612 nm.

Os espectros de emissão, a partir do estado excitado $^5\text{D}_0$, com excitação em 394 nm e 463 nm são apresentados nas Figuras 32A e 32B, respectivamente. São observadas bandas nas regiões de 579, 590, 612, 650 e 705 nm, atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$ e 4), respectivamente. As bandas apresentam alargamento inhomogêneo, assim como verificado nos espectros de excitação. O espectro correspondente à amostra Nb80 difere um pouco dos demais nos dois comprimentos de onda de excitação. Pode ser observado um maior número de componentes Stark para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e uma banda mais estreita para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ no espectro desta amostra. Como notado nos espectros de emissão dos nanocompósitos codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} da seção anterior, para elevadas concentrações de Nb os íons Ln^{3+} ocupam preferencialmente sítios de simetria característicos de fase M do Nb_2O_5 . Nesta fase cristalina há um menor número de sítios de simetria, o que leva a um estreitamento das bandas de emissão e componentes Stark melhor definidas.

A banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi detectada em todos os espectros. Como destacado na ampliação do lado esquerdo das Figuras 32A e 32B. Conforme mencionado anteriormente, esta transição indica a ocupação dos íons Eu^{3+} em sítios não centrossimétricos ou de baixa simetria. Contudo, na Figura 32A esta banda diminui de intensidade com o acréscimo da concentração de Nb, indicando um aumento da simetria.

Figura 32. Espectros de emissão dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} tratados termicamente a 900 °C por 3h com excitação em (A) 394 nm e (B) 463 nm.

Como citado anteriormente, a razão entre as áreas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ fornece informações a respeito da simetria ocupada pelos íons Eu^{3+} . Valores próximos de 10 indicam que os íons Eu^{3+} estão ocupando sítios de baixa simetria, e próximos de 1, alta simetria (REISFELD *et al.*, 2004). As linhas tracejadas nas Figuras 32A e 32B mostram que, para todas as amostras, a área correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é menor para excitação em 463 nm do que aquela em 394 nm. O que influencia na razão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos para a

razão entre as áreas destas duas transições. Os valores para excitação em 463 nm são maiores do que aqueles em 394 nm. O que indica que em 394 nm são excitados preferencialmente íons Eu^{3+} em sítios de mais alta simetria do que aqueles excitados em 463 nm.

Tabela 7. Razão entre as áreas das bandas referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

Amostra	$\frac{^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2}{^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1}$	
	$\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 463 \text{ nm}$
Nb80	2,7	4,9
Nb50	2,6	6,0
Nb40	2,4	6,2
Nb30	2,4	6,0
Nb20	2,5	4,6
Nb10	2,8	5,2

Nas Figuras 33A e 33B são apresentadas as curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^5\text{D}_0$ com excitação em 394 nm e 463 nm, respectivamente. A emissão foi fixada em 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) para as duas excitações. Na Tabela 8 são mostrados os tempos de vida médio ($\tau_{1/e}$), τ_1 e τ_2 obtidos por um ajuste exponencial de segunda ordem.

Observa-se uma diminuição da linearidade na região de 0,05 a 1,5 ms nas curvas das Figuras 33A e 33B com o aumento da proporção em mol de Nb. Essa região é atribuída ao tempo de vida mais curto (τ_1). Como mencionado em seção anterior, τ_1 é relacionado à presença de processos não-radiativos. Nas análises de conversão ascendente dos nanocompósitos (100-x)Si-xNb codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} foi verificado que ocorre migração de energia para maiores concentrações de Nb devido à diminuição da distância entre os íons Ln^{3+} , sendo observado processos de relaxação cruzada.

Figura 33. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} com excitação em (A) 394 nm, (B) 463 nm e emissão fixada em 612 nm.

Como é possível observar na Tabela 8, os valores de τ_2 claramente diminuem com o acréscimo da proporção em mol de Nb para os dois comprimentos de onda de excitação. Essa diminuição nos valores de τ_2 ocorre devido ao aumento do índice de refração (n) do meio. Na SiO_2 n é de aproximadamente 1,46 (AQUINO *et al.*, 2013) e no Nb_2O_5 de 2,4 (BLANQUART *et al.*, 2012). Assim é esperado um acréscimo de n no material nanocompósito com o aumento da proporção em mol de Nb. Como a probabilidade de uma transição do íon Eu^{3+} numa dada matriz é proporcional ao cubo do índice de refração ($A \propto n^3$) (GONÇALVES, 1996), é esperado que o tempo de vida diminua com o aumento da proporção em mol de Nb, uma vez que $\tau = A^{-1}$. Os valores de τ_2 para a mostra Nb80 são similares àqueles obtidos para Nb_2O_5 dopado com íons Eu^{3+} de um trabalho anterior de nosso grupo (PEREIRA *et al.*, 2016).

Tabela 8. Tempos de vida do estado $^5\text{D}_0$ com excitação em 394 nm e 463 nm e emissão em 612 nm.

Amostra	$\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{exc}} = 463 \text{ nm}$		
	$\tau_{1/e} \text{ (ms)}$	$\tau_1 \text{ (ms)}$	$\tau_2 \text{ (ms)}$	$\tau_{1/e} \text{ (ms)}$	$\tau_1 \text{ (ms)}$	$\tau_2 \text{ (ms)}$
Nb80	0,7	0,3	0,9	0,6	0,3	0,9
Nb50	1,0	0,3	1,2	0,8	0,3	1,1
Nb40	1,2	0,5	1,6	1,0	0,5	1,4
Nb30	1,4	0,4	1,7	1,1	0,4	1,5
Nb20	1,3	0,5	1,9	1,1	0,4	1,6
Nb10	1,4	0,4	1,9	1,3	0,4	1,7

Como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocorre apenas por um mecanismo de dipolo magnético (DM), os espectros de emissão do európio podem ser utilizados para o cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. A probabilidade de transições permitidas por DM não depende do campo ligante. Assim, essas transições podem ser utilizadas como referência para o cálculo da probabilidade (A_{0J}) de outras transições, tempo de vida radiativo (τ_{RAD}), eficiência quântica (q) e parâmetros de intensidade (Ω).

A probabilidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (A_{01}) para o íon Eu^{3+} numa dada matriz pode ser obtida a partir da probabilidade desta transição no vácuo ($A'_{01} = 14,65 \text{ s}^{-1}$) (WERTS *et al.*, 2002; CARLOS *et al.*, 2009) e do índice de refração do meio (n): $A_{01} = A'_{01} n^3$.

$$A_{01} = 3,1 \cdot 10^{-12} \bar{\nu}^3 n^3$$

A_{01} = Probabilidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

$\bar{\nu}$ = baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (em cm^{-1})

n = índice de refração do meio

Constante ($3,1 \cdot 10^{-12}$) = valor característico para Eu^{3+}

O valor obtido para A_{01} pode então ser utilizado para o cálculo da probabilidade de transição da $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (A_{02}) e da $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (A_{04}) e também para a probabilidade total de emissão a partir do estado excitado $^5D_0$.

A intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (I_{0J}) é diretamente proporcional à área das bandas (S_{0J}), e depende diretamente da probabilidade da transição (A_{0J}) e da população do estado emissor $^5D_0$ ($N(^5D_0)$):

$$I_{0J} = hc \bar{\nu} A_{0J} N(^5D_0) \equiv S_{0J}$$

Para o íon Eu^{3+} , a probabilidade total das transições a partir do $^5D_0$ pode ser escrita como:

$$A_T = \sum_{J=0}^6 A_{0J} = \frac{A_{01} hc \bar{\nu}_{01}}{S_{01}} \times \sum_{J=0}^6 \frac{S_{0J}}{hc \nu_{0J}}$$

Para o cálculo do A_T consideramos A_{0-2} e A_{0-4} .

A probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (A_{02}) pode ser calculada como:

$$\frac{\bar{\nu}_{02} \times A_{02}}{\bar{\nu}_{01} \times A_{01}} = \frac{S_{02}}{S_{01}}$$

A_{01} = Usar valor calculado (s^{-1})

$\bar{\nu}_{02}$ e $\bar{\nu}_{01}$ = baricentro das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, respectivamente.

S_{02} e S_{01} = área sob as curvas referentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, respectivamente (escala em cm^{-1}).

A probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (A_{04}) pode ser calculada como:

$$\frac{\bar{\nu}_{04} \times A_{04}}{\bar{\nu}_{01} \times A_{01}} = \frac{S_{04}}{S_{01}}$$

A_{01} = Usar valor calculado (s^{-1})

$\bar{\nu}_{04}$ e $\bar{\nu}_{01}$ = baricentro das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, respectivamente.

S_{04} e S_{01} = área sob as curvas referentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, respectivamente (escala em cm^{-1}).

O valor de A_T (A_{rad}) pode ser obtido pela soma de A_{01} , A_{02} e A_{04} :

$$A_T = \sum_{j=0}^4 A_{0j}$$

$$A_T = A_{01} + A_{02} + A_{04} = \frac{1}{\tau_{RAD}}$$

A eficiência quântica pode ser obtida como:

$$q = \frac{\tau_{EXP}}{\tau_{RAD}}$$

De acordo com a Teoria de Judd-Ofelt, a probabilidade das transições pode ser escrita como:

$$A_{0-J} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} \langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_J \rangle^2$$

onde λ é a energia da transição (em cm^{-1}); n o índice de refração da amostra; J o número quântico do nível emissor; h a constante de Planck; Ω os parâmetros de intensidade e U^{λ} o operador tensorial unitário.

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3h}{64\pi^4 e^2 \bar{\nu}^3} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} \frac{1}{\left| \langle {}^5D_0 | U^{(\lambda)} | {}^7F_J \rangle \right|^2} A_{0J}$$

Assim, os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 podem ser calculados como:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2,33 \times 10^8 \bar{\nu}^3} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} A_{02}$$

$$\Omega_4 = \frac{1}{2,33 \times 10^8 \bar{\nu}^3} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} A_{04}$$

Para os cálculos da probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (A_{01}) nas diferentes amostras, o índice de refração do material foi calculado por meio da equação de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = f_{SiO_2} \frac{n_{SiO_2}^2 - 1}{n_{SiO_2}^2 + 2} + f_{Nb_2O_5} \frac{n_{Nb_2O_5}^2 - 1}{n_{Nb_2O_5}^2 + 2}$$

n = Índice de refração, f = Fração molar dos componentes

Os valores de probabilidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$ e 4), tempos de vida radiativo e experimental bem como a eficiência quântica para excitação em 394 e 463 nm são apresentados nas Tabelas 9 e 10 a seguir. Para materiais vítreos é reportada na literatura a utilização de $\tau_{1/e}$ (τ_{EXP}) para os cálculos de eficiência quântica. Como os materiais preparados neste trabalho se assemelham a vidros, foram utilizados estes valores para os cálculos.

Tabela 9. Parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica do estado $^5D_0$ com excitação em 394 nm.

Amostra	A_{0-1} (s^{-1})	A_{0-2} (s^{-1})	A_{0-4} (s^{-1})	A_T (s^{-1})	τ_{RAD} (ms)	τ_{EXP} (ms)	Efic. Quântica
Nb80	148	423	82	653	1,5	0,7	0,47
Nb50	93	255	48	396	2,5	1,0	0,40
Nb40	81	201	45	327	3,0	1,2	0,40
Nb30	71	180	39	290	3,4	1,4	0,41
Nb20	62	161	33	256	3,9	1,3	0,33
Nb10	53	158	29	240	4,2	1,4	0,33

Tabela 10. Parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica do estado $^5D_0$ com excitação em 463 nm.

