



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

**“Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais
vitrocerâmicos à base de $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Er^{3+}
luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo”**

Karmel de Oliveira Lima

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

2012



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

**“Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais
vitrocerâmicos à base de $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Er^{3+}
luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo”**

Karmel de Oliveira Lima

Orientadora: Prof.^a Dr.^a 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

2012

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho corrigido, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte. A versão original desta dissertação de mestrado se encontra disponível na Biblioteca Central do Câmpus de Ribeirão Preto – USP.

FICHA CATALOGRÁFICA

Lima, Karmel, de Oliveira

Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais vitrocerâmicos à base de $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Er^{3+} luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo. Ribeirão Preto, 2012.

149p.: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. Conversão ascendente. 2. Lantanídeos. 3. Espectroscopia.

DADOS CURRICULARES

KARMEL DE OLIVEIRA LIMA

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Data de Nascimento: **01/07/1986**

1.2. Nacionalidade: **Brasileira**

1.3. Naturalidade: **Franca, São Paulo.**

1.4. Estado Civil: **Solteira**

1.5. Filiação:

1.5.1. Pai: **Einar Pires de Lima**

1.5.2. Mãe: **Marcia Tereza de Oliveira Lima**

1.6. Profissão: **Química**

1.7. Documento de Identidade: **43.529.986-4**

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciatura em Química, concluído em Janeiro de 2010 no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – FFCLRP.

3. EXPERIÊNCIA INTERNACIONAL

Participação na 5ª Escuela de Síntesis de Materiales: Sol-Gel, realizada na Universidad de Buenos Aires, em 2011.

4. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

4.1. Gouveia-Neto, A. S.; Bueno, L. A.; Costa, E. B.; Silva, E. A., Ferrari, J. L.; Lima, K. O.; Gonçalves, R. R. *Generation of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders.* Journal of Applied Physics 2010, 107,103539.

-
- 4.2.** Gouveia-Neto, A. S.; Bueno, L. A.; Costa, E. B.; Silva, E. A., Ferrari, J. L.; Lima, K. O.; Gonçalves, R. R. *Generation of wide color gamut visible light in NIR-excited thulium-holmium-ytterbium codoped tantalum oxide nanopowders.* Proceedings of SPIE 2010, 7598, 759-806.
- 4.3.** Ferrari, J. L.; Lima, K. O.; Maia, L. J. Q.; Gonçalves, R. R. *Sol gel preparation of near-infrared broadband emitting Er^{3+} -doped $SiO_2-Ta_2O_5$ nanocomposite films.* Thin Solid Films 2010, 519, 1319-1324.
- 4.4.** Ferrari, J. L.; Lima, K. O.; Maia, L. J. Q.; Ribeiro, S. J. L.; Gomes, A. S. L.; Gonçalves, R. R. *Broadband NIR Emission in Sol-Gel Er^{3+} -activated $SiO_2-Ta_2O_5$ glass ceramic planar and channel waveguides for optical application.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2011, 11, 2540-2544.
- 4.5.** Ferrari, J. L.; Lima, K. O.; Maia, L. J. Q.; Ribeiro, S. J. L.; Gonçalves, R. R. *Structural and Spectroscopic Properties of Luminescent Er^{3+} -doped $SiO_2-Ta_2O_5$ Nanocomposites.* Journal of the American Ceramic Society 2011, 94, 1230-1237.
- 4.6.** Ferrari, J. L.; Lima, K. O.; Pecoraro, E.; Sá Ferreira, R. A.; Carlos, L. D.; Gonçalves, R. R. *Color tenability of intense upconversion emission from Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped $SiO_2-Ta_2O_5$ glass ceramic planar waveguides.* Journal of Materials Chemistry 2012, 22, 9901-9908.

Epígrafe

*“Se os teus sonhos estiverem nas nuvens,
não te preocupes, pois estão no lugar certo;
agora começa construir os alicerces”*

(Autor desconhecido)

Dedicatória

*Aos meus pais e à minha irmã,
que são as maiores riquezas
que tenho nesta existência.*

Agradecimentos

À Deus, pela força e paz nesta trajetória.

À minha família, em especial aos meus pais, Einar e Márcia, pelo amor e pela incessante dedicação, além da presença e apoio em todas as minhas decisões.

À minha irmã Isabella pelo amor, companheirismo e pela paciência comigo ao longo destes anos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves, pela oportunidade concedida, pelos ensinamentos, apoio, paciência e crença no meu potencial ao longo da minha graduação e mestrado. Sou eternamente grata pela consideração e pelo grande crescimento profissional e pessoal proporcionado durante este período.

Ao amigo e professor Dr. Jefferson Luis Ferrari, pela amizade, apoio, ajuda e ensinamentos ao longo desta trajetória, sua participação na minha vida acadêmica foi fundamental para a consolidação deste trabalho.

Aos Professores Dr. Fábio Furlan Ferreira, Dr. Sidney Jose Lima Ribeiro, Dr. Lauro June Queiroz Maia, pela colaboração e grandes contribuições neste trabalho.

Aos professores Dr. Fábio Furlan Ferreira e Dr. José Maurício Caiut pela rica contribuição durante o exame de qualificação.

Aos professores Dr. Elia Tfouni e Dr. Fritz Cavalcante Huguenin pela contribuição e disponibilização de equipamentos dos seus respectivos laboratórios.

Aos técnicos Mércia, Ivana e Lourivaldo e funcionários Lâmia, André e Bel, pela ajuda e colaboração durante esta trajetória.

Aos amigos Daniela, Felipe, Rafael, Drielly, Ana Paula, Amanda, Henrique, Wellington, João Ricardo, Sylvania, José Carlos, Thiago, Wesley pela força, amizade, ajuda, confiança, histórias e parceria durante este período.

Aos amigos Anelise, Juliana, Bruno, Camila, Roberta, César, Daiane, Diego pelos ótimos momentos e pela linda amizade construída que eu tenho certeza que perdurará por todas as nossas vidas.

Às agências FAPESP, CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro e bolsa concedida.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho, muito obrigada!

Sumário

INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Apresentação.....	1
1.2 Ta ₂ O ₅	6
1.2.1 Atribuição teórica de modos normais de vibração do Ta ₂ O ₅	9
1.3 Íons lantanídeos ou terras raras.....	18
1.3.1 Íon Eu ³⁺	19
1.3.2 O íon Er ³⁺	20
1.4 Conversão ascendente de energia (upconversion).....	22
1.5 Metodologia Sol-Gel e técnica de dip-coating.....	26
1.6 Guias de luz.....	28
OBJETIVOS.....	29
PARTE EXPERIMENTAL.....	30
CARACTERIZAÇÃO.....	32
1.1 Difratomia de raios X (DRX).....	32
1.2 Reflectância difusa.....	32
1.3 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman.....	32
1.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	33
1.5 Espectroscopia de fotoluminescência.....	33
1.6 Perfilometria.....	34
1.7 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	34
1.8 Técnica m-line ou acoplamento por prisma.....	34
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
Pós.....	35
Difratomia de raios X (DRX).....	35
Reflectância difusa.....	43

Espectroscopia de espalhamento Raman.....	47
Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	52
Espectroscopia de fotoluminescência de óxido de tântalo e nanocompósitos dopados com íons Eu^{3+}	54
Espectroscopia de fotoluminescência na região do infravermelho para nanocompósitos dopados com íons Er^{3+}	66
Tempo de vida de estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ de nanocompósitos e Ta_2O_5 dopados com íons Er^{3+}	68
Espectroscopia de fotoluminescência na região do visível para nanocompósitos dopados com íons Er^{3+} (conversão ascendente)	77
Filmes.....	92
Acoplamento m-line.....	92
Perfilometria	105
Microscopia de força atômica (AFM).....	108
Difração de raios X (DRX).....	116
Espectroscopia de Fotoluminescência.....	117
CONCLUSÕES	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121

Resumo

Neste trabalho foram realizadas preparação e caracterizações estrutural e espectroscópica de materiais à base de óxidos nanoestruturados de Ta₂O₅ dispersos em matrizes amorfas de SiO₂, dopados com íons Er³⁺ e Eu³⁺. Os materiais foram sintetizados através da metodologia sol-gel e caracterizados com o intuito tanto de estudar a estrutura e a distribuição de íons lantanídeos nestes compósitos, quanto de otimizar suas propriedades ópticas. Foram utilizadas técnicas de espectroscopias vibracional de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman, difratometria de raios X, espectroscopia de fotoluminescência, reflectância difusa, perfilometria, acoplamento por prisma e microscopia de força atômica para caracterizar tais sistemas na forma de pós e filmes. As variações na razão entre Si-Ta e na concentração de íons lantanídeos, promoveram alterações nos parâmetros estruturais do Ta₂O₅, mostrando que tais íons lantanídeos são incorporados preferencialmente na matriz de Ta₂O₅. Foi verificado que estes materiais nanocompósitos possuem tanto emissão em 1550 nm, quanto processos de conversão ascendente de energia com excitação em 980 nm, apresentando emissões nas regiões verde e vermelha. A investigação dos processos de emissão no infravermelho próximo e de transferência de energia – como migração e conversão ascendente de energia – foi realizada em função da variação de íons Er³⁺ nos sistemas, de temperaturas de tratamentos térmicos e de potências de excitação. Todos os materiais apresentaram largas e intensas emissões na região de 1550 nm e tempos de vida entre 6,9 a 0,5 ms, além de concentrações de supressão de 1 % em mol de íons Er³⁺ para materiais na forma de pós e 0,81% em mol de íons Er³⁺ para os filmes. Foi observado que as emissões na região do visível apresentam processos de absorção do estado excitado (ESA) e de transferência de energia (ETU), envolvendo cerca de 2 e 1,7 fótons para as emissões em 550 e 670 nm, respectivamente. Os filmes apresentaram nanocristais de Ta₂O₅ dispersos em uma matriz amorfa de sílica, perfis homogêneos para todas as amostras, além de superfícies livres de trincas e rugosidades médias da ordem de 1 nm, que demonstram elevado potencial para aplicações como guias de luz. Os materiais estudados apresentam potenciais aplicações como amplificadores ópticos, lasers e conversores de energia no infravermelho-visível.

Abstract

This work reports on the preparation and structural and spectroscopic characterization of Er^{3+} ion and Eu^{3+} -doped nanostructured Ta_2O_5 -based oxides materials dispersed in a SiO_2 amorphous matrix. The materials were synthesized by the sol-gel method and characterized in order to study the structure and distribution of these lanthanides composite as well as to optimize its optical properties. The techniques used to characterize such systems, in the form of powders and films, were the vibrational infrared absorption spectroscopy and Raman scattering, X-ray diffraction, photoluminescence spectroscopy, diffuse reflectance, profilometry, prism coupling and atomic force microscopy. Variations in the Si-Ta ratio and the lanthanide ions concentration promoted changes in the Ta_2O_5 structural parameters, showing these lanthanide ions are preferentially incorporated in the Ta_2O_5 matrix of. It was found that these nanocomposite materials have emission in 1550 nm as well as green and red range upconversion energy processes with 980 nm excitation. The investigation of emission and energy transfer processes in the near infrared range - such as energy migration and upconversion - was carried out according the variation of Er^{3+} ions, annealing temperatures and excitation powers in the studied systems. All materials shown intense and wide emissions in the 1550 nm range, lifetimes of 6.9 to 0.5 ms and quenching concentrations of 1 mol% of Er^{3+} ions for materials in the powder form and 0.81 mol% of Er^{3+} ions for the films. It were observed excited state absorption (ESA) and energy transfer (ETU) processes, involving about 2 and 1.7 photons in the visible range emission at 550 and 670 nm, respectively. The films shown Ta_2O_5 nanocrystals dispersed in an amorphous SiO_2 matrix with similar profiles for all samples, with crack-free surfaces and average roughness of about 1 nm, showing a high potential for applications such as waveguides. Therefore, the studied materials have potential applications as optical amplifiers, lasers and infrared-visible energy converters.

Índice de Figuras

Figura 1. Curva de atenuação de uma fibra de sílica em função do comprimento de onda.....	3
Figura 2. Difratoograma de raios-X para nanocompósitos à base de 70Si-30Ta tratados termicamente à 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.	7
Figura 3. Estrutura da fase ortorrômbica L-Ta ₂ O ₅	8
Figura 4. Bipirâmide pentagonal e octaedro, respectivamente, presentes na fase ortorrômbica L-Ta ₂ O ₅	9
Figura 5. Tabela de caracteres do grupo pontual D _{5h}	10
Figura 6. Tabela de caracteres do grupo pontual O _h	13
Figura 7. Grupos de simetria para seis sistemas cristalinos.	15
Figura 8. Tabela de correlação partindo do grupo pontual O _h	16
Figura 9. Tabela de correlação partindo do grupo pontual O _h	16
Figura 10. Espectro por espalhamento Raman do L-Ta ₂ O ₅	17
Figura 11. Diagrama de níveis energéticos do íon Eu ³⁺	20
Figura 12. Níveis de energia do íon Er ³⁺ livre (esquerda) e os componentes Stark originados da quebra da degenerescência quando o íon encontra-se em determinada matriz (direita)	21
Figura 13. Uma ilustração do processo de amplificação no sistema laser de três níveis do íon Er ³⁺	22
Figura 14. Esquema do processo de conversão ascendente para sistema triplamente dopado com emissão no azul, verde e vermelho simultaneamente.	24
Figura 15. Processos de conversão ascendente do íon Er ³⁺ envolvendo dois fótons (ESA) e dois íons (ETU).....	25
Figura 16. Diagrama de níveis eletrônicos do íon Er ³⁺ com possíveis mecanismos de emissão deste íon.....	25
Figura 17. Reações envolvidas no processo Sol-Gel.	27
Figura 18. Representação do processo de deposição de filmes pela técnica dip-coating.	28
Figura 19. Propagação da luz no interior de um guia de onda planar.....	29
Figura 20. Fluxograma da rota de síntese de sós e obtenção de nanocompósitos e filmes.....	31

Figura 21. Difratomogramas de raios X das amostras à base de 60Si-40Ta pura e dopada com 1% em mol de íons Er^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas, com difratograma do Ta_2O_5 P2mm disponibilizado pelo banco de dados ICSD.....	35
Figura 22. Difratomogramas de raios X das amostras de Ta_2O_5 comercial puro e dopado com 1% em mol de íons Er^{3+} , além do difratograma do Ta_2O_5 P2mm disponibilizado pelo banco de dados ICSD.....	36
Figura 23. Difratomogramas de raios X do Ta_2O_5 ortorrômbico e de vitrocerâmicas à base de 70Si-30Ta dopadas com 1, 2 e 4 % em mol de íons Er^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas.	37
Figura 24. Difratomogramas de raios X de vitrocerâmicas à base de 70Si-30Ta e 60Si-40Ta dopadas com 1 % em mol de íons Er^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas.	38
Figura 25. Difratomogramas de raios X dos nanocompósitos de Ta_2O_5 puro, 70Si-30Ta dopados com 0,3; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 1100°C durante 8 horas.	39
Figura 26. Ampliação dos difratogramas de raios X dos nanocompósitos de Ta_2O_5 puro, 70Si-30Ta dopados com 0,3; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} - tratados a 1100°C durante 8 horas – referente à difração do plano (001) do óxido de tântalo.	40
Figura 27. Representação tridimensional dos nanocristais de L- Ta_2O_5 obtidos neste trabalho, a partir da metodologia sol-gel.	43
Figura 28. Espectros de reflectância difusa de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,03; 0,3; 1 e 4% em mols de íons Er^{3+} (a), região ampliada - dos espectros da <i>Figura 28(a)</i> – relativa a absorção do Ta_2O_5 (b).	44
Figura 29. Gráficos dos valores de <i>band-gap</i> , dos materiais à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,3; 1 e 4% em mols de íons Er^{3+} , tratados termicamente a 1100°C durante 8 horas, obtidos experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva K/S em função da energia, para o valor da ordenada igual a zero.	46
Figura 30. Espectros de espalhamento Raman das amostras com a razão 70Si-30Ta dopadas com 0,01% em mol de íons Er^{3+} tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas, além da amostra de Ta_2O_5 puro.	48
Figura 31. Espectros de espalhamento Raman das amostras com a razão molar entre Si-Ta de 90-10 (a), 80-20 (b), 70-30 (c), 60-40(d) e 50-50 (e) dopadas com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas, além de amostras de Ta_2O_5 puro e dopado com 0,3% em mol de íons Eu^{3+}	50
Figura 32. Espectros de espalhamento Raman das amostras com as razões molares entre Si-Ta de 90-10, 70-30 e 50-50 dopadas com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas.....	51

Figura 33. Espectros de espalhamento Raman normalizados das amostras com as razões molares entre Si-Ta de 90-10, 70-30 e 50-50 dopadas com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas.	51
Figura 34. Espectros vibracionais de absorção na região do IV de sistemas à base de 70Si-30Ta dopados com 0,3; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} tratados a 1100°C durante 8 horas. ...	52
Figura 35. Espectros vibracionais de absorção na região do IV, ampliados na região entre 1400 e 200 cm^{-1} , de sistemas à base de 70Si-30Ta dopados com 0,3; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 1100°C durante 8 horas.....	53
Figura 36. (A) Espectro de excitação fixando emissão em 612 nm, (B) Espectro de emissão fixando excitação em 320 nm, (C) Espectro de emissão fixando excitação em 394 nm (D) Espectro de emissão fixando excitação em 462 nm, (E) Curva de decaimento de emissão fixando excitação em 320 nm e emissão em 612 nm, (F) Curva de decaimento de emissão fixando excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, do íon Eu^{3+} dos nanocompósitos à base de 70Si-30Ta, tratados termicamente a 900°C durante 8h.....	55
Figura 37. (A) Espectro de excitação fixando emissão em 612 nm, (B) Espectro de emissão fixando excitação em 318 nm, (C) Espectro de emissão fixando excitação em 394 nm, (D) Espectro de emissão fixando excitação em 463 nm, (E) Curva de decaimento de emissão fixando excitação em 318 nm e emissão em 612 nm, (F) Curva de decaimento de emissão fixando excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, do íon Eu^{3+} dos nanocompósitos à base de 70Si-30Ta, tratados termicamente a 1100°C durante 8h.....	56
Figura 38. Espectros de emissão de $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$, com razão entre Eu:Gd de 1:9, tratado termicamente a 1100°C durante 2h, excitados com 324(A), 394 (B) e 467(C) nm.....	59
Figura 39. Espectros de emissão de nanocompósitos à base de 50Si-50Ta dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} , tratados termicamente a 1100°C durante 8h, excitados em 318, 394 e 467 nm.....	60
Figura 40. Estrutura de $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$ apresentada por Cavalli <i>et al.</i> (2009).	61
Figura 41. Estrutura de $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$ apresentada por Honma <i>et al.</i> (1998).	62
Figura 42. Espectros de emissão resolvidos no tempo, com excitação em 394 nm (A); Curva de decaimento de emissão de estado excitado do íon Eu^{3+} na matriz de Ta_2O_5 ortorrômbico fixando-se excitação em 394 nm e emissão em 612 nm (B).....	64
Figura 43. Espectros de emissão na região do infravermelho de materiais à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} tratados a 1100°C durante 8 horas, utilizando laser de 980 nm e potência de excitação de 100 mW.....	66
Figura 44. Curvas de decaimento do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos materiais à base de 70Si-30Ta, dopados com 0,3% (a) e 4% (b) em mols de íons Er^{3+} , tratados a 900°C durante 8 horas.....	68

Figura 45. Curvas de decaimento do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos materiais à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 900 °C durante 8 horas.....	69
Figura 46. Curvas de decaimento do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos materiais à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 1000 °C durante 8 horas.....	70
Figura 47. Curvas de decaimento do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos materiais à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} , tratados à 1100 °C durante 8 horas.....	70
Figura 48. Curvas de decaimento do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos materiais à base de Ta_2O_5 dopado com 1% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.....	73
Figura 49. Tempo de vida do estado metaestável ${}^4I_{13/2}$ de amostras à base de 70Si-30Ta tratadas a 900°C, durante 8 horas, dopadas com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+}	75
Figura 50. Tempo de vida do estado metaestável ${}^4I_{13/2}$ de amostras à base de 70Si-30Ta tratadas a 1000°C, durante 8 horas, dopadas com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+}	75
Figura 51. Tempo de vida do estado metaestável ${}^4I_{13/2}$ de amostras à base de 70Si-30Ta tratadas a 1100°C, durante 8 horas, dopadas com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+}	76
Figura 52. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,03 até 4% em mol de íons Er^{3+} tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c), durante 8 horas; com potência de excitação, em 980 nm, de 2000 mW.....	78
Figura 53. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,03% em mol de íons Er^{3+} tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.....	80
Figura 54. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,1% em mol de íons Er^{3+} tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.....	81
Figura 55. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,3% em mol de íons Er^{3+} tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.....	82
Figura 56. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,5% em mol de íons Er^{3+} tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.....	83

Figura 57. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 1% em mol de íons Er^{3+} tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.	84
Figura 58. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 2% em mol de íons Er^{3+} tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.	85
Figura 59. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 4% em mol de íons Er^{3+} tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c), durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.	86
Figura 60. Curvas de valores de intensidades máximas de emissão em 550 e 670 nm em função de diferentes potências de excitação em 980 nm, para nanocompósitos dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+}	88
Figura 61. Gráficos de log da intensidade máxima das emissões verde e vermelha, em função do log das potências entre 500 e 2000 mW, para nanocompósitos à base de 70Si-30Ta dopados com 0,1 % em mols de íons Er^{3+} , tratados a 900°C durante 8 horas.	90
Figura 62. Gráficos de log da intensidade máxima das emissões verde e vermelha, em função do log das potências entre 500 e 2000 mW, para nanocompósitos 70Si-30Ta dopados com 1 % em mols de íons Er^{3+} , tratados a 900°C durante 8 horas.	90
Figura 63. Variação no índice de refração em função do tratamento térmico dos filmes à base de 70Si-30Ta, dopados com 0,5 (A) e 4% em mol de íons Er^{3+} (B), depositados sobre a superfície de SiO_2 -Si, tratados termicamente em diferentes tempos.	93
Figura 64. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme não densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+} , depositado sobre o substrato de SiO_2 – Si.	97
Figura 65. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme – densificado a 900°C – à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+} , depositado sobre o substrato de SiO_2 – Si.	97
Figura 66. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme não densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er^{3+} , depositado sobre o substrato de SiO_2 – Si.	98
Figura 67. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme – densificado a 900°C – à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er^{3+} , depositado sobre o substrato de SiO_2 – Si.	98