Amostra	A_{0-1} (s^{-1})	A_{0-2} (s^{-1})	A_{0-4} (s^{-1})	A_T (s^{-1})	τ_{RAD} (ms)	τ_{EXP} (ms)	Efic. Quântica
Nb80	148	766	179	1093	0,9	0,6	0,67
Nb50	93	595	134	822	1,2	0,8	0,67
Nb40	82	535	100	717	1,4	1,0	0,71
Nb30	71	446	77	594	1,7	1,1	0,65
Nb20	62	303	79	444	2,2	1,1	0,50
Nb10	53	294	79	426	2,3	1,3	0,56

Como verificado nas Tabelas 9 e 10, a eficiência quântica de emissão para excitação em 463 nm foi maior do que aquela em 394 nm. Isso ocorreu devido aos menores valores de τ_{RAD} para 463 nm, visto que $q = \tau_{EXP}/\tau_{RAD}$ e os valores τ_{EXP} são similares para os dois comprimentos de onda.

O τ_{RAD} é dependente da probabilidade de transição total ($\tau_{RAD} = 1/A_T$), que por sua vez depende da simetria ocupada pelos íons Ln^{3+} . As transições f-f são proibidas pela regra de seleção de Laporte, e só ocorrerem devido ao abaixamento da simetria, que possibilita mistura de configurações, levando à relaxação da regra de seleção (GONÇALVES, 2015). Assim, para uma simetria mais baixa a probabilidade de transição é maior e τ_{RAD} é menor, levando a maiores valores de eficiência quântica. Portanto, a maior eficiência para excitação em 463 nm também corrobora com o que foi citado anteriormente. Ou seja, em 463 nm são excitados preferencialmente íons Eu^{3+} em sítios de mais baixa simetria do que aqueles excitados em 394 nm.

Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 para excitação em 394 nm e 463 nm são apresentados na Tabela 11. O parâmetro de intensidade Ω_2 indica tanto a covalência da ligação entre o íon Ln e a rede quanto a simetria local. Quanto maior o valor de Ω_2 maior a covalência e menor a simetria (REISFIELD e JØRGENSEN, 1984). Já Ω_4 está relacionado com a rigidez do ambiente químico do íon Ln (DE SÁ *et al.*, 2000). São observados valores maiores de Ω_2 para 463 nm do que aqueles para 394 nm. O que está de acordo com a excitação de íons Eu^{3+} em sítios de mais baixa simetria em 463 nm comparados com os íons Eu^{3+} excitados em 394 nm.

Tabela 11. Parâmetros de intensidade com excitação em 394 nm e 463 nm.

Amostra	$\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$		$\lambda_{exc} = 463 \text{ nm}$	
	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$
Nb80	4,19	1,61	7,62	3,56
Nb50	4,44	1,64	10,44	4,65
Nb40	4,08	1,83	10,98	4,02
Nb30	4,27	1,85	10,72	3,65
Nb20	4,43	1,81	8,37	4,26
Nb10	5,14	1,88	9,58	5,06

4.2 Nanocompósito 70Si:30Nb codopado com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratado termicamente em diferentes temperaturas

Nesta seção será avaliada a influência da temperatura de tratamento térmico no processo de cristalização do Nb_2O_5 . A partir dos resultados obtidos na seção anterior, o nanocompósito com proporção em mol 70Si:30Nb codopado com íons Er^{3+} e Yb^{3+} foi tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3h. Os materiais foram preparados na forma de pós, filmes e guias de onda planares.

4.2.1 Caracterização estrutural

Os difratogramas do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas são apresentados na Figura 34. A 700 °C é possível observar um halo entre 2θ de 15 a 40°. Esse halo é típico de materiais amorfos e pode ser atribuído à matriz de SiO_2 (JCPDS 029-0085) (AQUINO *et al.*, 2014). Quando tratado a 900 °C, o nanocompósito apresenta início de cristalização do Nb_2O_5 com picos correspondentes à formação da fase cristalina T, ou fase γ (JCPDS 01-071-0336) (KATO e TAMURA, 1975). A 1100 °C nota-se o aparecimento de picos relacionados à fase M do Nb_2O_5 (JCPDS 00-019-0862). Além disso, também é possível notar planos cristalinos da fase T a 1100 °C, cujos planos cristalinos são assinalados com um asterisco. O tamanho médio de cristalito para a fase T foi calculado utilizando o plano cristalino (001). Foram obtidos tamanhos de 6,6 nm e 27,1 nm a 900 °C e 1100 °C, respectivamente. Para a fase M foi obtido tamanho médio de 16,4 nm considerando o plano cristalino (121).

As micrografias eletrônicas de transmissão do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas são mostradas nas Figuras 35A-C, respectivamente. Na Figura 35A não foi observado cristalização do Nb_2O_5 , corroborando com o resultado obtido na difração de raios X. As micrografias referentes a 900 °C e 1100 °C mostram cristalização do Nb_2O_5 com separação de fase controlada e tamanho médio de nanopartícula de Nb_2O_5 de 10 nm e 35 nm, respectivamente. Esses tamanhos de nanopartícula são próximos ao tamanho do cristalito calculado para a fase T do Nb_2O_5 .

Figura 34. Difratoogramas do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas. (*) planos cristalográficos referentes à fase T.

Figura 35. Micrografias eletrônicas de transmissão do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente por 3 horas a (A) 700 °C, (B) 900 °C e (C) 1100 °C.