Figura 68. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme não densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er ³⁺ , depositado sobre o substrato de SiO ₂ – Si.	99
Figura 69. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme – densificado a 900°C – à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er ³⁺ , depositado sobre o substrato de SiO ₂ – Si.....	99
Figura 70. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme não densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 4% em mol de íons Er ³⁺ , depositado sobre o substrato de SiO ₂ – Si.	100
Figura 71. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme – densificado a 900°C – à base de 70Si-30Ta dopado com 4% em mol de íons Er ³⁺ , depositado sobre o substrato de SiO ₂ – Si.....	100
Figura 72. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TE para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er ³⁺ , antes e após a densificação.	101
Figura 73. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TM para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er ³⁺ , antes e após a densificação.	102
Figura 74. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TE para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er ³⁺ , antes e após a densificação.	102
Figura 75. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TM para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er ³⁺ , antes e após a densificação.	103
Figura 76. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TE para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er ³⁺ , antes e após a densificação.	103
Figura 77. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TM para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er ³⁺ , antes e após a densificação.	104
Figura 78. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TE para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 4% em mol de íons Er ³⁺ , antes e após a densificação.	104

Figura 79. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TM para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 4% em mol de íons Er^{3+} , antes e após a densificação.	105
Figura 80. Perfil de espessura de filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+}	106
Figura 81. Perfil de espessura de filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,5% em mol de íons Er^{3+}	106
Figura 82. Perfil de espessura de filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er^{3+}	107
Figura 83. Imagens de AFM do filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+}	110
Figura 84. Imagens de AFM do filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 1 % em mol de íons Er^{3+}	112
Figura 85. Imagem 2D gerada a partir do modo dinâmico do filme densificado à base de 70Si-30Ta, dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+}	114
Figura 86. Imagem de microscopia de força atômica do filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+}	115
Figura 87. Difratomogramas de filmes densificados à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+}	116
Figura 88. Difratomogramas normalizados do filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er^{3+} e do pó de L-Ta ₂ O ₅ puro.	117
Figura 89. Tempos de vida de decaimento do estado excitado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos guias de onda à base de 70Si-30Ta dopados com 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+}	118
Figura 90. Tempo de vida do estado metaestável $^4I_{13/2}$ de guias de onda à base de 70Si-30Ta dopados com 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+}	119

Lista de Abreviaturas

η : índice de refração

μm : micrômetro

AFM: Atomic Force Microscopy

APTE: Addition de Photon par Transferts d'Énergie

CVD: Chemical Vapor Deposition

DRX: Difractometria de Raios-X

EDFA: Erbium Doped Fiber Amplifier

EDWA: Erbium Doped Waveguide Amplifier

ESA: Energy State Absorption

ETU: Energy Transfer Upconversion

eV: elétronvolts

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

GSA: Ground State Absorption

ICSD: Inorganic Crystal Structure Database

LAN: Local Area Network

MAN: Metropolitan Area Network

min: minuto

mm: milímetro

ms: milisegundo

s: segundo

T: Temperatura

TE: Transversal Elétrico

TM: Transversal Magnético

TPA: Two photon absorption

TR: Terra Rara

INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

A expansão de redes de telecomunicações e dos mercados de Internet tem promovido o desenvolvimento de novos tipos de materiais e dispositivos que atendam as necessidades de conexões envolvendo sistemas ópticos à base de fibras ópticas, com intuito de solucionar os diversos problemas que surgem, devido ao grande volume de informações que necessitam ser transmitidas atualmente (SALEH e TEICH, 1991).

A fotônica tem introduzido as fibras ópticas dentro de redes de telecomunicações e iniciado uma rápida evolução de tecnologias de telecomunicações, devido a sua elevada qualidade em transmissões médias. A utilização de fibras ópticas proporciona grandes vantagens quanto à velocidade no transporte do sinal, baixa perda por propagação (aproximadamente 0,154 dB/km em $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) (OKAMOTO, 2005), tamanho reduzido de componentes, banda passante larga ($\sim 10^{15}$ Hz), insensibilidade a perturbações eletromagnéticas, além da possibilidade de propagação simultânea de vários feixes de comprimentos de onda diferentes (GONÇALVES, 2001). No entanto, a utilização destes dispositivos, seja para o transporte de sinal a longa distância como para a Rede Local (LAN) e Rede Metropolitana (MAN) resulta em uma atenuação e dispersão dos sinais. Mesmo que a atenuação seja mínima, como no caso das fibras de sílica atuais, é necessária a utilização de amplificadores ópticos para regeneração do sinal transportado.

Quando um sinal óptico é transmitido pelas fibras ópticas, processos de atenuação sempre ocorrem para certas extensões, sendo necessária a amplificação do sinal depois de certas distâncias percorridas. Em muitos dos casos, essa amplificação é feita através da utilização de amplificadores eletrônicos que se baseiam na conversão de sinais ópticos em sinais elétricos, que são amplificados em um amplificador eletrônico, e então sinais elétricos são convertidos de volta a sinais ópticos. Isto implica que a largura de banda e a razão de bits de redes de telecomunicações sejam limitadas por componentes eletrônicos. Para aumentar a capacidade das redes de telecomunicações e para melhorar o desempenho do sistema como um todo, fibras amplificadoras dopadas com íons Er^{3+} (EDFA) são desenvolvidas para

amplificar sinais ópticos diretamente na faixa do comprimento de onda em 1550 nm, onde está localizada a principal janela de telecomunicações atualmente (YAN, 1997).

Paralelamente ao desenvolvimento de EDFAs, guias de onda planares dopados com íons Er^{3+} estão sendo amplamente pesquisados, visando a aplicação em circuitos de óptica integrada, especialmente para Rede Local (LAN). Enquanto EDFAs usualmente apresentam um comprimento de mais de 10 metros, dispositivos guias de onda planares apresentam pequena dimensão com cerca de poucos centímetros. Devido ao tamanho reduzido, os guias de onda planares amplificadores dopados com íons Er^{3+} (EDWAs) apresentam baixo custo, e o mais importante, apresentam uma promissora integração de funções ativas e passivas sobre um mesmo substrato. EDWAs apresentam potenciais aplicações em telecomunicações ópticas e em sistemas com processamento de sinais como dispositivos ópticos.

Dentre os materiais com potencial aproveitamento como dispositivos ópticos em telecomunicações, podem ser citados as vitrocerâmicas e os vidros dopados com íons lantanídeos, que apresentam propriedades ópticas, químicas e mecânicas adequadas para aplicação em fotônica como fibras ópticas que amplificam e regeneram o sinal na banda C da terceira janela de telecomunicações (BARBOSA *et al.*, 2008). Íons Er^{3+} têm sido amplamente utilizados em materiais fotônicos como dispositivos que visam tanto uma melhoria na qualidade do sinal; quanto uma pré-amplificação do mesmo, na entrada de detectores ópticos. Este lantanídeo é empregado pelo fato da emissão do seu nível ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ coincidir exatamente com a região na qual a *terceira janela de telecomunicações* está localizada. Tal janela é a mais utilizada atualmente neste campo de telecomunicações, sendo a mesma subdividida entre as bandas S+ (1450-1480 nm), banda S (1480-1530 nm), banda C (1530-1570 nm), banda L (1570-1610 nm), e banda L+ (1610-1650 nm). A Figura 1 apresenta a curva de atenuação de uma fibra de sílica e, a partir desta figura, é possível notar que as fibras à base de sílica apresentam menor perda por atenuação exatamente nesta região onde a banda C (1530-1570 nm) da terceira janela de telecomunicações está localizada, além de a mesma ser uma das regiões de emissão de íons Er^{3+} .

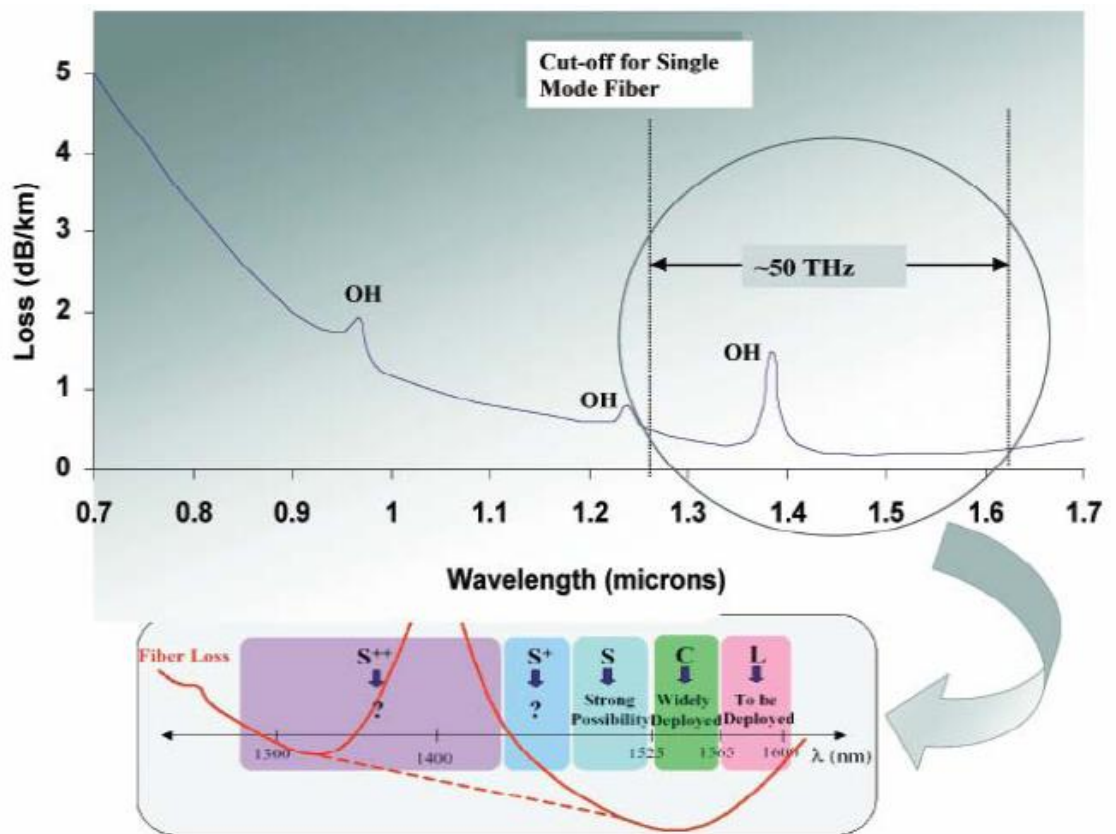


Figura 1. Curva de atenuação de uma fibra de sílica em função do comprimento de onda.
 Fonte: BHANDARKAR, 2004.

No caso de preparação de sistemas compactos como EDWAs é utilizada uma concentração de íons Er^{3+} de até duas ordens de grandeza maior em relação àquela utilizada em fibras.

É sabido que elevadas concentrações de íons Er^{3+} podem promover uma diminuição na eficiência quântica do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$, devido a processos de conversão ascendente (*upconversion*) e migração de energia. Embora tais processos propiciem a supressão da emissão em 1550 nm, os mesmos agregam outras aplicações para estes materiais, como lasers de estado sólido de emissão no visível e ultravioleta, excitados com radiações no infravermelho (GONÇALVES *et al.*, 2003), materiais biofotônicos (PATRA *et al.*, 2002; LIANG *et al.*, 2009) e como dispositivos que aumentam eficiência em células solares (VAN DER ENDE *et al.*, 2009; FISCHER *et al.*, 2010).

Embora existam inúmeras pesquisas relacionadas com processos de conversão ascendente de energia desde a década de sessenta, tais processos ainda são muito estudados recentemente, principalmente em sistemas vitrocerâmicos dopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Assim como processos de *upconversion* em sistemas vítreos de telurito dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em

função da temperatura (SHEN *et al.*, 2010); sistemas vitrocerâmicos à base de NaYF₄ dopados com Er³⁺/Yb³⁺ (PING *et al.*, 2010); sistemas vítreos à base de TeO₂ - BaF₂ dopados com Er³⁺/Eu³⁺/Yb³⁺ (DUWIVED *et al.*, 2009); vitrocerâmicas à base de SiO₂-Al₂O₃-CaO-NaF-CaF₂ dopadas com Er³⁺/Yb³⁺ (HU *et al.*, 2007). Na literatura são encontrados, portanto, numerosos trabalhos relacionados a processos *upconversion* em vidros, vitrocerâmicas (na forma de monolitos e pós), e um número limitado de trabalhos relacionados a filmes. Polman (1997) estudou sistemas cerâmicos à base de Al₂O₃ dopados com íons Er³⁺ e comprovou a presença de processos de transferência de energia em função da concentração de íons Er³⁺, mostrando um sistemático estudo de emissão no visível decorrente de um processo de conversão ascendente e ainda emissão no infravermelho próximo.

A escolha de uma boa matriz com potencial aplicação em fotônica – como amplificadores ópticos – e como conversores de energia deve seguir alguns critérios como: transparência óptica na região de interesse, alta solubilidade de íons lantanídeos na matriz para se evitar a formação de cluster de íons lantanídeos, preparação fácil e reprodutível, baixa energia fonônica e elevado índice de refração. Sendo tais parâmetros fundamentais para a preparação de materiais com elevada eficiência quântica de emissão. Além disso, no caso de preparação dos EDWAs é necessário ainda, um controle no índice de refração para que sejam mínimas as perdas por acoplamento, com fibras ópticas.

A exigência para a obtenção de uma alta eficiência nos mecanismos de conversão ascendente de energia é que os íons Er³⁺ estejam inseridos numa matriz com baixa energia fonônica que propicia longos tempos de vida do estado excitado (ms) de íons terras raras. Além disso, esta condição requer matrizes com larga faixa de band-gap para evitar efeitos de supressão de emissão dos íons terras raras, além de excelente transparência nesta região. A justificativa para a utilização do óxido de tântalo neste trabalho tem sido motivada pelo elevado índice de refração que esse óxido apresenta ($n \sim 2,15$), pela sua complexa estrutura cristalina e extensa cela unitária, além da ampla transparência nas diferentes regiões do espectro eletromagnético, iniciando no visível indo até a região do infravermelho (PARRAUD *et al.*, 1992). Tal óxido possui um *band-gap* de 4,45 eV (MIYAZAKI, 2002) que corresponde a cerca de 300 nm na região do espectro eletromagnético, conferindo absorções em baixos comprimentos de onda, sendo, conseqüentemente, transparente na região do visível e do infravermelho próximo, apresentando potencial aplicação como materiais guias de onda ativos e passivos na região do infravermelho próximo.

Aplicações como lasers foram reportadas para materiais à base de Ta₂O₅ dopados com íons Nd³⁺ (LAHOZ *et al.*, 2006; LAHOZ *et al.*, 2008), além de trabalhos apresentando

altas qualidades de emissões nas regiões azul, verde, laranja e vermelha em guias de onda planares à base de Ta₂O₅ dopados com íons Nd³⁺ depositados sobre substratos de sílica (UNAL *et al.*, 2005).

Como descrito anteriormente, materiais com potenciais aplicações como guias de onda planares ativos devem atender inúmeros requisitos como o elevado controle de valores de índice de refração, ausência ou elevado controle de separação de fases, alta solubilidade de íons lantanídeos (TERUI e KOBAYASHI, 1978), dentre outros. Sendo a metodologia sol-gel uma rota adequada para o controle de todos os requisitos citados acima, tendo em vista que tal processo permite a possibilidade de síntese de sistemas multicomponentes, elevada homogeneidade, dentre outros fatores que serão descritos a seguir.

Diversos trabalhos têm sido reportados na literatura a respeito da obtenção de guias de luz obtidos a partir da metodologia sol-gel como matrizes híbridas orgânica-inorgânica contendo zircônio (ZHANG *et al.*, 2006), matrizes híbridas contendo óxido de alumínio (ZHANG e FALLAHI, 2005), aluminatos de ítrio dopados com Ce³⁺ (LI e ALMEIDA, 2012), SiO₂-P₂O₅ dopados com Pr³⁺ e Er³⁺ (ELISA *et al.*, 2012), ortoboratos de ítrio puros e dopados com íons Eu³⁺ (LOU *et al.*, 2000), dentre outros.

Pesquisas envolvendo sistemas nanocompósitos e guias de onda planares à base de SiO₂ e Ta₂O₅, preparados através da técnica sol-gel, vêm sendo realizadas por este grupo, apresentando resultados muito promissores quanto a utilização destes materiais guias de luz ativos, quando dopados com íons Er³⁺ devido às suas largas e intensas emissões em 1550 nm, região na qual localiza-se a banda C da terceira janela de telecomunicações (FERRARI *et al.*, 2010). Tais pesquisas mostraram que estes sistemas nanocompósitos apresentam potencial aplicação como amplificadores ópticos, se destacando dentre diversos materiais guias de luz ativos, devido à estrutura do óxido de tântalo presente nestas vitrocerâmicas. Tal estrutura permite uma elevada solubilidade de íons TR, devido a sua ampla diversidade de sítios cristalinos, fazendo com que tais sistemas apresentem largas emissões em 1550 nm, podendo ser aplicado tanto na banda C, como nas bandas S e L. De acordo com o que foi apresentado anteriormente, assim como inúmeros materiais dopados com íons terras raras apresentam processos de conversão ascendente de energia, os sistemas à base de SiO₂ e Ta₂O₅ também possuem potencial aplicação como conversores de energia, quando codopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺, apresentando intensas emissões nas regiões verde e vermelha, em 550 e 665 nm, respectivamente (FERRARI *et al.*, 2012).

A partir dos excelentes resultados fotoluminescentes obtidos pelo grupo, buscou-se estudar tais matrizes codopadas com íons Tm³⁺, Ho³⁺ e Yb³⁺ e, foi verificado que as mesmas

apresentaram intensa emissão de luz branca em função de diferentes razões molares entre Si-Ta e temperaturas de tratamentos térmicos (GOUVEIA-NETO *et al.*, 2009; GOUVEIA-NETO *et al.*, 2010).

Tais estudos desenvolvidos pelo grupo verificavam os comportamentos ópticos e estruturais destas matrizes em função da relação molar entre Si-Ta e também em função dos diferentes tratamentos térmicos submetidos a estes materiais, seja na forma de pós vitrocerâmicos ou guias de onda planares.

Vale ressaltar que, dentre os sistemas à base de Si-Ta estudados anteriormente, sistemas com razão molar 70Si-30Ta apresentaram excelentes resultados estruturais, ópticos e luminescentes em relação aos demais sistemas com razões molares distintas.

Sendo assim, buscou-se investigar neste trabalho a estrutura de nanocompósitos à base de 70Si-30Ta, mais especificamente a estrutura das nanopartículas de Ta₂O₅ presentes nestes sistemas, tendo em vista que estudos anteriores mostraram que lantanídeos dopados em materiais à base de SiO₂-Ta₂O₅, localizam-se preferencialmente nas estruturas do óxido metálico (FERRARI *et al.*, 2010).

Desta maneira o presente trabalho buscou estudar a estrutura do óxido de tântalo incorporado na matriz amorfa de sílica com o intuito de avaliar como é dada a distribuição de íons terras raras no interior destas matrizes, além de buscar a correlação das suas estruturas com as propriedades luminescentes que estes materiais apresentam. As propriedades estruturais e luminescentes foram ainda avaliadas em função da concentração de íons Er³⁺ presentes nestes sistemas nanocompósitos.

1.2 Ta₂O₅

É sabido que o metal Ta tem ampla aplicação desde a indústria eletrônica, como capacitores, até a manufatura de próteses para o tratamento de fraturas do organismo humano, como chapas, pinos, parafusos e fios (LEE, 1999). Tal espécie na sua forma iônica possui o estado (+V) como o mais recorrente e estável dentre os demais estados de oxidação, desta maneira o óxido de tântalo mais comum e estável é o Ta₂O₅. O pentóxido de tântalo além de possuir elevado índice de refração e transparência nas regiões do visível e infravermelho próximo, como dito anteriormente, tal óxido possui uma estrutura cristalina complexa que pode ser apresentada em duas principais fases: a fase hexagonal e a fase ortorrômbica. À temperaturas abaixo de 700°C, o óxido de tântalo apresenta sua fase hexagonal (α), enquanto

que em temperaturas acima deste valor, há a prevalência da fase ortorrômbica (β); sendo a mesma dividida nas formas $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (low temperature) e $H\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (high temperature). Em resultados apresentados por Ferrari (2010), foi observado a partir de resultados de difração de raios X, que xerogéis à base de sílica e óxido de tântalo - sintetizados a partir da mesma rota de síntese usada neste trabalho, apresentavam nanocristais de $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dispersos na matriz amorfa de sílica à medida que tais materiais foram submetidos a tratamentos térmicos de 900, 1000 e 1100 °C durante 2 horas, como apresentado no difratograma apresentado na Figura 2.