A Figura 36A mostra os espectros FTIR do nanocompósito 70Si-30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} sem tratamento térmico e tratado em diferentes temperaturas por 3 horas. Da mesma forma que nos espectros FTIR da seção anterior, as bandas em 3340 e 1640 cm^{-1} para a amostra sem tratamento térmico podem ser atribuídas aos modos de estiramento de grupos OH e à deformação da molécula de água, respectivamente (ALMEIDA *et al.*, 1990). É possível notar a diminuição dessas bandas já em $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando a eliminação ou redução dos grupos OH. Deve ser ressaltado que, normalmente em nanocompósitos $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ (M = metal) derivados do processo sol-gel, os grupos OH de silanóis e/ou moléculas de água são totalmente removidos somente após longos processos de tratamento térmico e/ou elevadas temperaturas ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) (FERRARI, 2010; AQUINO, 2013). Neste trabalho os grupos OH não são mais observados depois de 3 horas de tratamento térmico a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando um alto grau de densificação do material sem cristalização do Nb_2O_5 . O que é um resultado muito interessante objetivando aplicações em amplificadores ópticos como os guias de onda planares. Em um guia de onda podem ocorrer perdas na propagação da luz relacionadas com espalhamento, absorção e radiação (GONÇALVES, 2001). Quando fótons se propagam em um meio com inhomogeneidade, seja devido à separação de fase amorfa com diferentes índices de refração, seja a presença de cristalitos presentes no interior do filme, ocorre um desvio do ângulo de propagação, e esses fótons passam a não participar do modo guiado, provocando diminuição de intensidade do sinal propagado (GONÇALVES, 2001).

A atribuição dos diferentes modos vibracionais relacionados às ligações Si-O-Si e Nb-O-Nb, e que foram detalhados em seção anterior, são mostrados na Figura 36B. A banda alargada que se estende de 765 a 945 cm^{-1} no espectro do nanocompósito tratado a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ é decorrente da sobreposição das bandas em 927 cm^{-1} ($\nu\text{Si-O-Nb}$), 798 cm^{-1} ($\nu_s\text{Si-O-Si}$) e 850 cm^{-1} (estiramento colinear Nb-O-Nb relacionado à fase M do Nb_2O_5). Como relatado na literatura (IKEYA e SENNA, 1988), a ligação colinear Nb-O-Nb paralela ao eixo b é formada pelo arranjo linear das unidades NbO_6 por compartilhamento de vértices. Nota-se mudança na região de 850 cm^{-1} do espectro com o aumento da temperatura. O que está de acordo com o que foi observado nos difratogramas, ou seja, a mudança estrutural do óxido de nióbio da fase T para a M refletindo em uma mudança de intensidade e forma das bandas nesta região, características da ligação Nb-O-Nb.

Figura 36. Espectros FTIR do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas.

A Figura 37 mostra os espectros Raman, na região de 50 a 1400 cm^{-1} , do nanocompósito 70Si:30Nb não dopado e tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas. Os picos alargados do espectro referente a 700 °C mostram que nesta temperatura o Nb_2O_5 é amorfo. A formação da fase M do Nb_2O_5 começa a ser observada a partir de 900 °C, como pode ser notado pelo pico em 991 cm^{-1} . No espectro referente ao nanocompósito tratado termicamente a 1100 °C a formação da fase M fica mais evidente.

As bandas em 239 e 262 cm^{-1} são atribuídas aos modos ν_6 (T_{2u}) de poliedros NbO_6 da fase M. As duas bandas em 625 e 674 cm^{-1} são referentes aos modos ópticos transversais (TO) dos diferentes arranjos octaédricos e também indicam a presença da fase M. A banda pouco intensa em 837 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional ν_1 (A_1) do NbO_4 , o único íon coordenado na forma tetraédrica na estrutura da fase M. Por fim, a banda em 898 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico (ν_1-A_{1g}) de octaedros CS e ES (MCCONNELL *et al.*, 1976). Os demais modos vibracionais indicados na Figura 37 foram descritos na seção anterior.

Em trabalhos anteriores do nosso grupo (AQUINO *et al.*, 2014; AQUINO *et al.*, 2016) o etóxido de nióbio foi utilizado como precursor do Nb_2O_5 . Foi verificado que a formação da fase M ocorre somente quando o nanocompósito 70Si:30Nb é tratado termicamente a 1000 °C por 10 horas. Assim, a utilização do óxido de nióbio como um precursor alternativo na síntese sol-gel promove uma maior cristalização do Nb_2O_5 . A fase M do Nb_2O_5 é observada quando o nanocompósito é tratado termicamente a 900 °C apenas por 3 horas.

Figura 37. Espectros de espalhamento Raman do nanocompósito 70Si:30Nb não dopado e tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas.

4.2.2 Espectroscopia de fotoluminescência no infravermelho próximo

A Figura 38A apresenta os espectros de excitação do nanocompósito 70Si-30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado por 3 horas em diferentes temperaturas, com emissão fixada em 1550 nm, referente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} . A banda alargada na região de 330 nm, atribuída à absorção da matriz, é observada nos espectros do nanocompósito tratado termicamente a 700 °C e 900 °C. No entanto, esta banda não aparece a 1100 °C, o que confirma a mudança na estrutura da matriz com a mudança da fase cristalina do Nb_2O_5 . As bandas em 380 e 520 nm podem ser atribuídas às transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} , respectivamente. A banda na região de 977 nm da mesma figura pode ser atribuída à transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} e/ou à transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} . Um diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} com as transições citadas é mostrado na Figura 39.

Os espectros de excitação com emissão fixada em 980 nm são mostrados na Figura 38B. A banda em 330 nm também foi observada a 700 e 900 °C, e não aparece a 1100 °C. Os picos em 380 e 520 nm também foram observados, corroborando com a mudança de fase cristalina a 1100 °C.

Figura 38. Espectros de excitação do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas com emissão fixada em (A) 1550 nm e (B) 980 nm.

Figura 39. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} mostrando as transições citadas. Adaptado de (DIEKE, 1968).

A Figura 40A mostra os espectros de emissão com excitação em 977 nm. Bandas intensas e alargadas com máximos em 1531 e 1534 nm foram verificadas a 700 e 900 °C, respectivamente. No espectro referente ao nanocompósito tratado termicamente a 1100 °C observa-se um maior número de componentes Stark, com duas bandas mais intensas em 1488 e 1537 nm. Essa mudança no perfil espectral com a temperatura de tratamento térmico é um forte indício da ocupação dos íons lantanídeos em regiões ricas em Nb_2O_5 . Como verificado na caracterização estrutural, o Nb_2O_5 apresenta mudança de fases cristalinas com o aumento da temperatura de tratamento. Valores de FWHM de 52 e 67 nm para 700 e 900 °C, e 16 e 9 nm para as bandas em 1488 e 1537 nm a 1100 °C foram obtidos e são mostrados na Tabela 12.

O valor de FWHM de 52 nm para o nanocompósito amorfo (tratado a 700 °C) é comparável a vidros à base de sílica preparados por sol-gel, tais como $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{HfO}_2$ (GONÇALVES *et al.*, 2002; GONÇALVES *et al.*, 2004; ZAMPEDRI *et al.*, 2004). Valores similares também são relatados em vidros teluritos codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} (LEAL *et al.*, 2015; MAHESHVARAN *et al.*, 2015). O valor de 67 nm para o nanocompósito tratado termicamente a 900 °C é comparável a nanocompósitos $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} preparados por rota sol-gel convencional. Onde valores de FWHM

---

de 65 a 86 nm foram verificados (AQUINO *et al.*, 2016). Como citado anteriormente, a fase M é mais ordenada do que a fase T, o que proporciona um menor número de sítios de simetria para os íons Ln^{3+} , levando a bandas de emissão estreitas quando o nanonocompósitos é tratado a 1100 °C.

A Figura 40B mostra uma comparação das intensidades absolutas de emissão na região de 1,5 μm para as diferentes temperaturas. É possível notar claramente a supressão da luminescência a 1100 °C. Essa supressão pode ser explicada principalmente devido a uma mudança estrutural, com uma maior densificação e mudança da fase cristalina do nanocompósito tratado a 1100 °C e consequente diminuição da distância entre os íons Ln^{3+} , favorecendo a transferência de energia entre eles. Consequentemente ocorre processo de migração de energia que em combinação com a presença de defeitos na rede promove a supressão da luminescência.

Os espectros de emissão com excitação em 330 nm são apresentados na Figura 40C. Observa-se emissão em 1530 nm referente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , com FWHM de 53 nm a 700 °C e 67 nm a 900 °C. Também é observada emissão com máximos em 980 nm e 1010 nm, referentes às transições $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} e $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} . Para a temperatura de 1100 °C, como citado anteriormente há mudança do *band-gap* de energia com a mudança da fase cristalina de Nb_2O_5 , não ocorrendo emissão.

Os espectros de emissão com excitação em 520 nm são mostrados na Figura 40D. Emissão na região de 1530 nm, referente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , com valores de FWHM de 50 nm a 700 °C e 56 nm para 900 °C são notados. Assim como verificado na Figura 40C, emissão na região de 980nm também é verificada para excitação em 520 nm.

Continua

Figura 40. Espectros de emissão do nanocompósito 70Si:30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 horas com excitação em (A) 977 nm, (C) 330 nm, (D) 520 nm e (B) comparação das intensidades de emissão com excitação em 977 nm.

Tabela 12. Valores de FWHM para os diferentes λ de excitação na região de 1,5 μm .

$\lambda_{\text{exc.}}$ (nm)	FWHM (nm)		
	700 °C	900 °C	1100 °C
977	52	67	16/9*
330	53	67	
520	50	56	16/9*

* Os valores de FWHM 16 e 9 referem-se às bandas com máximo em 1488 nm e 1537 nm, respectivamente.

As Figuras 41A-C apresentam as curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} , ajustadas com um decaimento exponencial de segunda ordem, com excitação em 977, 330 e 520 nm. Os valores de tempo de vida médio $\tau_{1/e}$, τ_1 e τ_2 para o nanocompósito tratado termicamente a 700 e 900 °C são mostrados na Tabela 13. Devido à baixa intensidade de emissão da amostra tratada a 1100 °C, somente $\tau_{1/e}$ foi obtido para esta temperatura com valores de $0,9 \pm 0,1$ ms independentemente do comprimento de onda de excitação. A diminuição no valor de $\tau_{1/e}$ para a temperatura de tratamento térmico de 1100 °C pode ser explicada pela mudança de fase cristalina do Nb_2O_5 , corroborando com o que foi citado anteriormente. Isto é, a ocupação dos íons Ln^{3+} em ambientes ricos em Nb_2O_5 e supressão de luminescência por processos de migração de energia combinados com defeitos na rede.

Os valores de τ_2 de 5,4 e 5,6 ms para excitação em 977 nm são similares aos obtidos em nanocompósitos $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ codopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} preparados por rota Sol-Gel convencional (AQUINO *et al.*, 2016). Valores de τ_2 de 3,6 a 4,3 ms foram observados para excitações em 330 e 520 nm, revelando que a matriz pode excitar íons Er^{3+} distribuídos em ambiente contendo elevada concentração de Nb_2O_5 . Consequentemente, os íons Er^{3+} ocupam regiões com alto índice de refração local. Em trabalho anterior, esses valores de tempo de vida diminuem de 3,7 para 4,2 ms quando o teor de Nb aumentou (AQUINO *et al.*, 2014).

As Figuras 41D e 41E mostram as curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} com excitação em 330 e 520 nm, respectivamente. Valores de $\tau_{1/e}$ de 0,1 a 0,2 ms foram obtidos independentemente do $\lambda_{\text{exc.}}$

Continua

Figura 41. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em (A) 977 nm, (B) 330 nm e (C) 520 nm $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} com excitação em (D) 330 nm e (E) 520 nm.

Tabela 13. Tempos de vida dos estados excitados $^4I_{13/2}$ e $^2F_{5/2}$ com excitação em 977, 330 e 520 nm nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.