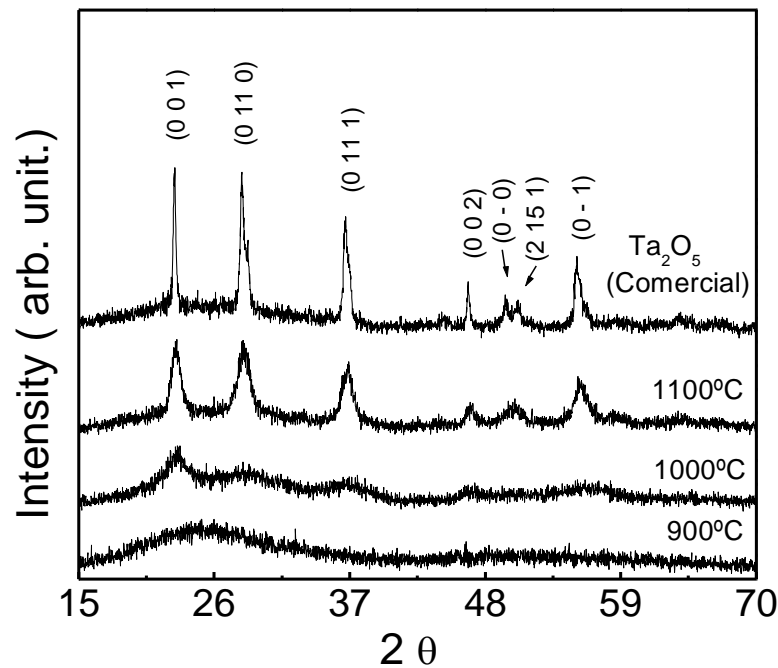


Figura 2. Difratograma de raios-X para nanocompósitos à base de 70Si-30Ta tratados termicamente à 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.
Fonte: FERRARI, 2010.

A partir destes resultados foi possível observar que, na presente metodologia e processamento dos materiais, há início de formação de Ta_2O_5 , disperso na matriz amorfa de sílica. Para a amostra tratada a 1100 °C observou-se picos de difração atribuídos à formação da fase $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ com sistema cristalino ortorrômbico, no qual os parâmetros de cela unitária são $a = 6,198 \text{ \AA}$, $b = 40,290 \text{ \AA}$ e $c = 3,888 \text{ \AA}$ com valores de $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$, pertencendo ao grupo espacial $P2mm$ (PDF -71-639) idêntico ao óxido obtido e estudado por Stephenson e Roth (1971).

Estes últimos autores estudaram a estrutura ortorrômbica do $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ – forma da fase ortorrômbica do Ta_2O_5 a temperaturas abaixo de 1300°C , sendo tal estrutura resolvida em projeção utilizando as funções de Patterson, como apresenta a Figura 3.

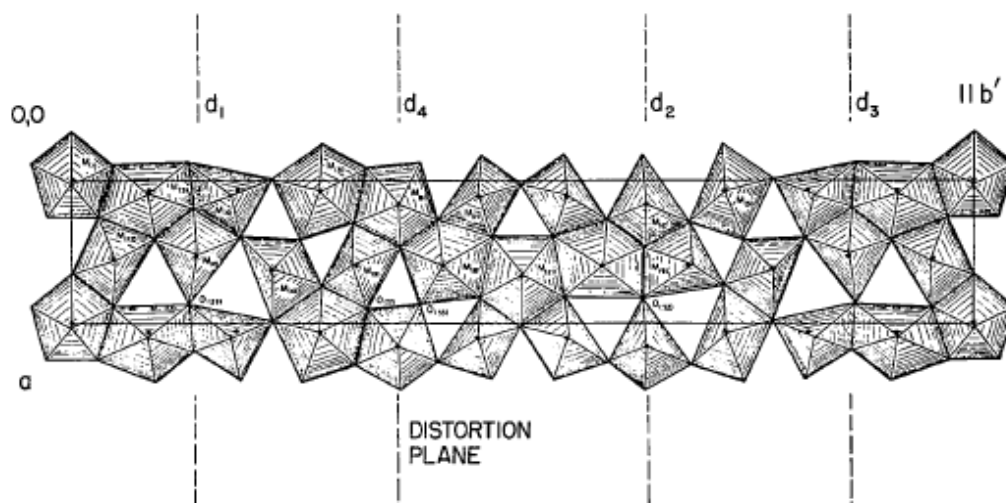


Figura 3. Estrutura da fase ortorrômbica $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$.
Fonte: STEPHENSON, N. C., ROTH, R. S., 1971.

Neste trabalho, foi verificado que a estrutura ideal para o $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ é formada através do compartilhamento lateral entre 8 cadeias de pentágonos e a cela unitária ideal contendo 22 átomos de Ta e 58 átomos de O. Como a estrutura sofre três distorções planares por cela unitária, há uma redução no número de coordenação de alguns átomos metálicos localizados em um dos planos, desta maneira a cela unitária real da fase $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ contém 22 átomos de Ta e 55 átomos de O, portanto alguns átomos metálicos reduzem seu número de coordenação de 7 para 6. Ramprasad (2003) e Stephenson e Roth (1971) sugerem que tal redução no número de coordenação do tântalo origina octaedros na cela unitária, além das bipirâmides pentagonais existentes na mesma.

A Figura 4 ilustra a constituição deste sistema cristalino ortorrômbico, ressaltando as formas geométricas que o compõe. Sendo a união entre tais formas geométricas, um fator crucial na promoção de distorções ao longo da cela unitária do $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$, originando novos sítios de simetria na estrutura.

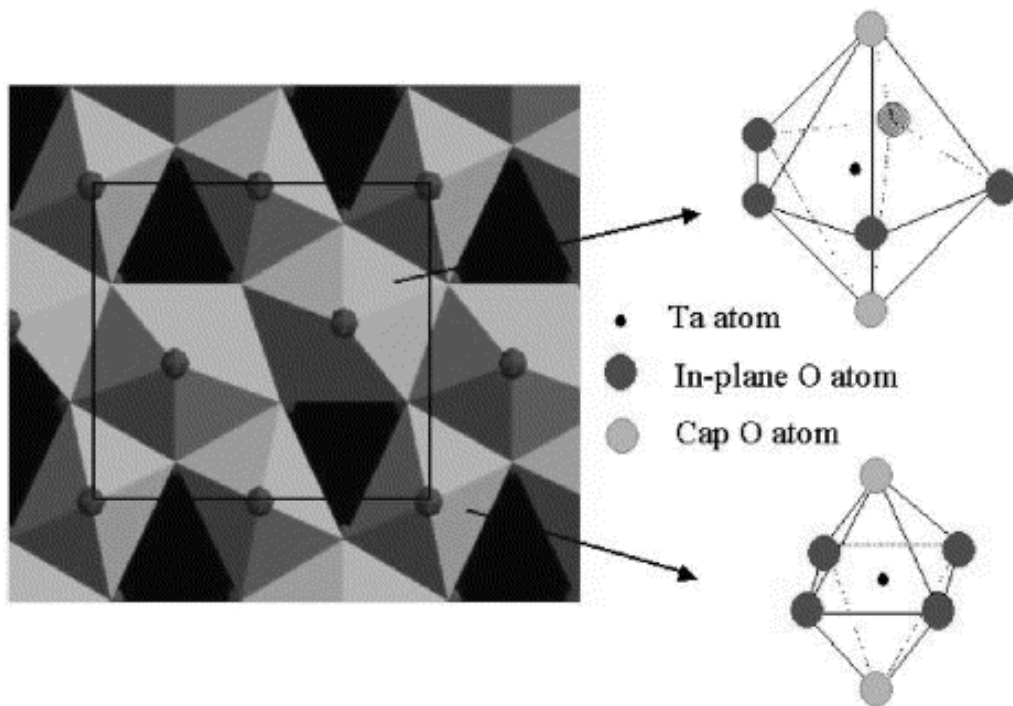


Figura 4. Bipirâmide pentagonal e octaedro, respectivamente, presentes na fase ortorrômbica L - Ta_2O_5 .
Fonte: RAMPRASAD, 2003.

1.2.1 Atribuição teórica de modos normais de vibração do Ta_2O_5

É sabido que a simetria da rede cristalina de um dado material interfere diretamente sobre os estados vibracionais apresentados pelo mesmo, possibilitando a dedução do número de modos normais de vibração ativos, na espectroscopia de absorção na região do infravermelho e na espectroscopia por espalhamento Raman, a partir das regras de seleção que governam as transições vibracionais. No caso de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio, as transições espectroscópicas permitidas e proibidas podem ser identificadas pelos critérios de simetria para que o momento de transição entre os estados inicial e final não seja nulo.

A forma geométrica bipirâmide pentagonal, apresentada na figura anterior, enquadra-se no grupo pontual D_{5h} , sendo tal grupo definido por apresentar eixos de rotação de ordem 5 (C_5) e de ordem 2 (C_2), um plano de reflexão perpendicular ao eixo de maior ordem (σ_h) e planos verticais (σ_v) ao eixo de rotação de maior ordem, além de eixos de rotação imprópria, sendo este último elemento de simetria constituído por uma operação composta, que consiste em uma rotação da molécula através de um certo ângulo ao redor de um eixo, seguida de uma

reflexão no plano perpendicular a este eixo. Tais elementos de simetria apresentados acima são aplicados para esta forma geométrica, a partir da utilização das coordenadas x, y e z para descrever a posição de cada um dos átomos da bipirâmide pentagonal. Vale ressaltar que a notação utilizada para grupos de ponto é a notação de Schönflies, que difere da notação usada em cristalografia, embora haja relações entre elas.

Na Figura 5, é apresentada a *Tabela de Caracteres* do grupo pontual D_{5h} .

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1	Rz	
E_1'	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	(Tx,Ty)	
E_2'	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	Tz	
E_1''	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0	(Rx,Ry)	(xz,yz)
E_2''	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0		

Figura 5. Tabela de caracteres do grupo pontual D_{5h} .
Fonte: COTTON, 1990.

A partir da análise desta tabela de caracteres, é possível verificar que o grupo pontual D_{5h} , possui 8 espécies de simetria, que nada mais são que as representações irreduzíveis A_1' ; A_2' ; E_1' ; E_2' ; A_1'' ; A_2'' ; E_1'' ; E_2'' . Se aplicarmos todas as 8 operações de simetria E; C_5 ; C_5^2 ; C_2 ; σ_h ; S_5 ; S_5^3 e σ_v ; para a bipirâmide pentagonal TaO_7 , obteremos a seguinte representação redutível:

$$\Gamma = 24 \quad 4,85 \quad -1,85 \quad -2 \quad 6 \quad -0,4 \quad -2,6 \quad 4$$

Tal representação redutível contém várias representações irreduzíveis, sendo que o número de vezes que estas dadas representações irreduzíveis estão contidas nesta

representação redutível, pode ser obtido a partir do Grande Teorema da Ortogonalidade (COTTON, 1990), representado pela Equação 1.

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_R X(R) X_j(R) \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo $a_j = n^\circ$ de vezes que a j -ésima representação irreduzível está contida numa dada representação redutível;

h = ordem do grupo pontual, isto é, o número total de operações de uma dada forma geométrica;

R = uma dada operação de simetria do grupo pontual;

$X(R)$ = caráter da matriz $[R]$ na representação redutível;

$X_j(R)$ = caráter da matriz $[R]_j$ na j -ésima representação irreduzível.

Aplicando esta Equação 1 para a representação redutível do TaO_7 apresentada anteriormente, tem-se:

$$\Gamma = 24 \quad 4,85 \quad -1,85 \quad -2 \quad 6 \quad -0,4 \quad -2,6 \quad 4$$

(Representação Redutível do TaO_7)

$$a_{A_1} = 1/20 [24+9,7+(-3,7)+(-10)+6+(-0,8)+(-5,2)+20] = 40/20 = 2$$

$$a_{A_2} = 1/20 [24+9,7+(-3,7)+10+6+(-0,8)+(-5,2) +(-20)] = 20/20 = 1$$

$$a_{E_1} = 1/20 [48+6+6+0+12+(-0,5)+8,5+0] = 80/20 = 4$$

$$a_{E_2} = 1/20 [48+(-15,7)+(-2,3)+0+12+1,25+(-3,25)+0] = 40/20 = 2$$

$$a_{A_1''} = 1/20 [24+9,7+(-3,7)+(-10)+(-6)+0,8+5,2+(-20)] = 0/20 = 0$$

$$a_{A_2''} = 1/20 [24+9,7+(-3,7)+10+(-6)+0,8+5,2+20] = 60/20 = 3$$

$$a_{E_1''} = 1/20 [48+6+6+0+(-12)+0,5+(-8,5)+0] = 40/20 = 2$$

$$a_{E_2''} = 1/20 [48+(-15,7)+(-2,3)+0+(-12)+(-1,25)+3,25+0] = 20/20 = 1$$

Desta forma, tem-se:

$$\Gamma = 2A_{1'} + 1A_{2'} + 4E_{1'} + 2E_{2'} + 3A_{2''} + 2E_{1''} + 1E_{2''} \text{ (como movimentos totais da estrutura);}$$

Estas representações irredutíveis representam os movimentos totais da estrutura de TaO₇, sendo que cada representação irredutível, ilustra uma maneira distinta de movimentação desta bipirâmide pentagonal. Como foram consideradas as posições dos átomos, em função das coordenadas x, y e z, durante a aplicação das operações de simetria; os movimentos totais obtidos referem-se aos movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais desta molécula. Sendo assim, para obter os *modos normais de vibração* para tal estrutura, deve-se subtrair aos movimentos totais, os movimentos translacionais e rotacionais.

Desta forma, analisando as seguintes representações irredutíveis contidas nas representações redutíveis, tem-se:

$$\Gamma = 2A_{1'} + 1A_{2'} + 4E_{1'} + 2E_{2'} + 3A_{2''} + 2E_{1''} + 1E_{2''} \text{ (como movimentos totais da estrutura);}$$

Subtraindo modos translacionais, relacionados às próprias coordenadas x, y e z (E_{1'}+A_{2''}), temos:

$$\Gamma = 2A_{1'} + 1A_{2'} + 3E_{1'} + 2E_{2'} + 2A_{2''} + 2E_{1''} + 1E_{2''}$$

Para realizar a subtração de modos rotacionais, foram retirados os modos de vibração que apresentavam funções de base relacionadas às coordenadas x, y e z, que são R_x, R_y e R_z.

Sendo assim, subtraindo os modos rotacionais (A_{2'} + E_{1''}), temos:

$$\Gamma = 2A_{1'} + 3E_{1'} + 2E_{2'} + 2A_{2''} + 1E_{1''} + 1E_{2''}$$

Desta maneira têm-se as representações irredutíveis 2A_{1'} + 3E_{1'}+2E_{2'} + 2A_{2''} + 1E_{1''}+1E_{2''} como modos normais de vibração para a forma geométrica D_{5h}. Tal cálculo confirma que moléculas com N átomos possuem 3N graus de liberdade, tendo em vista que a mudança na posição de cada átomo pode se dividir em uma mudança na coordenada x, uma na y e uma na z, sendo necessário um total de 3N coordenadas para descrever a posição dos átomos na molécula (COTTON, 1990).

Nas translações, os átomos das moléculas não se movem um em relação ao outro; já durante as rotações, assim como para as translações, os átomos das moléculas se movem juntos, de tal maneira que a molécula se move. Diferentemente das translações, nas rotações, o centro de massa da molécula não se move no espaço; desta maneira os modos vibracionais das moléculas não lineares iguala-se a $3N-6$. Sendo assim tem-se realmente 18 modos vibracionais totais para esta molécula, $3N-6 = (3 \cdot 8)-6 = 24-6 = 18$.

Os modos normais de vibração podem ser ativos segundo o tipo de interação radiação-matéria e, portanto, podem ser observados seja pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho e/ou pela espectroscopia de espalhamento Raman. Considerando as regras de seleção envolvidas em cada uma das técnicas espectroscópicas, têm-se as três representações E_{1g} e as duas representações A_{2g} como ativas pela espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho tendo, portanto, 8 modos vibracionais ativos nesta técnica. Tal forma geométrica possui também dois modos A_{1g} , dois modos E_{2g} e o modo E_{1g} , ativos na espectroscopia de espalhamento Raman, totalizando 8 modos normais de vibração ativos nesta última espectroscopia.

Desta maneira, a bipirâmide pentagonal, de grupo pontual D_{5h} , possui 8 modos ativos no Raman e 8 modos ativos no IV.

Para a outra forma geométrica existente na cela unitária do $L-Ta_2O_5$, a forma octaédrica com grupo pontual O_h , tem-se a seguinte Tabela de Caracteres, apresentada na Figura 6.

O	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$(\alpha_{x^2+y^2+z^2})$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(\alpha_{2x^2-x^2-y^2}, \alpha_{x^2-y^2})$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{xy})$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(T_x, T_y, T_z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

Figura 6. Tabela de caracteres do grupo pontual O_h .

Fonte: OLIVEIRA, 2002.

Esta segunda forma geométrica possui elementos de simetria adicionais, em relação aos elementos da forma geométrica anterior, tais como o centro de inversão, i , que nada mais é que uma operação de projeção em uma linha reta através de um único ponto, a uma distância igual ao outro lado do ponto. Além deste elemento, há mais eixos de rotação e planos de reflexão, nesta molécula. A partir dos elementos de simetria para este grupo pontual foi possível construir a representação redutível para o TaO_6 .

$$\Gamma = \begin{matrix} E & 8C_3 & 6C_2 & 6C_4 & 3C_2 & i & 6S_4 & 8S_6 & 3\sigma_h & 6\sigma_d \\ = & 21 & 0 & -1 & 3 & -3 & -3 & -1 & 0 & 5 & 3 \end{matrix}$$

(Representação Redutível do TaO_6)

A partir da aplicação do Grande Teorema da Ortogonalidade, foram levantadas as representações irreduzíveis contidas na representação redutível citada acima. Desta maneira, tem-se:

$$aA_{1g} = 1/48 [21+0+(-6)+18+(-9)+(-3)+(-6)+0+15+18] = 48/48 = 1$$

$$aA_{2g} = 1/48 [21+0+6+(-18)+(-9)+(-3)+6+0+15+(-18)] = 0/48 = 0$$

$$aE_g = 1/48 [42+0+0+0+(-18)+(-6)+0+0+30+0] = 48/48 = 1$$

$$aT_{1g} = 1/48 [63+0+6+18+9+(-9)+(-6)+0+(-15)+(-18)] = 48/48 = 1$$

$$aT_{2g} = 1/48 [63+0+(-6)+(-18)+9+(-9)+6+0+(-15)+18] = 48/48 = 1$$

$$aA_{1u} = 1/48 [21+0+(-6)+18+(-9)+3+6+0+(-15)+(-18)] = 0/48 = 0$$

$$aA_{2u} = 1/48 [21+0+6+(-18)+(-9)+3+(-6)+0+(-15)+18] = 0/48 = 0$$

$$aE_u = 1/48 [42+0+0+0+(-18)+6+0+0+(-30)+0] = 0/48 = 0$$

$$aT_{1u} = 1/48 [63+0+6+18+9+9+6+0+15+18] = 144/48 = 3$$

$$aT_{2u} = 1/48 [63+0+(-6)+(-18)+9+9+(-6)+0+15+(-18)] = 48/48 = 1$$

Sendo assim, há 21 modos totais nesta estrutura octaédrica, visto que há 7 átomos na molécula, logo a mesma possuem $3N$ graus de liberdade. Os modos totais seguem abaixo:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 3 T_{1u} + T_{2u} \text{ (movimentos totais da estrutura);}$$

Subtraindo modos translacionais (T_{1u}), temos:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 2 T_{1u} + T_{2u}$$

Subtraindo modos rotacionais (T_{1g}), temos:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2 T_{1u} + T_{2u}$$

Desta maneira têm-se as representações reduzíveis A_{1g} , E_g , T_{2g} , $2 T_{1u}$ e T_{2u} como modos normais de vibração; tornando válida a regra $3N-6 = (3 \cdot 7) - 6 = 21 - 6 = 15$ modos vibracionais totais.

Sendo as representações A_{1g} , E_g , e T_{2g} ativas no espalhamento Raman e as duas representações T_{1u} ativas na espectroscopia de absorção na região do infravermelho; vale ressaltar que, como a estrutura octaédrica possui um centro de inversão (i), não há modos ativos em ambas as técnicas. Portanto, o octaedro possui 6 modos ativos no Raman e 6 diferentes modos ativos no infravermelho.

Como dito anteriormente, o óxido de tântalo obtido neste projeto, apresenta um sistema cristalino ortorrômbico, e em sistemas cristalinos ortorrômbicos há a predominância de formas geométricas com grupos pontuais D_2 , C_{2v} e D_{2h} , como ilustra a Figura 7.

System	Essential Symmetry	Lattice Symmetry	Point Groups	Diffraction (Laue) Symmetry
Triclinic	None	$\bar{1}$	$1(C_1), \bar{1}(C_1)$	$\bar{1}$
Monoclinic	2 or $m(\equiv \bar{2})$	$2/m$	$2(C_2), m(C_2), 2/m(C_{2h})$	$2/m$
Orthorhombic	222 or $2mm$	mmm	$222(D_2), 2mm(C_{2v}), mmm(D_{2h})$	mmm
Tetragonal	4 or $\bar{4}$	$4/mmm$	$4(C_4), \bar{4}(S_4), 4/m(C_{4h})$ $422(D_4), 4mm(C_{4v}),$ $\bar{4}2m(D_{2d}), 4/mmm(D_{4h})$	$4/m$ $4/mmm$
Trigonal-hexagonal	3 or $\bar{3}$	$\bar{3}m$	$3(C_3), \bar{3}(S_6)$ $32(D_3), 3m(C_{3v}), \bar{3}m(D_{3d})$	$\bar{3}$ $\bar{3}m$
	6 or $\bar{6}$	$6/mmm$	$6(C_6), \bar{6}(C_{3h}), 6/m(C_{6h})$ $622(D_6), 6mm(C_{6v})$ $\bar{6}m2(D_{3h}), 6/mmm(D_{6h})$	$6/m$ $6/mmm$
Isometric	23	$m\bar{3}m$	$23(T), m\bar{3}(T_h)$ $432(O), \bar{4}3m(T_d), m\bar{3}m(O_h)$	$m\bar{3}$ $m\bar{3}m$

Figura 7. Grupos de simetria para seis sistemas cristalinos.
Fonte: COTTON, 1990.

Como o sistema sofre distorções planares, provavelmente as mesmas propiciam um abaixamento de simetria, levando o sistema que “teoricamente” deveria apresentar apenas grupos pontuais D_{5h} e O_h , a um sistema cristalino que contenha grupos D_2 , C_{2v} e D_{2h} . Tal decaimento de simetria pode ser explicado a partir da análise de Tabelas de Correlação, apresentadas nas Figuras 8 e 9.

O_h	O	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3d}	D_3	C_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	B_g
E_g	E	E	$A_{1g} + B_{1g}$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_1$	$A_1 + A_2$	E_g	E	$A_g + B_g$
T_{1g}	T_1	T_1	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$	$A_g + 2B_g$
T_{2g}	T_2	T_2	$B_{2g} + E_g$	$B_2 + E$	$B_2 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_{1g} + E_g$	$A_1 + E$	$2A_g + B_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_{1u}	B_1	A_2	A_2	A_{1u}	A_1	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	B_{1u}	A_1	B_2	A_1	A_{2u}	A_2	B_u
E_u	E	E	$A_{1u} + B_{1u}$	$A_1 + B_1$	$A_2 + B_2$	$A_1 + A_2$	E_u	E	$A_u + B_u$
T_{1u}	T_1	T_2	$A_{2u} + E_u$	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_{2u} + E_u$	$A_2 + E$	$A_u + 2B_u$
T_{2u}	T_2	T_1	$B_{2u} + E_u$	$A_2 + E$	$B_1 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_{1u} + E_u$	$A_1 + E$	$2A_u + B_u$

Figura 8. Tabela de correlação partindo do grupo pontual O_h .
Fonte: COTTON, 1990.

O_h	O	T_d	T_h	D_{4h}	D_{3d}
A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A_{1g}	A_{1g}
A_{2g}	A_2	A_2	A_g	B_{1g}	A_{2g}
E_g	E	E	E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	E_g
F_{1g}	F_1	F_1	F_g	$A_{2g} + E_g$	$A_{2g} + E_g$
F_{2g}	F_2	F_2	F_g	$B_{2g} + E_g$	$A_{1g} + E_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_u	A_{1u}	A_{1u}
A_{2u}	A_2	A_1	A_u	B_{1u}	A_{2u}
E_u	E	E	E_u	$A_{1u} + B_{1u}$	E_u
F_{1u}	F_1	F_2	F_u	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$
F_{2u}	F_2	F_1	F_u	$B_{2u} + E_u$	$A_{1u} + E_u$

T_h	T	D_{2h}	S_6	D_2	C_{2v}	C_{2h}	C_3	C_2	C_s	C_i
A_g	A	A_g	A_g	A	A_1	A_g	A	A	A'	A_g
E_g	E	$2A_g$	E_g	$2A$	$2A_1$	$2A_g$	E	2A	$2A'$	$2A_g$
F_1	F	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$A_g + E_g$	$B_1 + B_2 + B_3$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_g + 2B_g$	$A + E$	$A + 2B$	$A' + 2'$	$3A_g$
A_u	A	A_u	A_u	A	A_2	A_u	A	A	A''	A_u
E_u	E	$2A_u$	E_u	2A	$2A_2$	$2A_u$	E	2A	$2A''$	$2A_u$
F_u	F	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$A_u + E_u$	$B_1 + B_2 + B_3$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_u + 2B_u$	$A + E$	$A + 2B$	$2A' + A''$	$3A_u$

T_d	T	D_{2d}	C_{3v}	S_4	D_2	C_{2v}	C_3	C_2	C_s
A_1	A	A_1	A_1	A	A	A_1	A	A	A'
A_2	A	B_1	A_2	B	A	A_2	A	A	A''
E	E	$A_1 + B_1$	E	$A + B$	2A	$A_1 + A_2$	E	2A	$A' + A''$
F_1	F	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A + E$	$B_1 + B_2 + B_3$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A + E$	$A + 2B$	$A' + 2A''$
F_2	F	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$B + E$	$B_1 + B_2 + B_3$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A + E$	$A + 2B$	$2A' + A''$

Figura 9. Tabela de correlação partindo do grupo pontual O_h .
Fonte: WILLIE, 1990.

Analisando a tabela de correlação presente na Figura 8, é possível notar que a forma geométrica contendo o grupo O_h , pode ser distorcida de maneira que possa ser convertida em inúmeros grupos pontuais, inclusive o C_{2v} .

Ambas as tabelas de correlação apresentadas acima, mostram que possíveis abaixamentos de simetria, podem gerar um aumento no número de representações irreduzíveis.

A espectroscopia de espalhamento Raman, é uma técnica muito apurada, que permite a obtenção de resultados precisos quanto à homogeneidade de amostras, formação de cristais, distintas fases cristalinas e separação de fase.

Como o óxido de tântalo não possui um único sítio de cristalino espera-se que o seu espectro Raman apresente bandas alargadas, caso seus sítios de simetria apresentem grandes diferenças.

Na Figura 10, é apresentado um espectro de espalhamento Raman de um óxido de tântalo puro com fase ortorrômbica.

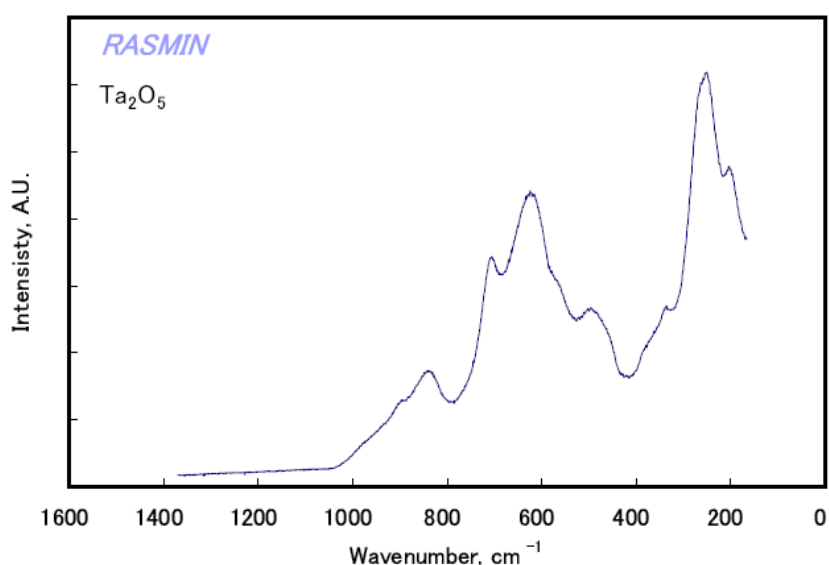


Figura 10. Espectro por espalhamento Raman do L-Ta₂O₅.

Fonte: http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/cgi-bin/inorganic_search.pl?lang=E&type_id=P-Q-R-S-T

A partir da observação do espectro por espalhamento Raman da Figura 10, foi possível verificar que as bandas apresentam perfis alargados, tendo em vista que há muitos sítios de simetria distintos na célula unitária deste óxido metálico, contendo 22 átomos de Ta, como descrito anteriormente. Além disso, as distorções existentes na estrutura ortorrômbica geram formas geométricas na cela unitária que se enquadram em diversos grupos pontuais, não se

resumindo apenas aos grupos D_{5h} e O_h . Foi verificado também que o óxido de tântalo deveria conter 14 modos vibracionais ativos nesta técnica espectroscópica, se considerarmos as formas geométricas não distorcidas, podendo alguns modos ser encontrados em frequências coincidentes. Com as distorções planares do sistema cristalino, observa-se que o abaixamento de simetria origina mais modos vibracionais no sistema, sendo tal afirmação confirmada através da análise das Tabelas de Correlação das Figuras 8 e 9, que mostram o abaixamento de simetria do grupo pontual T_d para os grupos D_2 e C_{2v} , por exemplo. Analisando este exemplo, podemos notar que as representações irreduzíveis F_1 e F_2 , do grupo T_d , podem ser desdobradas em B_1 , B_2 e B_3 , para o grupo D_2 ; além de A_2 , B_1 e B_2 e A_1 , B_1 e B_2 para C_{2v} . Sendo assim, espera-se que surjam mais modos vibracionais no espectro do óxido em questão, podendo alguns modos vibracionais apresentar frequências similares ou próximas, promovendo a sobreposição dos mesmos e um espectro com perfil de bandas mais alargadas, como observado na Figura 10.

1.3 Íons lantanídeos ou terras raras

O termo lantanídeo compreende elementos químicos do lantânio (La, $z = 57$) ao lutécio (Lu, $z = 71$), sendo tais elementos metálicos denominados terras raras (TR), juntamente com os metais escândio (Sc, $z = 21$) e o ítrio (Y, $z = 39$).

Tais íons terras raras apresentam diversas aplicações como catalisadores – empregados no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo –, como materiais luminescentes – fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão –, como pigmentos em diversos materiais, além do uso em fabricação de lasers, dopagem de guias de onda planares e fibras ópticas, dentre outras (MARTINS; ISOLANI, 2005).

As propriedades químicas e físicas destes elementos são muito semelhantes; sendo consequências de suas respectivas configurações eletrônicas. Os lantanídeos neutros apresentam configurações dos gases nobres, seguidas pelo preenchimento variável dos níveis da camada 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental). Tais configurações podem ser resumidas como $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$, e quando analisadas as curvas de distribuição radial, é nítida a proteção dos orbitais f pelos orbitais 5s, 5p, 5d e 6s (SHRIVER; ATKINS, 2003). Embora blindados, elétrons de orbitais 4f sofrem certas perturbações pelo campo ligante, ocasionando a variação no número de

componentes *starks* e nas intensidades relativas de emissão, de acordo com a simetria dos sítios ocupados por estes íons. A simetria de sítios, juntamente com o índice de refração e a energia fonônica da matriz, determinam as propriedades luminescentes destes elementos químicos, a partir de processos de decaimento radiativos e não radiativos.

Dentre os estados de oxidação que íons lantanídeos apresentam, o estado trivalente é o mais comumente encontrado e característico da grande maioria dos compostos lantanídicos. As coordenações mais frequentes envolvem sete, oito e nove ligantes, embora alguns lantanídeos apresentem números de coordenação abaixo e acima destes valores.

1.3.1 Íon Eu^{3+}

O íon terra rara Eu^{3+} tem atraído considerável interesse devido ao seu grande potencial para aplicação tecnológica, sendo empregado em lâmpadas fluorescentes, como fósforos emissores de luz vermelha; displays ópticos (FERRARI, 2009). O íon Eu^{3+} apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}] - 4f^6$ e possui estados de oxidação II e III, sendo o último o mais estável. Espectros de emissão de íons Eu^{3+} apresentam bandas em uma faixa que vai do visível ao infravermelho próximo. A utilização deste lantanídeo permite a exploração da estrutura local onde tal terra rara está localizada, podendo ser empregado como *sonda-espectroscópica*, devido as suas transições eletrônicas bem conhecidas e atribuídas. Na Figura 11 é apresentado o diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} onde é possível verificar as transições envolvidas nos espectros eletrônicos de emissão na região do visível; sendo a emissão do nível excitado $^5\text{D}_0$ para o estado fundamental $^7\text{F}_J$, onde J varia entre 0 e 6. Sendo as transições até J= 0, 1, 2, 3 e 4 localizadas na região entre 580 e 710 nm.

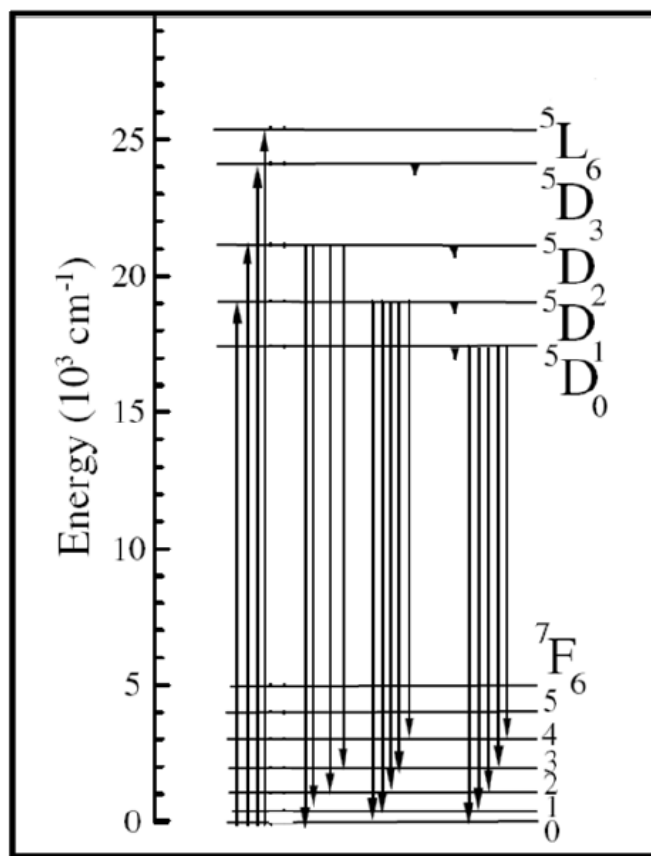


Figura 11. Diagrama de níveis energéticos do íon Eu^{3+} .
Fonte: REMONTE, 2008.

1.3.2 O íon Er^{3+}

O íon trivalente Er^{3+} é um metal que pertence à classe dos metais lantanídeos e é considerado um metal terra-rara que possui estrutura eletrônica $[\text{Xe}]4f^{11}$. A camada parcialmente preenchida 4f é eletronicamente blindada pelas camadas $5s^25p^6$ da configuração Xe. A Figura 12 mostra o diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} onde os termos espectroscópicos para cada nível de energia utilizam a notação de Russel-Saunders $^{2S+1}L_J$, a qual exprime o momento angular total (J), de spin (S) e orbital (L).

No íon livre de Er^{3+} , as transições 4f são proibidas por paridade. Quando íons Er^{3+} são incorporados em sólidos, as vizinhanças ao redor destes íons perturbam fracamente as respectivas funções de ondas que representam os níveis 4f. Tais perturbações ocasionam a permissão de transições radiativas, devido à mistura de estados de paridade oposta dentro da configuração 4f; além da quebra da degenerescência dos níveis eletrônicos devido ao efeito Stark (Figura 12, à direita). O número de componentes Stark dependerá do nível de energia e

da simetria em que se encontra o íon lantanídeo. Adicionalmente a esta contribuição de dipolo elétrico forçado dependente da matriz, a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} localizada em $1,53\mu\text{m}$ tem considerável força de dipolo magnético, a qual praticamente não varia com a matriz.

Quando um íon Er^{3+} é excitado a níveis energéticos mais elevados, ocorre rapidamente um decaimento para níveis excitados de menor energia – com valores de tempos de vida entre 1 ns e $100\mu\text{s}$ – através de processos multifônons. A transição entre o primeiro estado excitado ${}^4I_{13/2}$ e o estado fundamental é uma exceção ao comportamento citado acima, tendo em vista a larga transição energética entre tais estados (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), de aproximadamente $0,8\text{ eV}$, sendo assim a emissão multifônnon não ocorre. Desta maneira a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} , localizada em aproximadamente $1,53\ \mu\text{m}$, apresenta valores de tempo de vida tão longos quanto 10ms , podendo alcançar até $\sim 20\text{ ms}$, de acordo com a matriz em que este íon terra-rara está localizado.

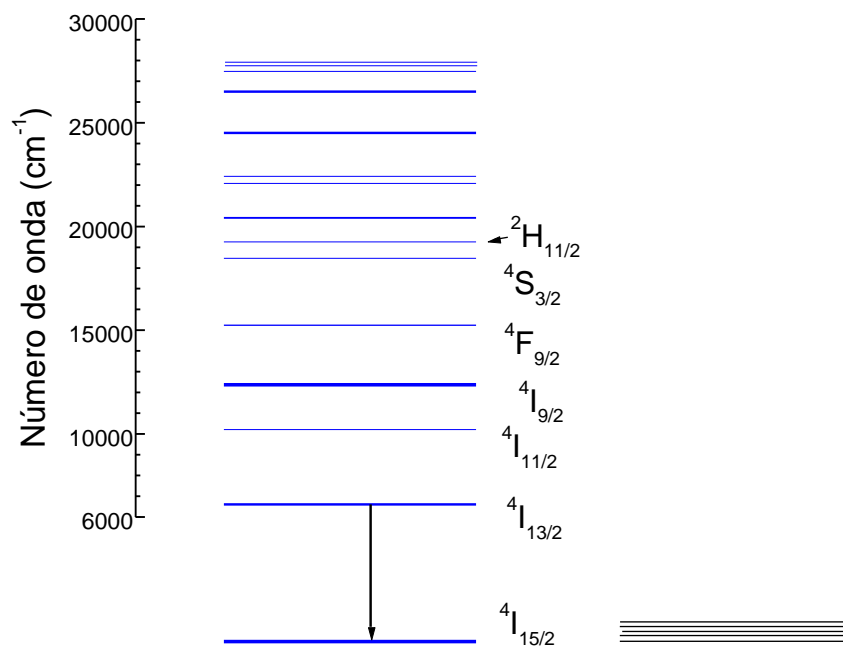


Figura 12. Níveis de energia do íon Er^{3+} livre (esquerda) e os componentes Stark originados da quebra da degenerescência quando o íon encontra-se em determinada matriz (direita)

Fonte: DIEKE, 1968.

O processo de amplificação óptica do sistema de três níveis do íon Er^{3+} é representado na Figura 13, onde inicialmente íons Er^{3+} absorvem fótons de bombeio (de um laser de diodo, por exemplo, de 980 nm) sendo excitados para níveis de energia mais altos que o estado ${}^4I_{13/2}$.

Logo após tal processo há um rápido decaimento destes elétrons excitados para o estado metaestável $^4I_{13/2}$, via relaxação não radiativa. Por último, o sinal atenuado que percorre a fibra ou o guia de onda planar, induz o decaimento dos elétrons do estado $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} , originando a emissão estimulada – interferência construtiva sofrida pela emissão do fóton pelo íon, juntamente com o sinal atenuado que caminha no dispositivo – ou seja, a amplificação do sinal atenuado. A luz amplificada devido às transições eletrônicas do íon Er^{3+} trabalha num esquema de laser de três níveis, sendo a condição fundamental para a ocorrência deste esquema, o fato de mais da metade da população estar localizada no estado metaestável $^4I_{13/2}$ (GONÇALVES, 2001).

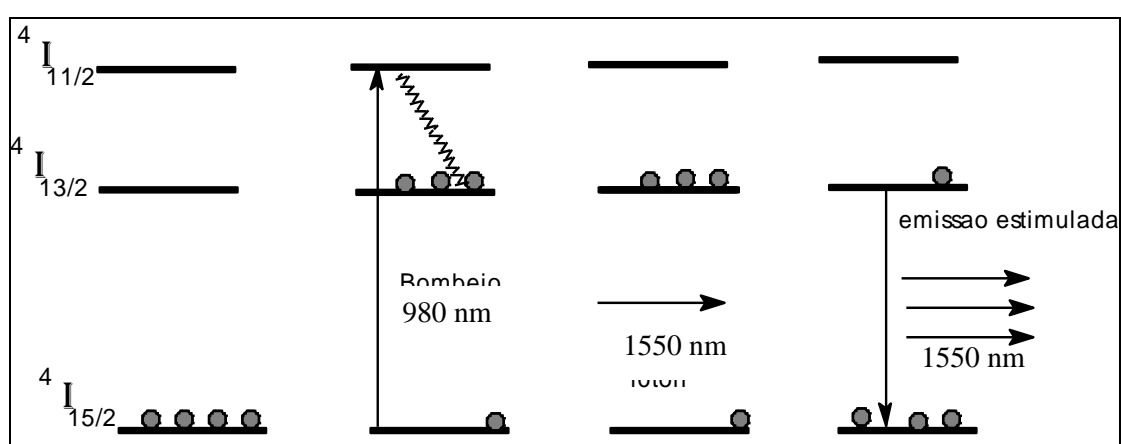


Figura 13. Uma ilustração do processo de amplificação no sistema laser de três níveis do íon Er^{3+} .
Fonte: Adaptação de GONÇALVES, 2001.

1.4 Conversão ascendente de energia (upconversion)

Embora, para muitos sistemas, a existência do processo de conversão ascendente de energia (AUZEL, 1990) seja um fator competitivo para a emissão no infravermelho próximo, este pode ser explorado para aplicações diversas como conversores de energia (excitando no infravermelho e emitindo no visível) para a geração de lasers, detectores na região do infravermelho, marcadores em sistemas biológicos (Biofotônica), confecção de displays, pigmentos inorgânicos luminescentes especiais para sistema de segurança, armazenagem e leitura de dados ópticos de alta densidade, dentre outras.

O processo de conversão ascendente de energia foi inicialmente investigado por Bloembergen, em 1959. Auzel (1966) abordou neste trabalho os princípios de “upconversion”, pelo efeito APTE (“Addition de Photon par Transferts d’Energie), utilizando

o conhecimento dos processos básicos de transferência de energia entre íons lantanídeos, sendo tal mecanismo de conversão ascendente de energia estudado até hoje, visando à obtenção de materiais ópticos com melhores propriedades luminescentes. Auzel (1973) pesquisando sistemas duplamente dopados $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, relatou que as interações entre íons terras raras nos sólidos podem induzir, além de transferências de energia, efeitos cooperativos. Auzel (1984) estudou o processo de conversão cooperativa em sistemas contendo Er^{3+} , acarretando uma redução espectral, frente a sistemas que apresentam transferência de energia pelo efeito APTE.

Alguns trabalhos são reportados na literatura sobre a presença do fenômeno de conversão ascendente de energia (*upconversion*) em sistemas dopados somente com um único tipo de íon terra-rara. Entretanto inúmeros trabalhos na literatura são reportados sobre a utilização de um íon terra-rara como codopante, que por sua vez aumenta a eficiência desse fenômeno, ou até mesmo promove o aparecimento deste em matrizes que nunca apresentaram tal efeito (LIU *et al.*, 2007), como exemplo pode ser citado o lantanídeo Yb^{3+} que apresenta intensa emissão em 980 nm, devido a sua elevada seção de choque de absorção, apresentando uma absorção de fótons provenientes da fonte cerca de 10 vezes maior que a absorção do Er^{3+} . Tal comportamento pode garantir eficientes emissões de íons Er^{3+} através da transferência de energia entre níveis ressonantes entre Er^{3+} e Yb^{3+} .