$\lambda_{exc}-\lambda_{em}$	$\tau_{1/e}$ (ms)		$\tau_1-\tau_2$ (ms)	
	700 °C	900 °C	700 °C	900 °C
977-1550	2,7	2,9	0,7-5,6	0,7-5,4
330-1550	1,7	2,2	0,4-3,6	0,7-3,6
520-1550	2,3	2,1	0,8-4,3	0,4-4,0
330-980	0,1	0,1	---	---
520-980	0,1	0,2	---	---

4.3 Filmes e Guias de onda planares

O crescimento dos filmes depositados por *dip-coating* em substrato de Si(100) utilizando o sol 70Si-30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} foi acompanhado por Reflectância Especular. Na Figura 42 são mostrados os espectros obtidos na região do visível. Nota-se a dependência do número de franjas de interferência com a quantidade de camadas depositadas.

Figura 42. Espectros de reflectância especular em função do número de camadas depositadas.

A partir do número de franjas e a posição dos seus máximos e mínimos é possível estimar o índice de refração e a espessura do filme a cada deposição. O índice de refração do filme (n) pode ser obtido utilizando a expressão deduzida por Manificier *et al.* (MANIFACIER, 1976).

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2}$$

Onde,

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}}$$

- n_0 e n_1 são os índices de refração do ar e do substrato (SiO_2).

A espessura do filme (t) é dada por:

$$t = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1)}$$

M é o número de oscilações entre dois extremos ($M = 1$ entre dois mínimos ou máximos consecutivos).

A Figura 43 mostra os resultados obtidos para 12 deposições. A espessura média de cada camada foi da ordem de 30 nm, considerando um índice de refração de 2,4.

Figura 43. Espessura do filme em função do número de camadas depositadas.

Por M-line foi possível caracterizar opticamente os guias de onda, obtendo o número de modos e os ângulos de propagação, bem como o índice de refração efetivo de cada modo em diferentes comprimentos de onda em função da polarização (TE e TM). Para o modo TE foram encontrados quatro modos de guiamento da luz, índice de refração de 1,6432 e espessura de 1,4740 μm . No modo TM também foram encontrados quatro modos de guiamento, índice de refração de 1,6406 e espessura 1,4749 μm . Com esses parâmetros e os índices de refração efetivos de cada modo foi possível calcular o perfil de índice de refração em função da profundidade, utilizando o método Wentzel-Kramers-Brillouin (CHIANG, 1985). A Figura 44 mostra os resultados obtidos em 632,8 nm. Nota-se que os perfis são uniformes em toda espessura do filme, indicando uma alta homogeneidade. Além disso, os perfis para as componentes TE e TM são similares, indicando que os guias de onda apresentam uma birrefringência desprezível.

Figura 44. Perfis dos índices de refração e índices de refração efetivos dos modos TE ($\circ$) e TM ($\bullet$).

A Figura 45 apresenta os perfis do campo elétrico ao quadrado para os modos TE_0 e TM_0 do guia de onda planar 70Si-30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} em 632,8 nm. Os perfis foram calculados utilizando os índices de refração, espessura, ângulos de propagação e índices de refração efetivos determinados por M-Line. Utilizando-se desses perfis e da espessura do filme depositado foi possível calcular o coeficiente de confinamento da luz. Foram obtidos índices de confinamento de 0,96 para o modo TE e 0,97 para o modo TM, indicando um

---

elevado confinamento e poucas perdas radiativas do modo guiado devido a onda evanescente.

Figura 45. Perfis do campo elétrico ao quadrado para os modos TE_0 e TM_0 .

A microfabricação de canais por ablação no guia de onda planar foi realizada utilizando um laser de femtosegundo, nas condições descritas na parte experimental. As imagens de MEV da Figura 46 mostram os resultados obtidos. A ablação dos canais foi realizada por 4 varreduras e com as dimensões mostradas nas imagens da Figura 46. Os resultados obtidos mostram que os guias de onda preparados trazem um grande potencial de aplicação como dispositivos EDWAs.

Figura 46. Imagens de MEV dos canais microfabricados com laser de femtosegundo no guia de onda planar 70Si-30Nb codopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} e 1,2% em mol de íons Yb^{3+} .

---

5 Conclusões

Neste trabalho foram obtidos materiais nanoestruturados contendo óxido de nióbio disperso em matriz amorfa de sílica, dopados e codopados com íons Er^{3+} , Yb^{3+} e Eu^{3+} . Os materiais, na forma de pós e guias de onda planares, foram preparados utilizando uma nova rota sol-gel. Óxido de nióbio foi utilizado como precursor do Nb_2O_5 , em substituição ao alcóxido de nióbio. A caracterização estrutural mostrou que, quando comparado com o alcóxido, o precursor alternativo promove cristalização do Nb_2O_5 em menor temperatura e tempo de tratamento térmico.

Nos nanocompósitos tratados termicamente a 900 °C por 3h, a cristalização do Nb_2O_5 foi dependente da concentração de Nb. Houve formação da fase T para as amostras Nb10, Nb20 e Nb80, enquanto que para as demais foi detectada uma mistura das fases T e M. Foi observado um acréscimo na fração cristalina para as amostras com maior concentração de Nb, com difratogramas mostrando picos mais estreitos e com maior intensidade. Esse acréscimo de cristalinidade também foi verificado pelo aumento no tamanho dos cristalitos bem como das nanopartículas de Nb_2O_5 observadas por MET, e pode ser justificado pela interação entre Nb_2O_5 e SiO_2 , formando ligações Si-O-Nb e diminuindo a mobilidade do Nb_2O_5 .

A eliminação dos grupos OH foi favorecida nas amostras com maior concentração de Nb, o que influenciou diretamente a luminescência na região de 1,5 μm . As amostras Nb30 e Nb40 codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} apresentaram bandas alargadas sob excitação em 977nm, com FWHM de 67 e 69 nm, respectivamente. Sob excitação na matriz e acréscimo da concentração de Nb, foi verificada uma diminuição na emissão em 1,5 μm e aumento em 1,0 μm , evidenciando diferentes regimes de transferência de energia da matriz para os íons Ln^{3+} com a mudança das fases cristalinas. A cristalização do Nb_2O_5 também afetou diretamente o tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+})$. Os valores diminuíram com o aumento da concentração de Nb e ocupação preferencial dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} em sítios da fase M, favorecendo processos de transferência de energia entre estes íons.