Embora existam inúmeras pesquisas relacionadas com tais processos de conversão ascendente de energia desde a década de 60, tais processos ainda são muito estudados principalmente em sistemas vitrocerâmicos dopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Assim como processos de *upconversion* em sistemas vítreos de telurito dopados com Er/Yb em função da temperatura (SHENG *et al.*, 2010); sistemas vitrocerâmicos à base de NaYF_4 dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (PING *et al.*, 2010); sistemas vítreos à base de $\text{TeO}_2 - \text{BaF}_2$ dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (DUWIVED *et al.*, 2009); vitrocerâmicas à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-NaF-CaF}_2$ dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (HU *et al.*, 2007), $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (FERRARI *et al.*, 2012).

Além dos sistemas descritos com dopagem de Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, para emissão de luz verde e vermelha, há sistemas dopados com Tm^{3+} e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, para emissão de luz azul e ainda um sistema triplamente dopado ($\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) para emissão de luz branca, que foram estudados anteriormente pelo grupo (GOUVEIA NETO *et al.*, 2009). Tal sistema triplamente dopado é muito favorável para emissão de luz branca por processo de conversão ascendente sendo os mecanismos levantados neste estudo, apresentados na Figura 14.

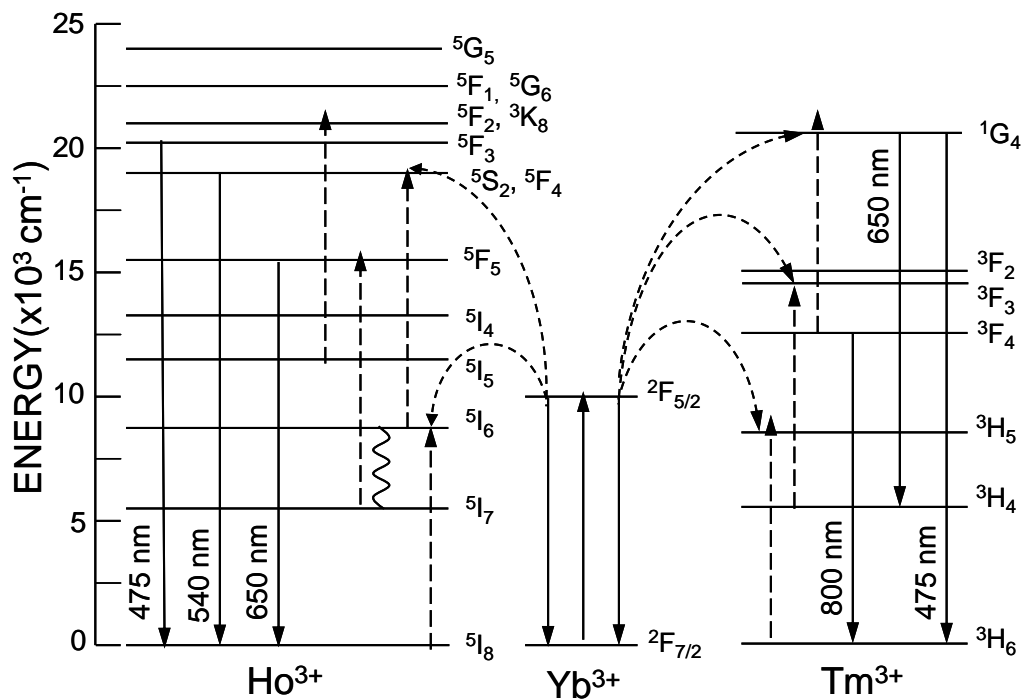


Figura 14. Esquema do processo de conversão ascendente para sistema triplamente dopado com emissão no azul, verde e vermelho simultaneamente.

Fonte: GOUVEIA NETO *et al.*, 2009.

A escolha de uma matriz eficiente para a emissão do íon Er^{3+} é de suma importância para o desenvolvimento de dispositivos conversores de luz, além da concentração do dopante, migração de energia entre os íons ativos e da própria simetria do íon na própria matriz onde o mesmo está incorporado (LIU *et al.*, 2007).

A Figura 15 apresenta os diferentes mecanismos que podem levar ao processo de conversão ascendente: processo envolvendo dois íons e o processo envolvendo dois fótons.

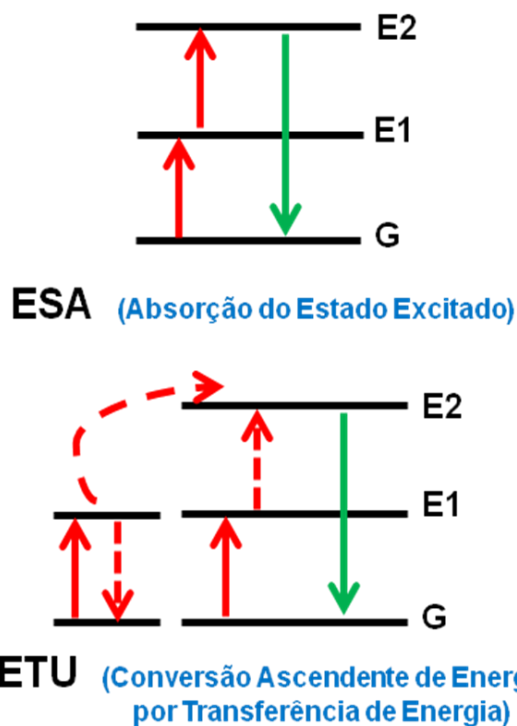


Figura 15. Processos de conversão ascendente do íon Er³⁺ envolvendo dois fótons (ESA) e dois íons (ETU).

O primeiro mecanismo envolve *absorção do estado excitado*, ESA – Excited State Absorption – na qual um íon Er³⁺ é levado ao nível excitado ⁴I_{11/2} e um segundo fóton chega levando o mesmo íon Er³⁺ para outros estados excitados, que dependendo dos processos simultâneos não-radiativos pode levar a emissão de luz verde ou vermelha a partir dos estados ²H_{11/2} e ⁴S_{3/2} ou ⁴F_{9/2}, como apresentado na Figura 16.

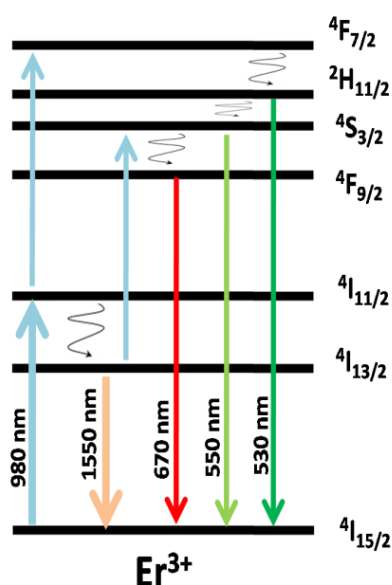


Figura 16. Diagrama de níveis eletrônicos do íon Er³⁺ com possíveis mecanismos de emissão deste íon.

Já o segundo processo, intitulado como ETU – *Energy Transfer Upconversion* – se trata de um processo de transferência de energia entre dois íons Er^{3+} no estado excitado, com consequente emissão na região do verde ou vermelho (AUZEL, 1990).

1.5 Metodologia Sol-Gel e técnica de dip-coating

É sabido que materiais na forma de filmes podem ser preparados por diversas técnicas, tais como evaporação catódica, pulverização catódica por radiofrequência e deposição de vapor químico (CVD). Entretanto, tais procedimentos envolvem limitações quanto ao controle da estequiometria e a extensão das possíveis áreas revestidas, além do elevado custo operacional. Para sanar tais limitações, técnicas alternativas baseadas em deposições a partir do processo sol-gel podem ser desenvolvidas usando-se técnicas de “dip coating” para deposição de filmes finos.

Há diferentes métodos de preparação de óxidos mistos como: mistura mecânica de pós, coprecipitação e o processo sol-gel. Sendo esta última técnica, uma rota que envolve baixos custos, ampla diversidade de materiais que podem ser preparados, além de ser extremamente pura e homogênea para a síntese de óxidos multicomponentes, a partir de temperaturas bem menores que as exigidas para métodos tradicionais, visando o controle de composição, estrutura e funcionalidade dos materiais (GUIU e GRANGE, 1995). Este método consiste na manufatura de materiais com uma enorme variedade de componentes em escala molecular a partir da síntese de um “sol” – dispersão de partículas coloidais estável em um fluido – e posterior conversão do mesmo a um “gel” – estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios – através da desidratação do sol em baixas temperaturas.

Nesta metodologia, um polímero inorgânico é formado, através de reações de hidrólise e condensação simultâneas (via mecanismos de ligações cruzadas - cross-linking), tendo em vista que reações de condensação ocorrem antes da hidrólise terminar, tornando o processo muito complexo (Figura 17). Tal polímero se caracteriza por ligações M-O-M, formadas pela condensação de hidróxidos metálicos (M-OH). As espécies condensadas formam progressivamente oligômeros, polímeros, colóide e finalmente, um gel ou precipitado. Sendo o sólido final um hidróxido ou um óxido hidratado.

As rotas sol-gel podem envolver tanto precursores alcóxidos, como salinos. Os melhores materiais precursores na preparação de materiais através desta rota são os alcóxidos metálicos, devido as suas elevadas reatividades químicas e pureza. Todos os alcóxidos

Tal metodologia de síntese de materiais proporciona a adição de concentrações de íons lantanídeos superiores a 0,5% em mol, sem que ocorra separação de fases no sistema; apresentando uma relevante vantagem frente ao processo de síntese do estado sólido por fusão, que em concentrações de terras raras superiores a 0,5% em mol, geralmente apresenta início de separação de fases na etapa de resfriamento.

Na técnica de deposição de filmes, “dip coating”, o substrato é imerso e emerso de uma suspensão homogênea a velocidades controladas (Figura 18). Durante o movimento de emersão a suspensão é arrastada com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, formando uma camada delgada. Para garantir a qualidade dos filmes, parâmetros como temperatura, velocidade de deposição e viscosidade devem ser monitorados. Tal técnica de deposição apresenta uma série de vantagens, tais como a obtenção de filmes sobre substratos com dimensões e formas variadas, controle de espessura, baixos custos operacionais, reprodutibilidade dos filmes obtidos, quantidades reduzidas de reagentes (NIYAMA *et al.*, 2004).

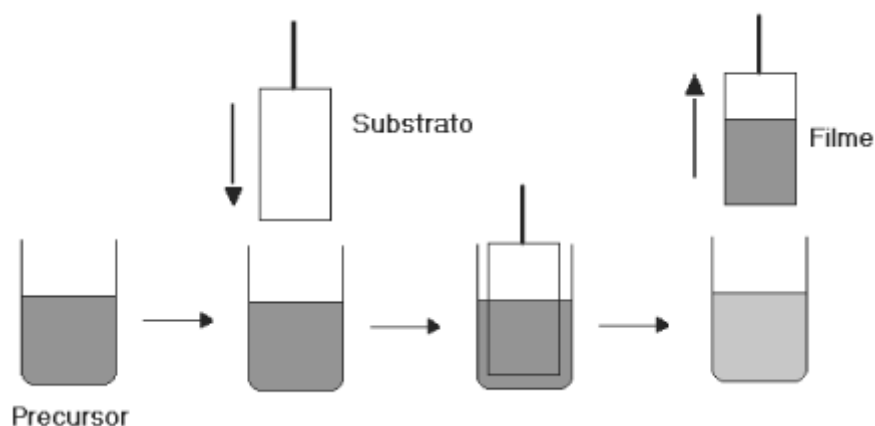


Figura 18. Representação do processo de deposição de filmes pela técnica dip-coating.
Fonte: NASSAR *et al.*, 2003.

1.6 Guias de luz

Para transmitir a informação emitida por fontes de luz é preciso ter um meio material com baixa perda e que possa guiar a luz. A fibra óptica, ou guia de onda circular, é o mais comumente utilizado em telecomunicações. Apesar de o guia de onda retangular estar cada vez mais presente nos dispositivos de óptica integrada (MAIA, 2006).

Guias de onda planares podem ser definidos como todo material dielétrico com espessura (d) e índice de refração (n_1) adequado à suportar a propagação de ondas

eletromagnéticas em determinados ângulos de incidência da luz. Tais materiais são considerados dispositivos chave para a construção de circuitos ópticos integrados e lasers semicondutores (OKAMOTO, 2006). Suas constituições se baseiam em um filme de um material dielétrico, com uma determinada espessura e um índice de refração, depositado sobre a superfície de um substrato, sendo tal sistema recoberto por um superstrato ou o ar atmosférico. Vale ressaltar que o índice de refração do filme deve apresentar um valor de índice de refração maior que os índices do substrato e do superstrato, para que ocorra o fenômeno de confinamento óptico a partir da reflexão interna total ao incidir determinadas radiações em ângulos discretos, originando o confinamento unidimensional com o guiamento da luz no filme (Figura 19).

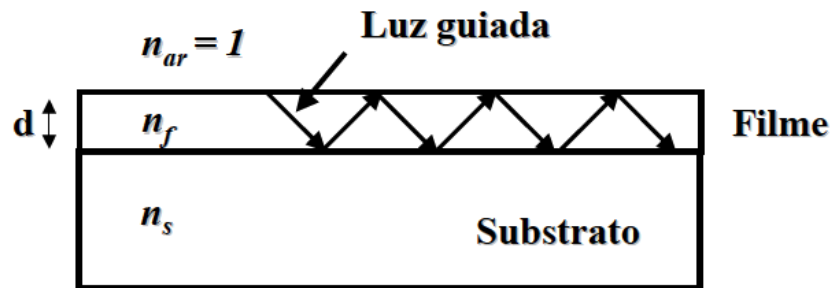


Figura 19. Propagação da luz no interior de um guia de onda planar.
Fonte: Ferrari, 2010.

Devido à geometria retangular do guia de onda dielétrico, os únicos modos eletromagnéticos que podem se propagar neste guia são do tipo TE (transversal elétrico) ou TM (transversal magnético) e uma parte da energia pode propagar-se no “buffer”, na parte exterior do guia, na forma de ondas evanescentes (QUEIROZ, 2006).

OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho focaliza-se tanto na preparação de materiais nanoestruturados à base de SiO_2 e Ta_2O_5 dopados com íons terras raras, através da metodologia sol-gel, quanto nos estudos estruturais e espectroscópicos, destes sistemas, realizados em função da concentração de íons terras-raras e de diferentes temperaturas de tratamentos térmicos. Tal estudo visa compreender como as terras raras dopadas estão distribuídas nestes nanocompósitos, além de avaliar a ocorrência de possíveis modificações nas matrizes vitrocerâmicas em função destas dopagens. Além disso, o presente trabalho visa

otimizar as propriedades ópticas destes sistemas a partir das variáveis citadas acima, buscando aumentar a potencial aplicação destes materiais tanto como amplificadores ópticos operando na região do infravermelho, quanto como conversores de energia para a geração de lasers; além de detecção no infravermelho, para marcação em sistemas biológicos (Biofotônica) como pigmentos inorgânicos luminescentes especiais para sistemas de segurança.

PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais à base de SiO_2 e Ta_2O_5 sintetizados neste trabalho foram obtidos a partir do tetraetilortossilicato ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ – TEOS – Merck – 98%) como precursor do silício e do etóxido de tântalo ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ – Aldrich – 99,98%) como precursor do Ta^{5+} . Foram preparados sóis com volume de 20 mL, com concentração de $\text{Si}+\text{Ta} = 0,445 \text{ mol. L}^{-1}$, dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} , com razões molares, entre Si/Ta , variando entre 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50; com o intuito de avaliar a distribuição de lantanídeos nestas matrizes vitrocerâmicas. Além destes sistemas, foram sintetizados sóis à base de 60Si-40Ta e Ta_2O_5 dopados com 1% em mol de íons Er^{3+} e sóis à base da razão molar de 70Si-30Ta variando a concentração de íons Er^{3+} entre 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol, a fim de avaliar o comportamento espectroscópico e estrutural destes sistemas. Vale ressaltar que o percentual de dopantes adicionados aos sistemas, é dado em relação à quantidade total de mols de $\text{Si}+\text{Ta}$.

Inicialmente foram misturados, sob agitação magnética, o 2-etoxietanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ – Sigma-Aldrich – 99%) e o etóxido de tântalo, numa proporção em volume de 10:1 do 2-etoxietanol para etóxido de tântalo, com a finalidade de controlar a hidrólise do precursor de tântalo, estabilizando o metal. Em seguida adicionou-se a esta solução uma alíquota, referente ao percentual molar de íons lantanídeos, de uma solução etanólica de LnCl_3 obtida a partir da dissolução do óxido de terra-rara com ácido clorídrico e padronizada com EDTA $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Paralelamente foram misturados em outro béquer, sob agitação magnética, o álcool etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – Synth – 99,5%) e o alcóxido de silício. Para promover uma hidrólise parcial desta solução, foi adicionado ácido clorídrico concentrado em uma relação em volume de $\text{HCl}/\text{TEOS} = 0,02$. Posteriormente as duas soluções preparadas anteriormente foram misturadas e a solução final foi filtrada com uma membrana Millipore com tamanho de poros de $0,2 \mu\text{m}$. Foi adicionada à solução final uma solução aquosa $0,27 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido clorídrico, mantendo a relação molar HCl/TEOS de 0,007. O sol foi mantido sob agitação durante aproximadamente 15 minutos e o mesmo foi armazenado em um frasco fechado.

Após 16 horas de repouso, o sol foi utilizado para a deposição de filmes sobre substratos limpos de 10 μm $\text{SiO}_2\text{-Si}$ (100) tipo p, através da técnica dip coating com velocidade de imersão e emersão de 30 mm/min, permanecendo em imersão durante 30 s. Entre cada deposição, os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos à 900°C durante 1 minuto, sendo tais ciclos (deposição/tratamento térmico) repetidos até o alcance de 50 deposições.

Tais sóis foram utilizados não só para a deposição de filmes, mas também para a síntese de nanocompósitos. Os sóis, após a deposição dos filmes, foram mantidos em estufa a 60°C até a formação dos xerogéis. Após a obtenção dos monolitos, os mesmos foram triturados em almofariz de ágata e em seguida tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas, com o intuito de obter nanocompósitos sem a presença de possíveis impurezas e grupos orgânicos remanescentes da síntese. A rota de síntese de filmes e nanocompósitos é apresentada esquematicamente na Figura 20.

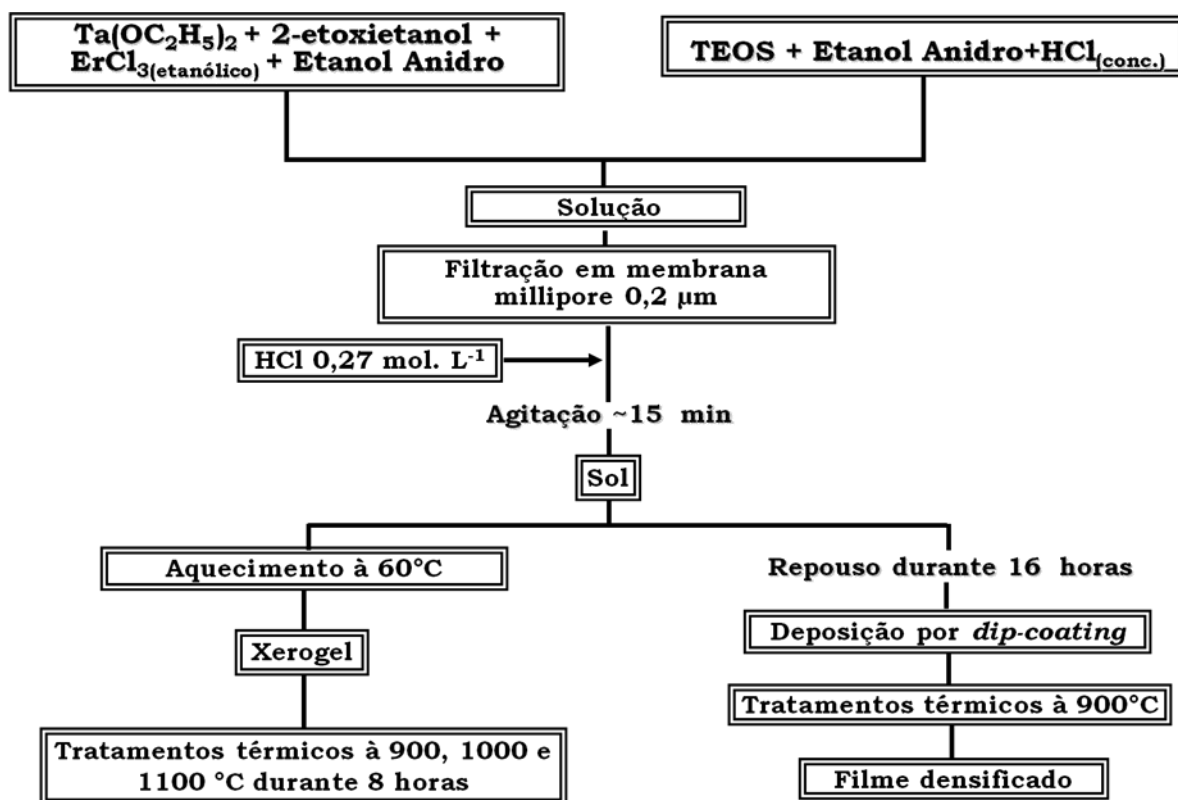


Figura 20. Fluxograma da rota de síntese de sóis e obtenção de nanocompósitos e filmes.

CARACTERIZAÇÃO

1.1 Difractometria de raios X (DRX)

A estrutura dos materiais obtidos foi caracterizada por difratometria de raios X, utilizando um difratômetro Siemens-Bruker D5005 com radiação de cobre $K\alpha$, com $\lambda = 1,5418\text{\AA}$, equipado com monocromador de grafite, com passo de $0,03^\circ/2s$ entre 15 e 70° em 2θ). Tais medidas foram realizadas neste Departamento de Química.

Algumas medidas utilizadas para os refinamentos de estruturas foram realizadas no Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH) da Universidade Federal do ABC, utilizando o difratômetro STADI-P da marca Stoe; com radiação de cobre $K\alpha_{\alpha 1}$, utilizando um monocromador primário de Ge(111) curvo com distância focal do tubo-amostra de 260 mm; detector linear (1D) Mythencom 1k, com passo angular de $0,015^\circ$ em 2θ e tempo de integração de 50 s entre 10 e $123,385^\circ$).

1.2 Reflectância difusa

Medidas de reflectância difusa foram obtidas em temperatura ambiente, nas regiões entre ultravioleta e visível, foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Varian Cary 500. Os espectros foram obtidos entre 200 e 550 nm. Tais caracterizações foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

1.3 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Espectros de espalhamento Raman foram feitos à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Micro-Raman Jobin Yvon Horiba Spex em uma faixa de 100 a 1300 cm^{-1} ; utilizando como fonte de excitação um laser He-Ne de comprimento de onda em 633 nm. Sendo tais caracterizações realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP Araraquara.

1.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um equipamento Bomem MB 102 com resolução de 2 cm^{-1} , coletados na faixa entre 4000 e 200 cm^{-1} . As amostras foram preparadas com KBr e prensadas na forma de partilhas pela aplicação de aproximadamente 10 Kbar de pressão. Essas caracterizações foram realizadas neste Departamento de Química.

1.5 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de emissão na região do infravermelho dos nanocompósitos dopados com íons Er^{3+} e as curvas de decaimento de luminescência, foram obtidos em temperatura ambiente utilizando-se um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon com detector InGaAs com fotodiodo de 2 mm – Electro-Optical; utilizando como fonte de excitação um laser de 977 nm , com potência de 302 mW – Crystalaser, além de um osciloscópio Tektronix TDS2022B. Tais caracterizações realizadas no Grupo de Física de Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

Medidas de conversão ascendente de energia dos materiais dopados com Er^{3+} , foram feitas utilizando o espectrofluorímetro Fluorolog 3-222 (FL3-222) Horiba Jobin Yvon, utilizando como fonte de excitação um laser diodo em 980 nm , com potências variáveis entre 500 e 2000 mW . Os espectros de emissão e excitação de materiais dopados com Eu^{3+} foram medidos no espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F2121, utilizando lâmpada pulsada de xenônio de 450 W EG & GFX, livre de O_3 ; as curvas de decaimento de fotoluminescência do íon Eu^{3+} foram realizadas em temperatura ambiente e utilizando o Fosforímetro 1934 acoplado ao espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F2121, equipado com lâmpada de xenônio pulsada EG & GFX - 265. Sendo essas caracterizações realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP Araraquara.

Curvas de decaimento de emissão foram obtidas usando excitação pulsada em 980 nm proveniente de um OPO bombeado por um laser Nd:YAG, marca Ekspla produzindo pulsos de 10 ns ; o sinal foi registrado em um osciloscópio digital. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente, no Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris – ENSCP, Chimie Paris Tech, Paris, França.

1.6 Perfilometria

Medidas de espessuras e perfil superficial dos filmes densificados foram obtidas através de gráficos em 2D através da utilização de um perfilômetro Taylor Hobson Precision. Sendo estas caracterizações realizadas neste Departamento de Química.

1.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Medidas de rugosidade superficial dos filmes densificados foram obtidas através da utilização de um microscópio de força atômica da marca SHIMADZU modelo SPM 9600 através do modo de contato, acoplado a um microcomputador. Análises da presença de distintas fases presentes nos filmes foram realizadas a partir do modo dinâmico, utilizando o mesmo equipamento descrito acima. Tais medidas foram realizadas neste Departamento de Química.

1.8 Técnica m-line ou acoplamento por prisma

Parâmetros ópticos de filmes como índice de refração, número de modos e ângulos de propagação foram obtidos em dois comprimentos de onda 632,8 (laser de He-Ne) e 1538 nm (laser de diodo) utilizando o equipamento Metricon modelo 2010 com polarizações no modo transversal elétrico (TE) e no modo transversal magnético (TM), com prisma de índice de refração $< 2,02$. Os detectores utilizados na coleta de luz nas regiões visível e infravermelho foram de Si e Ge, respectivamente. Tais medidas foram realizadas neste Departamento de Química.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pós

Difratometria de raios X (DRX)

Os nanocompósitos foram submetidos à análise de difratometria de raios X (DRX) para amostras com razão 60Si-40Ta, pura e dopada com 1% em mol de íons Er^{3+} , sendo os respectivos difratogramas apresentados na Figura 21.

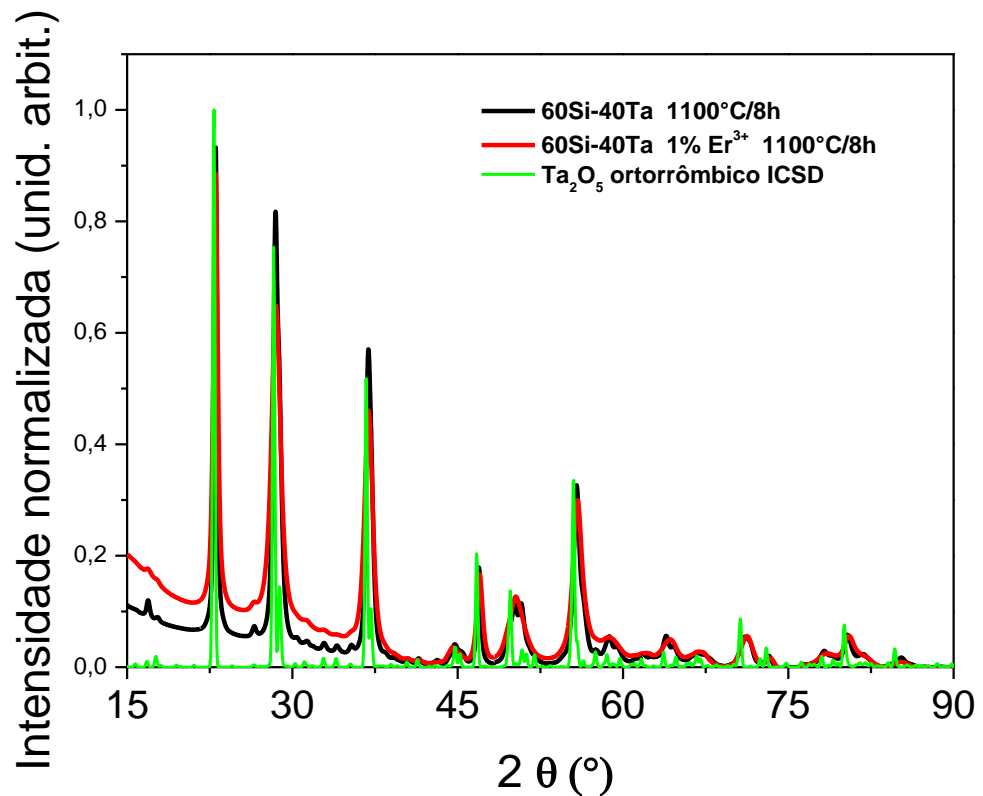


Figura 21. Difratogramas de raios X das amostras à base de 60Si-40Ta pura e dopada com 1% em mol de íons Er^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas, com difratograma do Ta_2O_5 P2mm disponibilizado pelo banco de dados ICSD.

Além de medidas de vitrocerâmicas, foram realizadas medidas de DRX de óxidos de tântalo puro e dopado com 1% em mol de íons Er^{3+} , com o intuito de avaliar qual a influência das dopagens na estrutura do Ta_2O_5 , sendo tais difratogramas são apresentados na Figura 22.

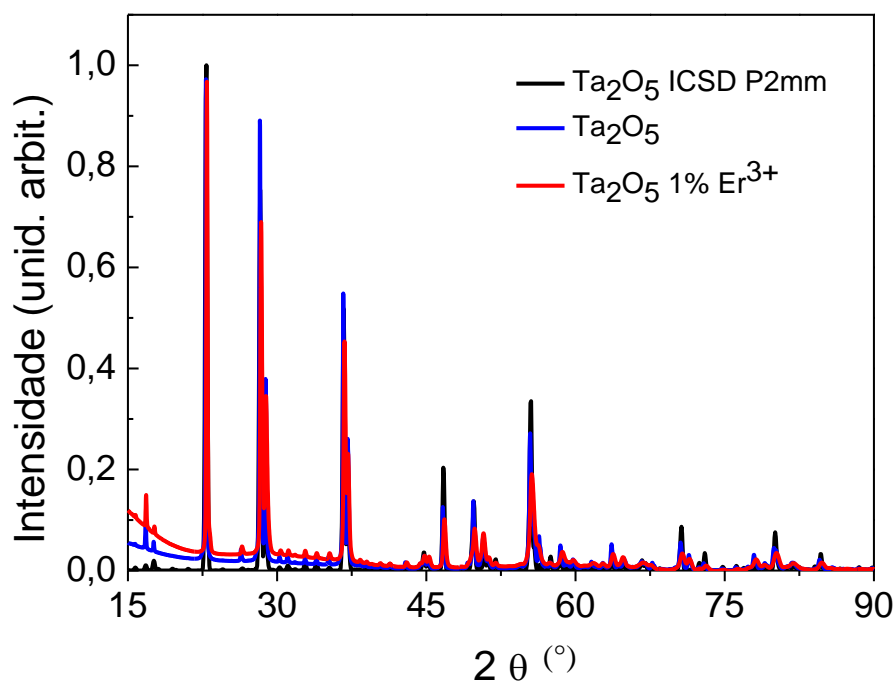


Figura 22. Difratogramas de raios X das amostras de Ta_2O_5 comercial puro e dopado com 1% em mol de íons Er^{3+} , além do difratograma do Ta_2O_5 P2mm disponibilizado pelo banco de dados ICSD.

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar picos de reflexão atribuídos à formação da fase $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ com sistema cristalino ortorrômbico, no qual os parâmetros de cela unitária são $a = 6,198 \text{ \AA}$, $b = 40,290 \text{ \AA}$ e $c = 3,888 \text{ \AA}$ com valores de $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$, pertencendo ao grupo espacial $P2mm$ (PDF -71-639) idêntico ao óxido obtido e estudado por Stephenson e Roth (1971).

Em resultados apresentados por Ferrari *et al.* (2010), verificou-se – a partir de resultados de difração de raios X – que xerogéis à base de sílica e óxido de tântalo, sintetizados a partir da metodologia sol-gel, apresentavam nanocristais de $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dispersos na matriz amorfa de sílica.

Avaliando o perfil dos difratogramas apresentados nas Figuras 21 e 22, foi notado que tanto a matriz de óxido de silício, quanto a dopagem com íons Er^{3+} , promovem uma diminuição no grau de cristalinidade da estrutura de $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$, tendo em vista que as larguras integradas dos picos de difração dos planos do Ta_2O_5 aumentam na presença do SiO_2 e de íons Er^{3+} nos sistemas. Tal comportamento pode ser analisado a partir da Figura 23, que apresenta difratogramas de nanocompósitos à base de 70Si-30Ta dopados com 1, 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} .

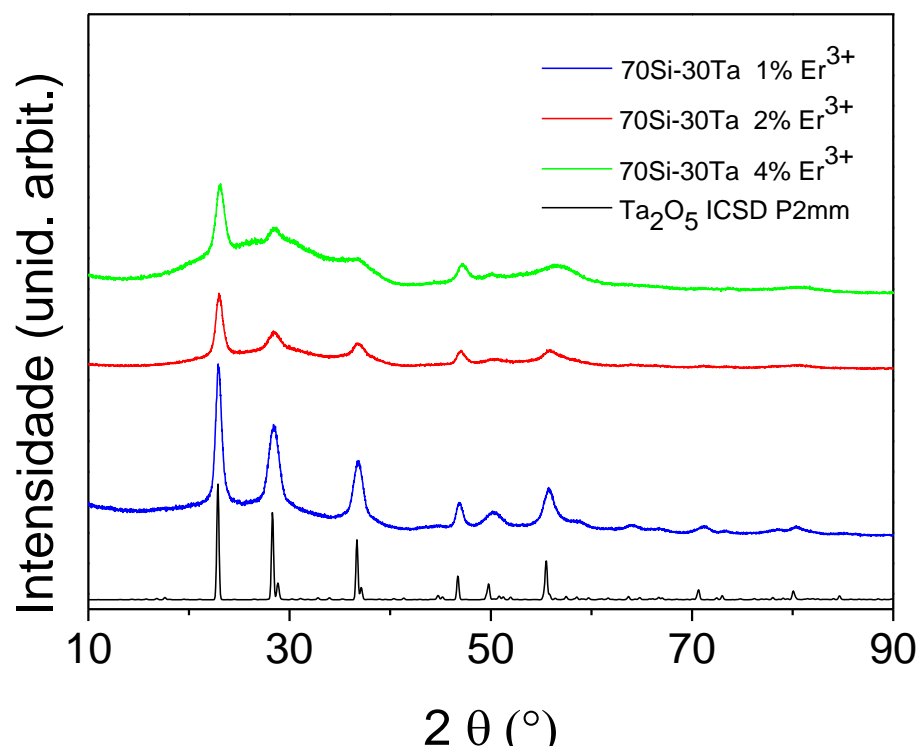


Figura 23. Difratogramas de raios X do Ta_2O_5 ortorrômbico e de vitrocerâmicas à base de 70Si-30Ta dopadas com 1, 2 e 4 % em mol de íons Er^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas.

Analisando a Figura 23 apresentada acima, nota-se uma diminuição do grau de cristalinidade do óxido de tântalo à medida que a concentração de dopante é elevada, além disso, é possível verificar a presença de um alo localizado na região entre $2\theta = 15^\circ$ e 37° , atribuído à fase de sílica amorfa presente nestes sistemas. Sendo tal alo mais perceptível, no sistema onde há baixa cristalinidade, ou seja, onde há sinais de menores intensidades e larguras integradas maiores, atribuídos ao óxido de tântalo.

Através da figura acima observa-se que o aumento na concentração de íons Er^{3+} nos nanocompósitos, não propiciou mudanças de fases do óxido de tântalo, nem a formação de fases de óxidos de érbio ou tantalatos de érbio, tendo em vista que não houve o aparecimento de picos que não sejam atribuídos à fase L- Ta_2O_5 para amostras com maiores concentrações de íons Er^{3+} .

A Figura 24 apresenta difratogramas de nanocompósitos com diferentes razões molares entre Si-Ta dopados com 1% em mol de íons Er^{3+} .

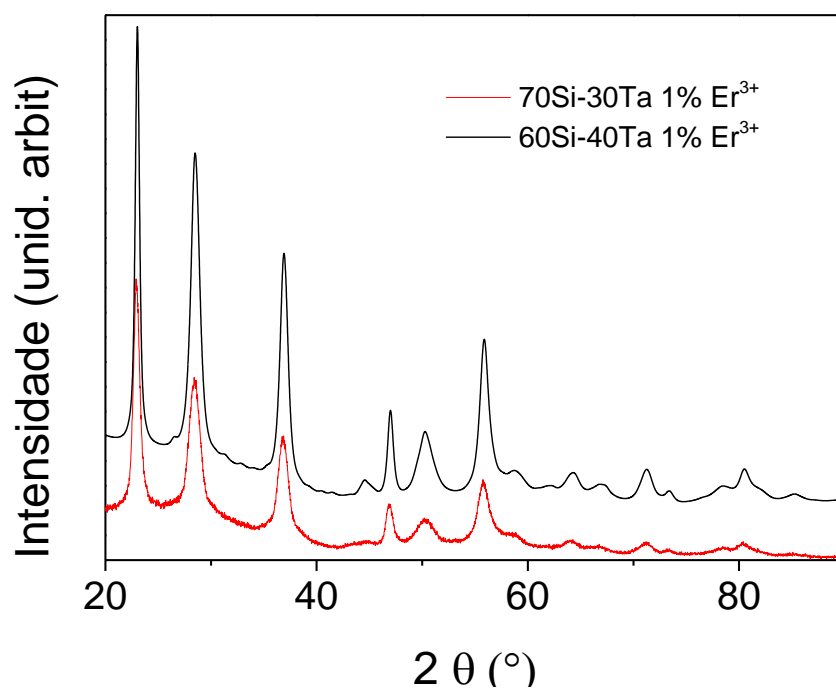


Figura 24. Difratoogramas de raios X de vitrocerâmicas à base de 70Si-30Ta e 60Si-40Ta dopadas com 1 % em mol de íons Er³⁺, tratadas a 1100°C durante 8 horas.

A partir da Figura 24, foi possível observar que à medida que a concentração de Ta é aumentada sobre a concentração de Si, há uma elevação da intensidade dos picos referentes à difração de planos atribuídos ao óxido de tântalo. Sendo tal variação nas intensidades e larguras integradas dos picos, um indicativo que – para a razão molar 60Si-40Ta – há um aumento no grau de cristalinidade destes materiais vitrocerâmicos, devido ao maior número de partículas de Ta₂O₅ presentes nestes sistemas.

Na Figura 25 são apresentados os difratogramas de amostras com razão entre Si-Ta de 70-30, dopadas com 0,3; 2 e 4% em mol de íons Er³⁺ tratadas à 1100°C durante 8 horas.

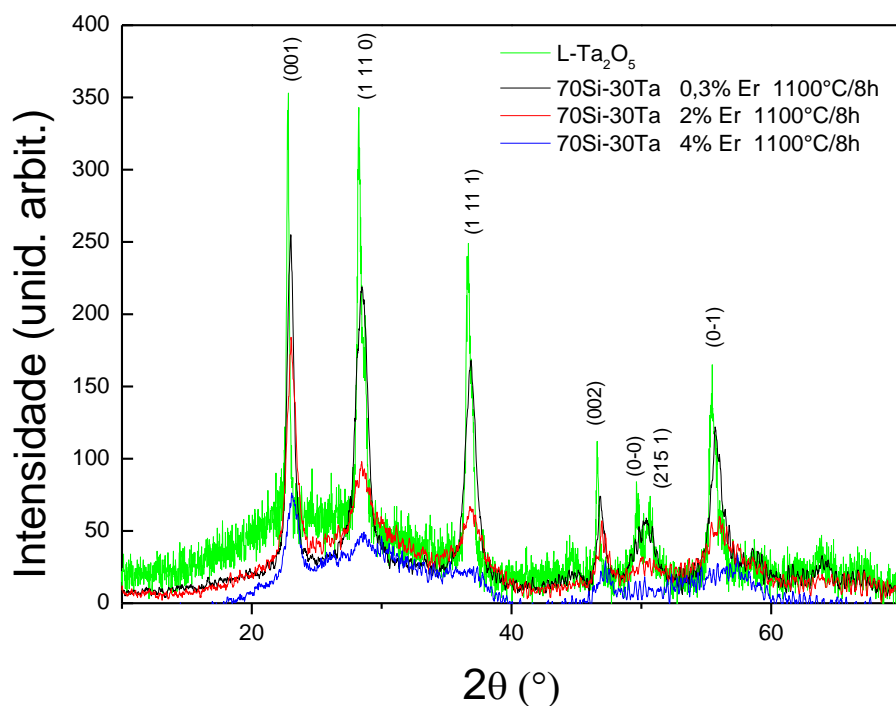


Figura 25. Difratogramas de raios X dos nanocompósitos de Ta₂O₅ puro, 70Si-30Ta dopados com 0,3; 2 e 4% em mol de íons Er³⁺, tratados a 1100°C durante 8 horas.

Foi observado na Figura 25 que, além da diminuição das intensidades dos picos do óxido de tântalo à medida que a concentração de terra rara foi aumentada nos sistemas, houve também um sutil deslocamento nas posições dos máximos de intensidades dos picos para valores mais elevados de 2θ .

A Figura 26 apresenta uma ampliação do perfil de deslocamento do pico mais intenso, referente à difração do plano (001) do L- Ta₂O₅.

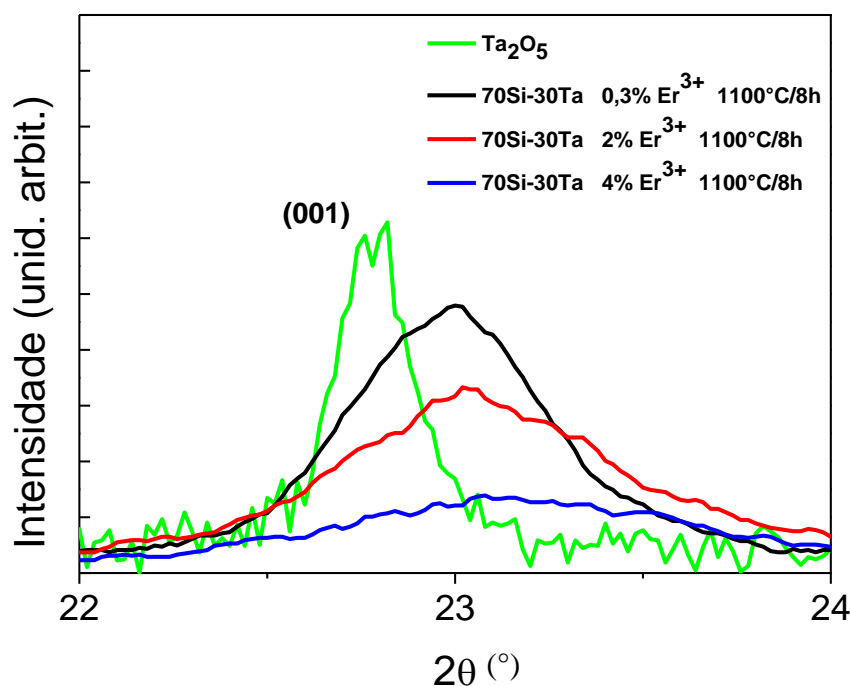


Figura 26. Ampliação dos difratogramas de raios X dos nanocompósitos de Ta₂O₅ puro, 70Si-30Ta dopados com 0,3; 2 e 4% em mol de íons Er³⁺ - tratados a 1100°C durante 8 horas – referente à difração do plano (001) do óxido de tântalo.