Os processos de transferência de energia também afetaram a emissão no visível, decorrente de processos de conversão ascendente de energia, nas amostras codopadas Er^{3+} e Yb^{3+} . Foi verificada emissão na região do verde para as amostras Nb30 e Nb40,

---

enquanto que para a mostra Nb50, com maior presença da fase M, processos de relaxação cruzada levaram a emissão na região do vermelho.

A utilização do íon Eu^{3+} como sonda estrutural mostrou uma excitação seletiva destes íons. Em 394 nm foram excitados íons em sítios de mais alta simetria do que aqueles em 463 nm. Como comprovado pelo perfil espectral da banda de emissão referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, da razão entre as áreas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e ao valor do parâmetro de intensidade Ω_2 . A eficiência quântica de emissão aumentou quando o comprimento de onda de excitação mudou de 394 nm para 463 nm, refletindo os diferentes sítios de simetria ocupados por estes íons.

A cristalização do Nb_2O_5 também foi dependente da temperatura de tratamento térmico. A caracterização estrutural mostrou que a 700 °C não ocorre cristalização do Nb_2O_5 , enquanto que a 900 e 1100 °C são observadas as fases T e M. A remoção dos grupos OH foi satisfatória já a 700 °C, o que influenciou as propriedades luminescentes. Sob excitação em 977 nm, intensa emissão na região de 1,5 μm com valores de FWHM de 52 e 67 nm e tempos de vida de 5,6 e 5,4 ms foram verificados a 700 e 900 °C, respectivamente. Os guias de onda planares apresentam excelentes propriedades ópticas como homogeneidade, ausência de trincas, birrefringência desprezível e índices de confinamento da luz de 0,96 para o modo TE e 0,97 para o modo TM.

A utilização do óxido de nióbio como precursor do Nb_2O_5 na rota sol-gel mostrou que as propriedades estruturais e luminescentes dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ obtidos são similares às aquelas obtidas com o precursor alcóxido. A amostra com proporção em mol 70Si:30Nb, codopada com íons Er^{3+} e Yb^{3+} e tratada a 700 °C mostrou resultados muito interessantes. Foi obtida uma densificação do material sem cristalização do Nb_2O_5 , o que é um excelente resultado em relação à minimização de perdas de sinal transmitido por espalhamento de luz. Além disso, a microfabricação dos canais nos guias de onda planares foi bem sucedida, mostrando um grande potencial de aplicação destes materiais como dispositivos EDWAs.

---

6 Referências Bibliográficas

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.

ALQUIER, C.; VANDENBORRE, M. T.; HENRY, M. Synthesis of niobium pentoxide gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 79, n. 3, p. 383-395, 1986.

AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. 207 Tese de doutorado. Departamento de Química - FFCLRP - USP.

AQUINO, F. T. et al. Near infrared emission and multicolor tunability of enhanced upconversion emission from Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped Nb_2O_5 nanocrystals embedded in silica-based nanocomposite and planar waveguides for photonics. **Journal of Luminescence**, v. 170, Part 2, p. 431-443, 2016.

AQUINO, F. T. et al. Broadband NIR emission in novel sol-gel Er^{3+} -doped SiO_2 - Nb_2O_5 glass ceramic planar waveguides for photonic applications. **Optical Materials**, v. 35, n. 3, p. 387-396, 2013.

AQUINO, F. T. et al. Unusual broadening of the NIR luminescence of Er^{3+} -doped Nb_2O_5 nanocrystals embedded in silica host: Preparation and their structural and spectroscopic study for photonics applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 751-760, 2014.

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.

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

BIH, L. et al. Raman Spectroscopy, X-Ray, SEM, and DTA Analysis of Alkali-Phosphate Glasses Containing WO_3 and Nb_2O_5 . **Journal of Spectroscopy**, v. 2013, p. 10, 2013.

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.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457-1466, 2003.

BRITES, C. D. S. et al. A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale. **Advanced Materials**, v. 22, n. 40, p. 4499-4504, 2010.

BRITES, C. D. S. et al. Thermometry at the nanoscale using lanthanide-containing organic-inorganic hybrid materials. **Journal of Luminescence**, v. 133, n. 0, p. 230-232, 2013.

CAIXETA, F. J. et al. Broad and intense NIR luminescence from rare earth doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass and glass ceramic prepared by a new sol gel route. **Journal of Luminescence**, v. 171, p. 63-71, 2016.

CARLOS, L. D. et al. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509-534, 2009.

CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443-3457, 1989.

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

DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000.

DE SOUSA FILHO, P. C. **Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo**. 2013. 260 Tese de Doutorado. Departamento de Química - FFCLRP - USP.

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

DIEKE, G. H. **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals**. New York, NY: Interscience Publishers, 1990. 414 p.

DRAGIC, P. D. et al. Feasibility study of Yb:YAG-derived silicate fibers with large Yb content as gain media. **Optical Materials**, v. 34, n. 8, p. 1294-1298, 2012.

FERRARI, J. L. **Materiais a base de SiO₂-Ta₂O₅ dopados com íons terra-rara com potencial aplicação em fotônica**. 2010. 236 Tese de Doutorado. Departamento de Química - FFCLRP - USP.

FERRARI, J. L. et al. Color tunability of intense upconversion emission from Er³⁺-Yb³⁺ co-doped SiO₂-Ta₂O₅ 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 Er³⁺-doped SiO₂-Ta₂O₅ nanocomposite films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 4, p. 1319-1324, 2010.

FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y. Synthesis and characterization of SiO₂-Nb₂O₅ systems prepared by the sol-gel method: structural stability studies. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2552-2558, 2002.

FRANCISCO, M. S. P.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Local order structure and surface acidity properties of a Nb₂O₅/SiO₂ mixed oxide prepared by the sol-gel processing method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 7, p. 2432-2439, 2004.