Na Figura 26 foi observado o deslocamento nas posições dos máximos de intensidades do pico atribuído ao plano (001), referentes às amostras de Ta₂O₅ puro, 70Si-30Ta dopadas com 0,3; 2 e 4% em mol de íons Er³⁺, apresentando posições em 22,84°; 23°; 23,02° e 23,08°; respectivamente. Tal deslocamento para valores maiores de 2θ indica que o aumento, na inserção de íons Er³⁺ nestes sistemas, ocasiona uma diminuição nas distâncias interplanares das estruturas de Ta₂O₅. Tal afirmação fica evidente ao avaliar a Lei de Bragg (Holler, 2009)

$$N\lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad (\text{Eq. 2})$$

Tal Equação 2 exprime o fenômeno de interferência construtiva entre ondas que são refletidas por uma rede cristalina e tem uma diferença de caminho ótico igual a um múltiplo inteiro N de λ . Onde d representa a distância entre os planos interatômicos, λ representa o comprimento de onda da radiação utilizada e θ é valor do ângulo entre o feixe de raios X e a plano do cristal Sendo assim, ao aumentar os valores de θ , espera-se que haverá uma diminuição nos valores de d , ou seja, um aumento nas distâncias interplanares.

Sendo assim podemos afirmar que íons Er^{3+} presentes nos nossos sistemas, podem propiciar uma diminuição nas distâncias interplanares do óxido de tântalo corroborando com a afirmação de que tais lantanídeos realmente localizam-se preferencialmente na estrutura do Ta_2O_5 . Com o intuito de avaliar as modificações ocasionadas pelas diferentes dopagens nestes sistemas, foi calculado o tamanho médio dos cristalitos de óxido de tântalo dispersos na matriz amorfa de sílica através da equação de Scherrer (SONG *et al.*, 1996).

$$B = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde B é o valor do diâmetro dos cristalitos; k é a constante de Scherrer que depende da morfologia do cristal, neste caso utilizou-se 0,89 atribuindo tais cristais como esféricos; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada; β é o valor da largura integrada (em radianos) dos picos de difração e θ é a posição (em radianos) dos máximos de intensidade dos mesmos.

Na Tabela 1 são apresentados os valores do diâmetro médio dos cristalitos presentes nas amostras, obtidos a partir do uso da equação de Scherrer para todos os picos do Ta_2O_5 .

Tabela 1. Valores do diâmetro médio dos cristalitos do óxido de tântalo puro e dos nanocompósitos dopados com diferentes concentrações de íons Er^{3+} , tratados a 1100°C durante 8 horas.

Amostras	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)
Ta_2O_5 puro	20,4
70Si-30Ta 0,3% Er^{3+} 1100°C/8h	9,9
70Si-30Ta 2% Er^{3+} 1100°C/8h	6,7
70Si-30Ta 4% Er^{3+} 1100°C/8h	4,0

Analisando a tabela acima, podemos afirmar que à medida que se aumenta a concentração de íons Er^{3+} nestes sistemas, ocorre uma diminuição no tamanho dos cristalitos de Ta_2O_5 , sendo tal comportamento, responsável pelo alargamento dos picos de difração de raios X e pela redução da intensidade dos mesmos - que proporcionam variações na área dos picos de difração - parâmetros estes que sob a perspectiva de ordenamento a longas distâncias implicam em redução do grau de cristalinidade dos sistemas. Foram realizados refinamentos de Rietveld, a fim de avaliar a influência das dopagens nas estruturas cristalinas das

vitrocerâmicas à base de SiO₂ e Ta₂O₅ e dos nanocristais de Ta₂O₅, obtidos pela metodologia sol-gel. Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros de rede obtidos a partir deste refinamento de estrutura.

Tabela 2. Parâmetros de rede das amostras à base de Ta₂O₅ e SiO₂/Ta₂O₅ puras e dopadas com íons 1% em mol de Er³⁺.

Parâmetros / Amostras	Ta ₂ O ₅ P2mm (Stephenson e Roth – 1971)	Ta ₂ O ₅ Puro	Ta ₂ O ₅ 1% Er ³⁺	60Si-40Ta Puro	60Si-40Ta 1% Er ³⁺
A	6,198 Å	6,1914 Å	6,2064 Å	6,2468 Å	6,2561 Å
B	40,290 Å	40,3012 Å	40,2531 Å	39,974 Å	39,8457 Å
C	3,888 Å	3,8905 Å	3,8834 Å	3,8815 Å	3,8724 Å

Analisando a Tabela 2, nota-se que a dopagem com íons Er³⁺ e a presença de óxido de silício nestes materiais, afetam muito pouco os parâmetros de rede do óxido de tântalo, sendo o parâmetro *b* o que apresenta uma mudança mais significativa dentre os demais, variando até 0,45 Å, entre os sistemas de Ta₂O₅ puro e 60Si-40Ta dopado com 1% em mol de íons Er³⁺. Tais mudanças corroboram com a afirmação de que os íons Er³⁺ ingressam na estrutura do óxido de tântalo, embora não seja possível afirmar o caráter predominante das dopagens, isto é, se os íons Er³⁺ se introduzem na matriz de Ta₂O₅ de maneira substitucional – ao átomo de Ta – ou intersticial. Vale ressaltar que deve haver os dois tipos de dopagens nestes sistemas, tendo em vista que o íon Er³⁺ possui um raio relativamente próximo ao do íon Ta⁵⁺ e, pelo cálculo da *razão dos raios iônicos*, foi possível verificar também que tal lantanídeo pode coordenar até 8 átomos nestes sistemas, diferentemente dos íons Ta⁵⁺ que coordenam 6 a 7 átomos de oxigênio (SHACKELFORD, 2008; KUBOTA *et al.*, 1994). Desta maneira, uma diferença no número de coordenação destes sistemas pode ser um dos fatores que afetam os parâmetros estruturais do óxido de tântalo. Cosentino e Muccillo (2001) verificaram em sistemas de soluções sólidas à base de tório e ítrio, que à medida que havia substituição de íons Y³⁺ por Th⁴⁺, ocorria diminuição da cela unitária devido à diferença dos seus raios iônicos.

A Figura 27 apresenta a estrutura tridimensional da estrutura do óxido de tântalo obtido nestes sistemas.

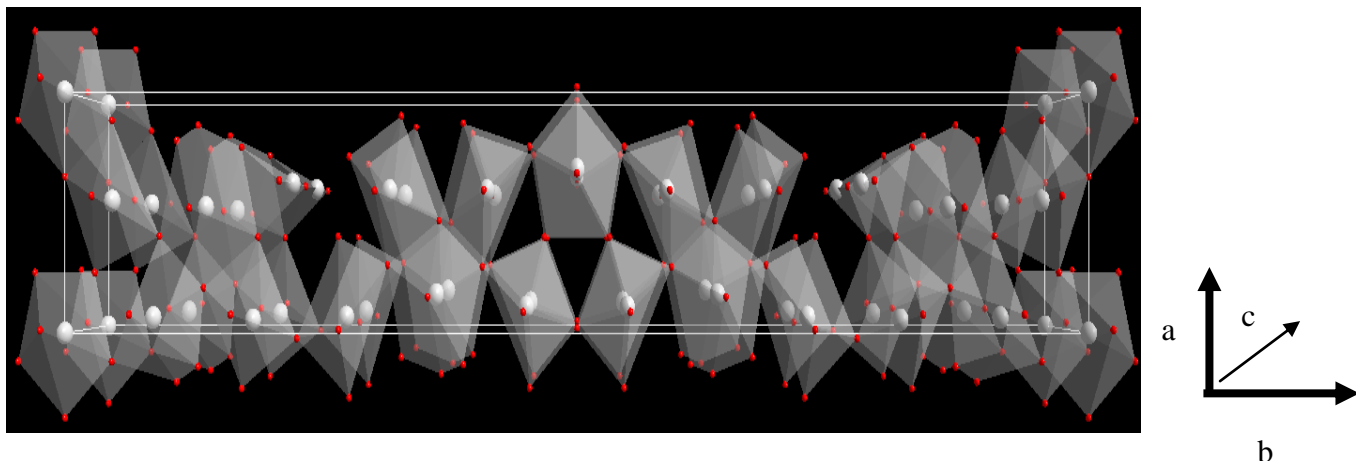


Figura 27. Representação tridimensional dos nanocristais de L- Ta_2O_5 obtidos neste trabalho, a partir da metodologia sol-gel.

Vale ressaltar que os valores dos parâmetros de rede para o óxido de tântalo obtido nestes sistemas são muito próximos dos valores apresentados por Stephenson e Roth (1971), os quais eram atribuídos à fase ortorrômbica L- Ta_2O_5 com grupo espacial $P2mm$.

Comparando a Figura 25 com a representação tridimensional proposta pelos autores citados acima – na Figura 3 – torna evidente a similaridade entre as mesmas.

Reflectância difusa

Como dito anteriormente, materiais à base de óxidos de tântalo e silício dopados com íons Er^{3+} – na forma de filmes – possuem aplicação como guias de onda ativos. Dispositivos para essa aplicação necessitam ser transparentes na região de operação para evitar perdas ópticas por absorção. Sendo assim torna-se necessária a identificação das regiões de absorção e reflexão destes materiais. Desta maneira foram realizadas medidas de espectroscopia de reflectância difusa para alguns nanocompósitos obtidos neste trabalho, a fim de analisar a influência da concentração de dopagem de íons Er^{3+} nos valores absolutos de band-gap destas vitrocerâmicas.

Nas Figuras 28 (a) e (b) são apresentados espectros de reflectância difusa de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,03; 0,3; 1 e 4% em mols de íons Er^{3+} .

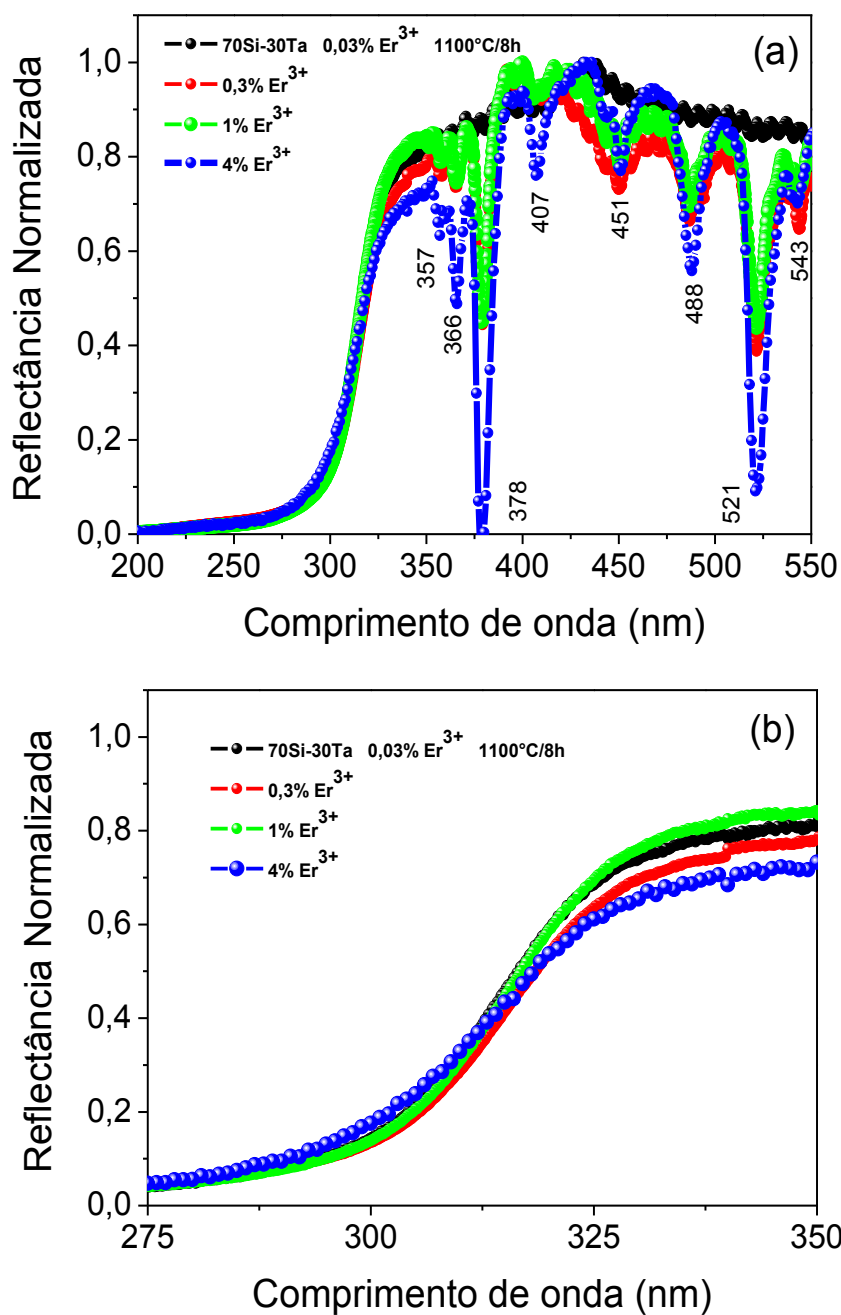


Figura 28. Espectros de reflectância difusa de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,03; 0,3; 1 e 4% em mols de íons Er³⁺ (a), região ampliada - dos espectros da Figura 28(a) – relativa a absorção do Ta₂O₅ (b).

A partir da análise da Figura 28 (a) nota-se que, exceto a amostra contendo 0,03% em mols de íons Er³⁺, todas as amostras apresentam sinais de absorção dos íons Er³⁺ presentes na matriz de Ta₂O₅, além da absorção da matriz, localizada na região abaixo de 350 nm.

As bandas de absorção dos íons Er^{3+} são atribuídas às transições do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para os estados excitados $^2\text{K}_{15/2}$, $^2\text{G}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2+}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, para os comprimentos de onda 357, 366, 378, 407, 451, 488, 521 e 543 nm, respectivamente (BARBOSA *et al.*, 2006; RONCHIN *et al.*, 2001).

A partir dos resultados de reflectância difusa destes compósitos foi possível realizar os cálculos dos valores absolutos do *band-gap* destes materiais, para a região de interesse, ressaltada na Figura 28 (b) – abaixo de 350 nm –, através da Equação de Kubelka-Munk (PATTERSON *et al.*, 1977).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo R_{∞} a reflectância normalizada e as incógnitas K e S, os coeficientes de absorção e dispersão da luz por unidade de comprimento, respectivamente. Tais cálculos foram realizados considerando que os materiais obtidos apresentam *band-gap* indiretos, devido a defeitos na matriz que permitem a emissão de fônons de rede.

Segundo Lazaro *et al.*, *band-gap* indiretos ocorrem quando o máximo da banda de valência (BV) e o mínimo da banda de condução (BC) localizam-se em pontos diferentes da zona de Brillouin, enquanto que *band-gap* diretos, envolvem sistemas onde o máximo da BV e o mínimo da BC coincidem no mesmo ponto da zona de Brillouin. Desta maneira, a presença de defeitos na matriz ocasiona um desencontro entre o máximo da BV e o mínimo da BC.

Na Figura 29 são apresentados os valores de *band-gap* obtidos, a partir da Equação 4, em função da concentração de íons Er^{3+} .

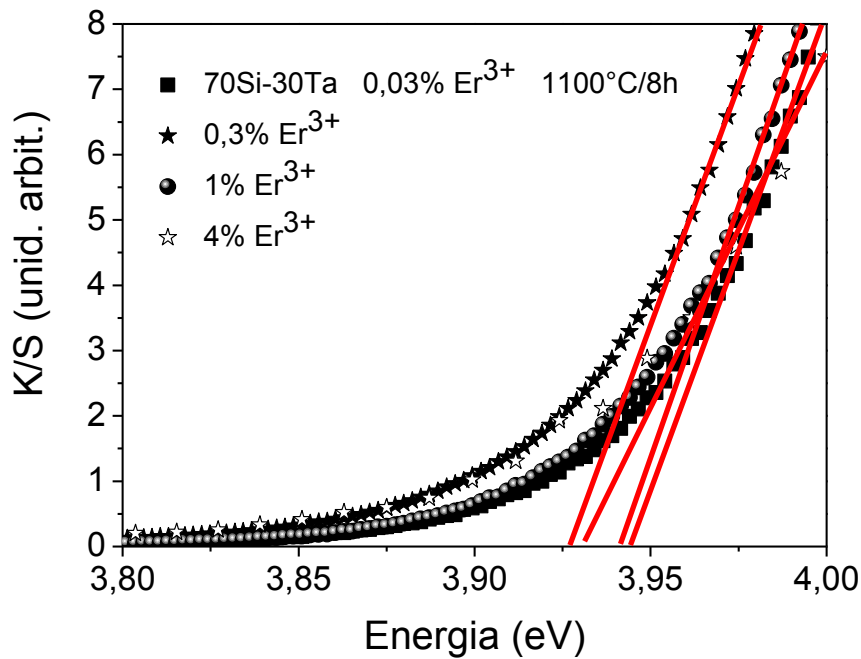


Figura 29. Gráficos dos valores de *band-gap*, dos materiais à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,3; 1 e 4% em mols de íons Er^{3+} , tratados termicamente a 1100°C durante 8 horas, obtidos experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva K/S em função da energia, para o valor da ordenada igual a zero.

Segundo Chaneliere *et al.* (1998), o Ta_2O_5 cristalino apresenta valores de *band-gap* entre 3,9 e 4,5 eV, sendo tal variação apresentada de acordo com o método de preparação destes óxidos. Como o SiO_2 possui seu *band-gap* em torno de 8,5 eV (YANG *et al.*, 2006), espera-se que os materiais em estudo apresentem valores entre tais intervalos.

Analisando a Figura 29, podemos observar que os valores de *band-gap* destes materiais, tratados termicamente a 1100°C durante 8 horas, variam muito pouco em função do aumento da dopagem, apresentando valores entre 3,91 e 4,01 eV para todos os sistemas tratados a 900, 1000 e 1100°C . Tais tratamentos térmicos promovem a eliminação de defeitos estruturais, fazendo com que as modificações estruturais geradas em decorrência do acréscimo de íons Er^{3+} , não propiciem diferenças significativas entre níveis eletrônicos na matriz, de modo a não alterar significativamente os valores de *band gap* destas vitrocerâmicas.

Ferrari (2010) verificou que filmes à base de SiO_2 e Ta_2O_5 dopados com íons érbio, apresentaram valores decrescentes de *band-gap* em função do aumento da concentração de Ta_2O_5 nos sistemas – entre 4,89 e 4,35 eV – devido ao fato do óxido de tântalo apresentar valores de *band-gap* menores que os valores apresentados pela sílica, como apresentado acima. Comparando o valor de *band-gap* referente ao filme à base de 70Si/30Ta dopado com 0,3% em mol de íons Er^{3+} (4,51 eV) com os valores obtidos para pós com mesma razão entre Si-Ta obtidos neste trabalho, foi verificado que embora a razão entre Si-Ta seja a mesma, os

materiais na forma de pós apresentaram menores valores de band-gap, sendo tais diferenças atribuídas aos diferentes processos de densificações sofridos nos materiais na forma de filmes e pós. Tendo em vista que os filmes caracterizados por Ferrari (2010) sofreram tratamentos térmicos à 900°C durante 9 minutos, enquanto que os nanocompósitos obtidos neste trabalho foram submetidos a tratamentos térmicos à 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

Espectroscopia de espalhamento Raman

Como apresentado anteriormente, Stephenson e Roth (1971) verificaram que a cela unitária ideal para o $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ possui 22 átomos de Ta e 58 átomos de O e, como a estrutura sofre três distorções planares por cela unitária, há uma redução no número de coordenação de alguns átomos metálicos localizados em um dos planos. Sendo assim a cela unitária real da fase $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ contém 22 átomos de Ta e 55 átomos de O, portanto alguns átomos metálicos reduzem seu número de coordenação de 7 para 6. Ramprasad (2003) e Stephenson e Roth (1971) sugerem que tal redução no número de coordenação do tântalo origina octaedros na cela unitária, além das bipirâmides pentagonais existentes na mesma. Desta maneira, a união entre tais formas geométricas, ao se ligarem umas as outras, podem propiciar distorções ao longo da cela unitária do $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$, originando novos sítios de simetria na estrutura, como apresentado no item 1.2.1 da Introdução deste trabalho.

Para a forma geométrica bipirâmide pentagonal (D_{5h}), pôde ser verificada as seguintes representações irreduzíveis (Γ) $2A_1' + 3E_1' + 2E_2' + 2A_2'' + 1E_1'' + 1E_2''$, correspondentes aos modos normais de vibração, possuindo 8 modos ativos na espectroscopia Raman, além de outros 8 modos ativos pela espectroscopia de absorção na região do IV.

Já para a forma geométrica octaédrica (O_h) verificou-se a presença das representações irreduzíveis A_{1g} , E_g , T_{2g} , $2T_{1u}$ e T_{2u} , como modos normais de vibração, sendo 6 modos ativos no Raman e 6 diferentes modos ativos no infravermelho.

Como o óxido de tântalo obtido nestes sistemas apresenta um sistema cristalino ortorrômbico e sabendo que tal sistema apresenta a predominância de formas geométricas com grupos pontuais D_2 , C_{2v} e D_{2h} (COTTON, 1990); acredita-se que o tal óxido ortorrômbico sofre distorções planares que propiciam um abaixamento de simetria, levando o sistema que “teoricamente” deveria apresentar apenas grupos pontuais D_{5h} e O_h , a um sistema cristalino que contenha grupos D_2 , C_{2v} e D_{2h} .