GONÇALVES, R. R. **Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos Oxocarbonos e Íons Lantanídios (III)**. 1996. 207 Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

GONÇALVES, R. R. **Preparação e Caracterização de Filmes Óxidos contendo componentes opticamente ativos**. 2001. 303 Tese de Doutorado. Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

GONÇALVES, R. R. et al. Erbium-activated HfO₂-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.

GONÇALVES, 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. Rare Earth Doped SnO₂ Nanoscaled Powders and Coatings: Enhanced Photoluminescence in Water and Waveguiding Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 3, p. 2433-2439, 2011.

GONÇALVES, R. R. **Materiais Fotônicos micro e nanoestruturados: Preparação, Propriedades e Aplicações**. 2015. 278 Tese de Livre-docência. Departamento de Química - FFCLRP - USP.

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 spectral-microstructure overview. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, n. 2-3, p. 309-319, 2003.

JANICKI, V. et al. Optical and structural properties of Nb₂O₅-SiO₂ mixtures in thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, 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.

KATO, K. Structure refinement of H-Nb₂O₅. **Acta Crystallographica Section B**, v. 32, n. 3, p. 764-767, 1976.

KATO, K.; TAMURA, S. Die Kristallstruktur von T-Nb₂O₅. **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.

LE PERSON, J. et al. Optical properties of Yb³⁺ ions in halogeno-sulphide glasses. **Optical Materials**, v. 27, n. 11, p. 1748-1753, 2005.

LEAL, J. J. et al. Spectroscopic properties of tellurite glasses co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺. **Journal of Luminescence**, v. 162, n. 0, p. 72-80, 2015.

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

MAHESHVARAN, K. et al. Investigations on luminescence behavior of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped boro-tellurite glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1079, n. 0, p. 130-138, 2015.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.

MANIFACIER, J. C. et al. A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 9, p. 1002-1004, 1976.

MASON, S. F.; PEACOCK, R. D.; STEWART, B. Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions. **Chemical Physics Letters**, v. 29, n. 2, p. 149-153, 1974.

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.

MOREIRA, M. F. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA LASER DE CRISTAL LÍQUIDO COLESTÉRICO ACOPLADO À FIBRA ÓPTICA**. 2004. 140 Tese de Doutorado. Departamento de Física - PUC-Rio.

MUSCELLI, W. C. et al. Near Infrared Emission at 1000 nm from Nanostructured Pr³⁺/Yb³⁺ Co-doped SiO₂-Nb₂O₅ for Solar Cell Application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, p. 2525, 2015.

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

OREL, B. et al. In situ UV-Vis and ex situ IR spectroelectrochemical investigations of amorphous and crystalline electrochromic Nb₂O₅ films in charged/discharged states. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 2, n. 4, p. 221-236, 1998.

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. **Applied Optics**, v. 16, n. 3, p. 729-732, 1977.

PEREIRA, R. R. **Estudos estruturais e espectroscópicos de filmes e pós nanoestruturados a base de Nb₂O₅ dopados com Eu³⁺, Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺**. 2012. 115 Dissertação de Mestrado. Departamento de Química - FFCLRP - USP.

PEREIRA, R. R. et al. Nanostructured rare earth doped Nb₂O₅: Structural, optical properties and their correlation with photonic applications. **Journal of Luminescence**, v. 170, Part 2, p. 707-717, 2016.

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.

PRAKASH, G. V.; BABU, S. S.; REDDY, A. A. 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.

RANI, S. et al. Influence of Nb₂O₅ on the optical band gap and electrical conductivity of Nb₂O₅·BaO·B₂O₃. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 2, n. 1, p. 012041, 2009.

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.

REISFIELD, R.; JØRGENSEN, C. K., in: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth**, ed. K. A. Gscheidner and L. Eyring, North Holland, Amsterdam, 1984.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**, v. 58, n. 21, p. 2658-2663, 2004.

SAGLAMYUREK, E. et al. Quantum storage of entangled telecom-wavelength photons in an erbium-doped optical fibre. **Nature Photonics**, v. 9, n. 2, p. 83-87, 2015.

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.

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.

SCHMITT, M.; AEGERTER, M. A. Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 13-14, p. 2105-2111, 2001.

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.

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.

SOGA, K. et al. NIR Bioimaging: Development of Liposome-Encapsulated, Rare-Earth-Doped Y₂O₃ Nanoparticles as Fluorescent Probes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 18, p. 2673-2677, 2010.

TADROS, T. F. **Dispersion of Powders in Liquids and Stabilization of Suspensions**. Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2012. 271 p.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

TERAO, N. Structure des Oxydes de Niobium: Transformation de Structure du Nb₂O₅- γ en Nb₂O₅- α et la Formation du NbO₂. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 4, n. 1, p. 8, 1965.

WEI, Z. et al. Cysteine modified rare-earth up-converting nanoparticles for *in vitro* and *in vivo* bioimaging. **Biomaterials**, v. 35, n. 1, p. 387-392, 2014.

WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 1542-1548, 2002.

YANG, Y. et al. Down-shifting spectroscopic properties of Yb³⁺ doped BaGd₂ZnO₅ phosphors. **Optical Materials**, v. 42, p. 319-324, 2015.

ZAMPEDRI, L. et al. Sol-gel-derived Er-activated SiO₂-HfO₂ planar waveguides for 1.5 μm application. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345-346, p. 580-584, 2004.

ZHONG, M. et al. Optically addressable nuclear spins in a solid with a six-hour coherence time. **Nature**, v. 517, n. 7533, p. 177-180, 2015.

ZHOU, L. et al. Single-band upconversion nanoprobe for multiplexed simultaneous in situ molecular mapping of cancer biomarkers. **Nature Communications**, v. 6, p. 1-12, 2015.

ZMOJDA, J. et al. Investigation of upconversion luminescence in antimony-germanate double-clad two cores optical fiber co-doped with Yb³⁺/Tm³⁺ and Yb³⁺/Ho³⁺ ions. **Journal of Luminescence**, v. 170, Part 3, p. 795-800, 2016.