Tal abaixamento de simetria explica o perfil alargado das bandas dos espectros Raman de algumas amostras na forma de pós, com razão molar 70Si-30Ta dopadas com 0,01% em mols de íons Er^{3+} e Ta_2O_5 puro, sendo tais espectros apresentados na Figura 30.

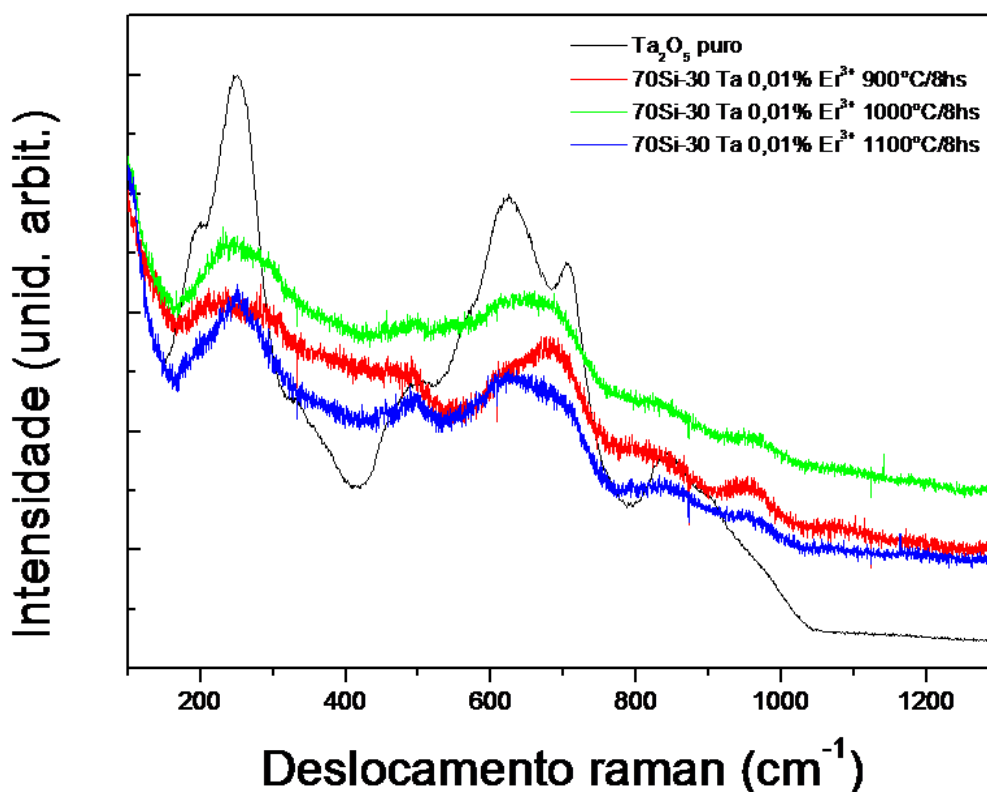


Figura 30. Espectros de espalhamento Raman das amostras com a razão 70Si-30Ta dopadas com 0,01% em mol de íons Er^{3+} tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas, além da amostra de Ta_2O_5 puro.

A Figura 30 permite verificar que o perfil alargado das bandas, está associado à presença de muitos sítios de simetria distintos, devido às distorções existentes na estrutura ortorrômbica, podendo haver formas geométricas na cela unitária que se enquadram em diversos grupos pontuais, não se resumindo apenas aos grupos D_{5h} e O_h . Além disso, foi possível observar que as distorções planares destes sistemas cristalinos podem originar um número maior de modos vibracionais em função do abaixamento de simetria, além dos 14 modos já levantados a partir das formas D_{5h} e O_h . Sendo assim, espera-se que surjam mais modos vibracionais no espectro do óxido em questão, podendo alguns modos vibracionais possuir frequências similares ou próximas, promovendo a sobreposição dos mesmos e, consequentemente, um alargamento das bandas, como é observado na Figura 30. Vale ressaltar que os espectros das vitrocerâmicas são dominados praticamente pelos modos

vibracionais do Ta₂O₅, devido a elevada polarizabilidade, não sendo possível evidenciar bandas características da rede de SiO₂ ou mesmo da ligação entre Si-O-Ta.

A partir destes espectros de espalhamento Raman do sistema à base de 70Si-30Ta, nota-se que à medida que a temperatura de tratamento térmico é elevada, há um aumento da similaridade entre os espectros destes sistemas com o espectro do L-Ta₂O₅ puro, visto que há uma maior resolução dos sinais do espectro da amostra vitrocerâmica tratada a 1100°C.

Wang *et al.* (2003) e Dobal *et al.* (2001) estudando sistemas cerâmicos octaédricos à base de (Ta₂O₅)_{1-x}(TiO₂)_x atribuíram bandas de espectros Raman posicionadas abaixo de 450 cm⁻¹ a estiramentos O-Ta-O e/ou O-Ti-O e bandas entre 450 e 900 cm⁻¹ a estiramentos Ta-O e/ou Ti-O. Gouveia-Neto *et al.* (2010) constataram a formação de nanocristais de óxido de tântalo, em sistemas semelhantes aos presentes neste trabalho, dispersos em matrizes amorfas de sílica, além de observarem o aumento no tamanho das partículas de Ta₂O₅ em função da temperatura de tratamento térmico. Analisando a Figura 30, percebemos que a amostra tratada a 1100°C apresenta picos bem resolvidos em 250 e 500 cm⁻¹ referentes ao óxido de tântalo. Sendo assim, podemos afirmar que o tratamento térmico destes materiais promove uma separação de fase destes sistemas, cristalizando nanopartículas de óxido de tântalo dispersas na matriz amorfa de sílica à medida que estas amostras estão sofrendo o processo de sinterização devido a formação de um sistema binário de SiO₂ e Ta₂O₅, corroborando com o que foi observado anteriormente – para estes mesmos sistemas – por Ferrari *et al.* (2010).

Com o intuito de avaliar a estrutura destes nanocompósitos dopados, foram realizadas medidas de espectroscopia de espalhamento Raman de sistemas vitrocerâmicos à base de SiO₂ e Ta₂O₅ – com razões molares entre Si e Ta de 90-10, 80-20, 70-30, 60-40 e 50-50, dopados com 0,3% em mols de íons Eu³⁺ – sendo tais espectros apresentados na Figura 31.

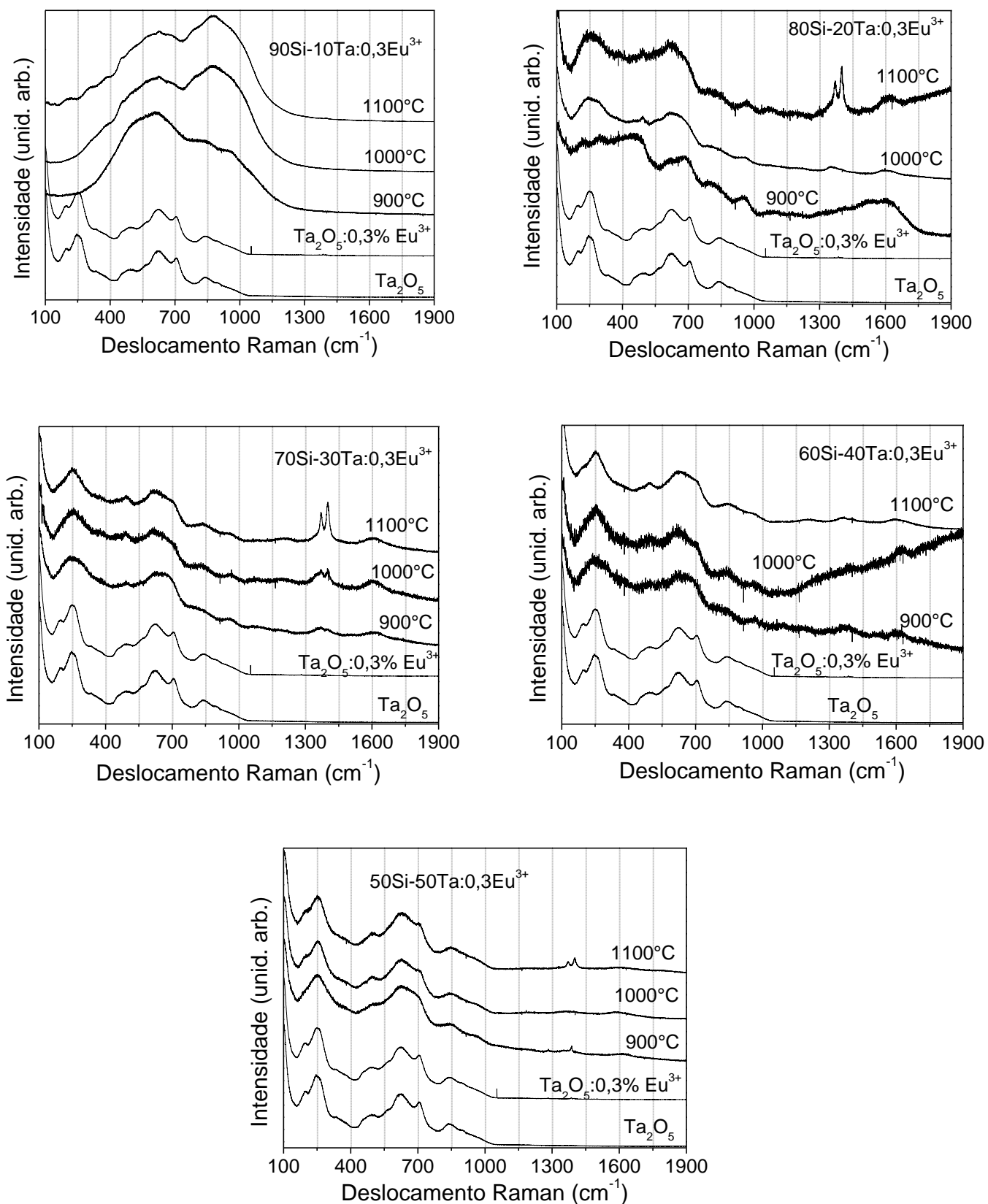


Figura 31. Espectros de espalhamento Raman das amostras com a razão molar entre Si-Ta de 90-10 (a), 80-20 (b), 70-30 (c), 60-40(d) e 50-50 (e) dopadas com 0,3% em mol de íons Eu³⁺ tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas, além de amostras de Ta₂O₅ puro e dopado com 0,3% em mol de íons Eu³⁺.

Analisando os espectros apresentados na Figura 31 foi possível verificar que no sistema à base de 90Si-10Ta há a predominância dos óxidos de silício e tântalo ainda amorfos para amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Ainda nesta amostra à base de 90Si-10Ta, fica evidenciada a intensa luminescência da matriz de óxido de silício na região entre 400 e 1100 cm^{-1} e, à medida que acrescenta-se tântalo nestes sistemas, nota-se uma ligeira separação de fases nos mesmos, principalmente a 1100 °C, tendo em vista que o perfil do espectro fica mais bem resolvido nas regiões onde há bandas características do óxido de Ta. Além disso, é possível observar, que todas as razões molares entre Si e Ta apresentaram o início de cristalização de nanopartículas de óxido de tântalo nestes sistemas, quando sinterizados a 1100°C, exceto as amostras 90Si-10Ta, como pode ser verificado nas Figuras 32 e 33.

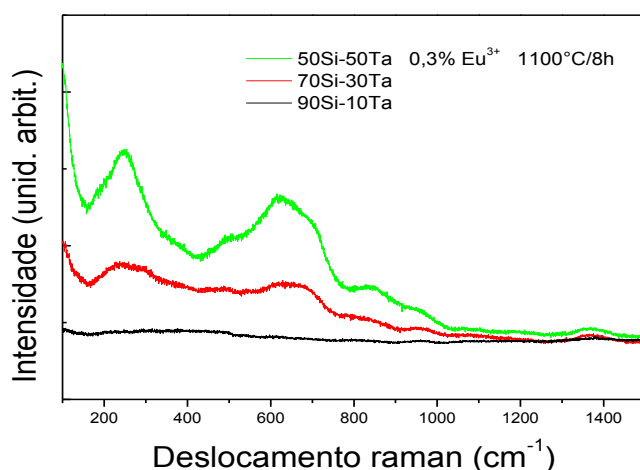


Figura 32. Espectros de espalhamento Raman das amostras com as razões molares entre Si-Ta de 90-10, 70-30 e 50-50 dopadas com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas.

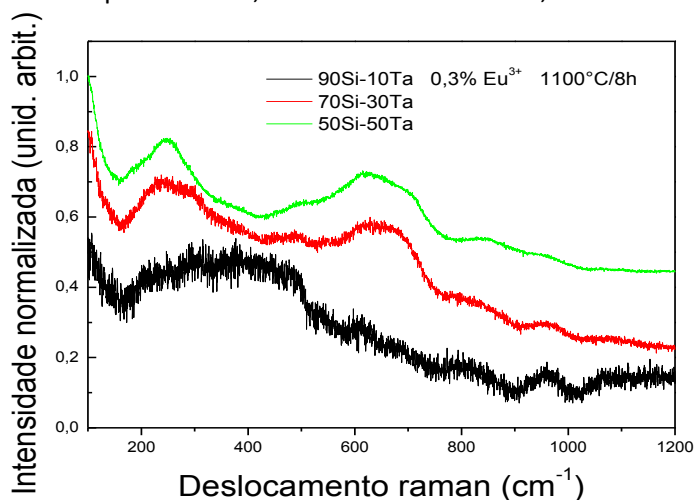


Figura 33. Espectros de espalhamento Raman normalizados das amostras com as razões molares entre Si-Ta de 90-10, 70-30 e 50-50 dopadas com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas.

Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Com o intuito de corroborar com o estudo estrutural apresentado anteriormente, foram realizadas medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) para nanocompósitos à base de 70Si-30Ta dopados com 0,3; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} sinterizados a 1100°C , sendo seus respectivos espectros apresentados na Figura 34.

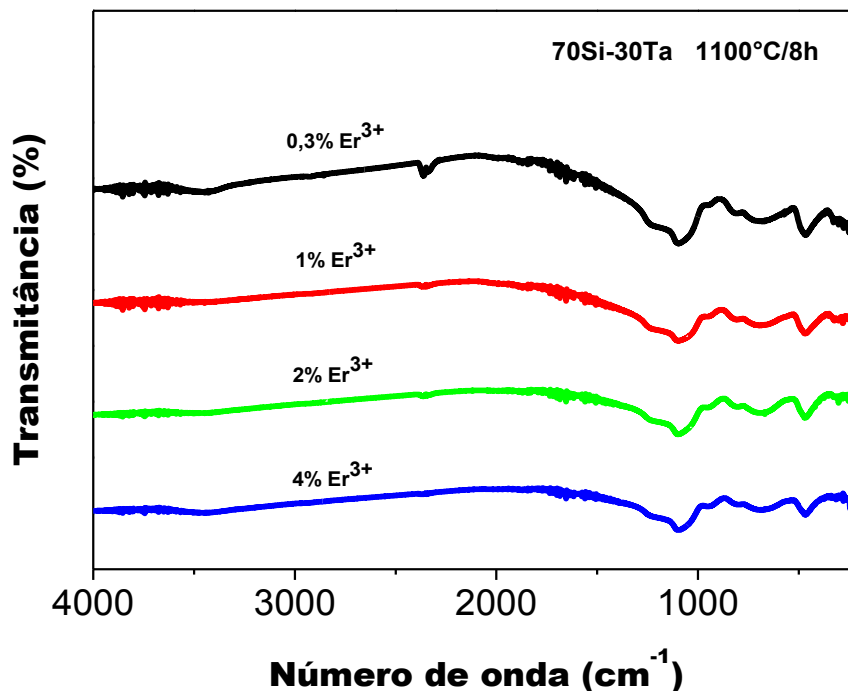


Figura 34. Espectros vibracionais de absorção na região do IV de sistemas à base de 70Si-30Ta dopados com 0,3; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} tratados a 1100°C durante 8 horas.

De acordo com a Figura 34, é possível verificar que tais espectros apresentam bandas pouco intensas nas regiões de 3432 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do grupo OH e à deformação angular de moléculas de água, respectivamente (ALMEIDA *et al.*, 1990); sendo tais magnitudes de intensidades conferidas à densificação destes materiais quando tratados a 1100°C durante 8 horas.

Os tratamentos térmicos submetidos aos nanocompósitos são extremamente determinantes para o bom desempenho destes sistemas como amplificadores ópticos, tendo em vista que a presença de grupos OH contribuem muito para a desativação de estados excitados do íon Er^{3+} . Tal desativação é atribuída à forte absorção do grupo OH em torno de 3255 cm^{-1} , que é exatamente a metade do número de onda de emissão do íon Er^{3+} ,

aproximadamente 6451 cm^{-1} (para 1550 nm). Sendo assim, a presença de dois grupos OH no sistema absorverá a energia emitida por cada íon Er^{3+} , em torno de 6450 cm^{-1} .

A Figura 35 apresenta a ampliação da Figura 33, na região entre 1400 e 200 cm^{-1} .

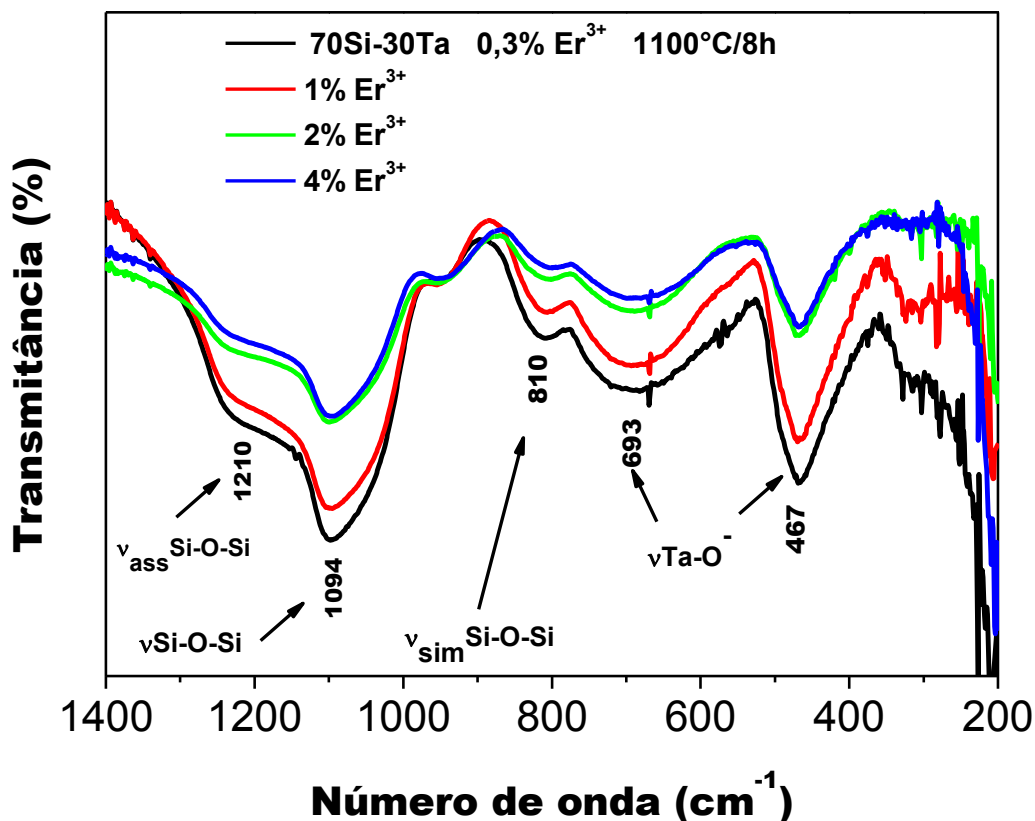


Figura 35. Espectros vibracionais de absorção na região do IV, ampliados na região entre 1400 e 200 cm^{-1} , de sistemas à base de $70\text{Si-}30\text{Ta}$ dopados com 0,3; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 1100°C durante 8 horas.

A partir da Figura 35 foi possível observar – com uma maior resolução – que os sinais localizados em 1094 , 810 , 690 e em 467 cm^{-1} , são atribuídos ao estiramento Si-O-Si (ALMEIDA *et al.*, 1990), estiramento simétrico Si-O-Si (ALMEIDA *et al.*, 1990) e ao estiramento Ta-O⁻ (WADA *et al.*, 2004), respectivamente. Foi notado também que a banda localizada entre 770 e 530 cm^{-1} com um máximo em 693 cm^{-1} , é atribuída aos modos vibracionais presentes no Ta_2O_5 (WADA *et al.*, 2004). Em 1210 cm^{-1} há um largo ombro atribuído a componente óptica longitudinal do estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si, localizado em 1094 cm^{-1} .

Na região de 950 cm^{-1} há uma banda pouco pronunciada, atribuída ao estiramento assimétrico de Si-O-Ta (GUIU e GRANGE, 1994), tal modo vibracional foi atribuído à

estiramentos assimétricos Si-O-M observados em sistemas vítreos à base de SiO₂-TiO₂ e SiO₂-V₂O₅ (MARTENS *et al.*, 1993 e RAO *et al.*, 1992).

Vale ressaltar que não foram observadas mudanças significativas entre intensidades de bandas pela análise de FTIR à medida que altera-se a concentração de íons Er³⁺ para uma mesma relação molar entre silício e tântalo.

Espectroscopia de fotoluminescência de óxido de tântalo e nanocompósitos dopados com íons Eu³⁺

Para estudar mais detalhadamente sobre a distribuição dos íons terras raras na estrutura da matriz à base de sílica e óxido de tântalo, tais matrizes foram dopadas com íons Eu³⁺, na tentativa de utilizar tais materiais como sondas estruturais.

Nanocompósitos com razões molares entre Si/Ta de 90/10, 70/30 e 50/50 dopados com 0,3% em mols de íon Eu³⁺, foram submetidos à espectroscopia de fotoluminescência e os espectros de emissão, excitação e as curvas de decaimento de emissão (para cálculo do tempo de vida) das amostras 70Si-30Ta tratadas a 900, 1000 e 1100°C são apresentados nas Figuras 36 e 37.

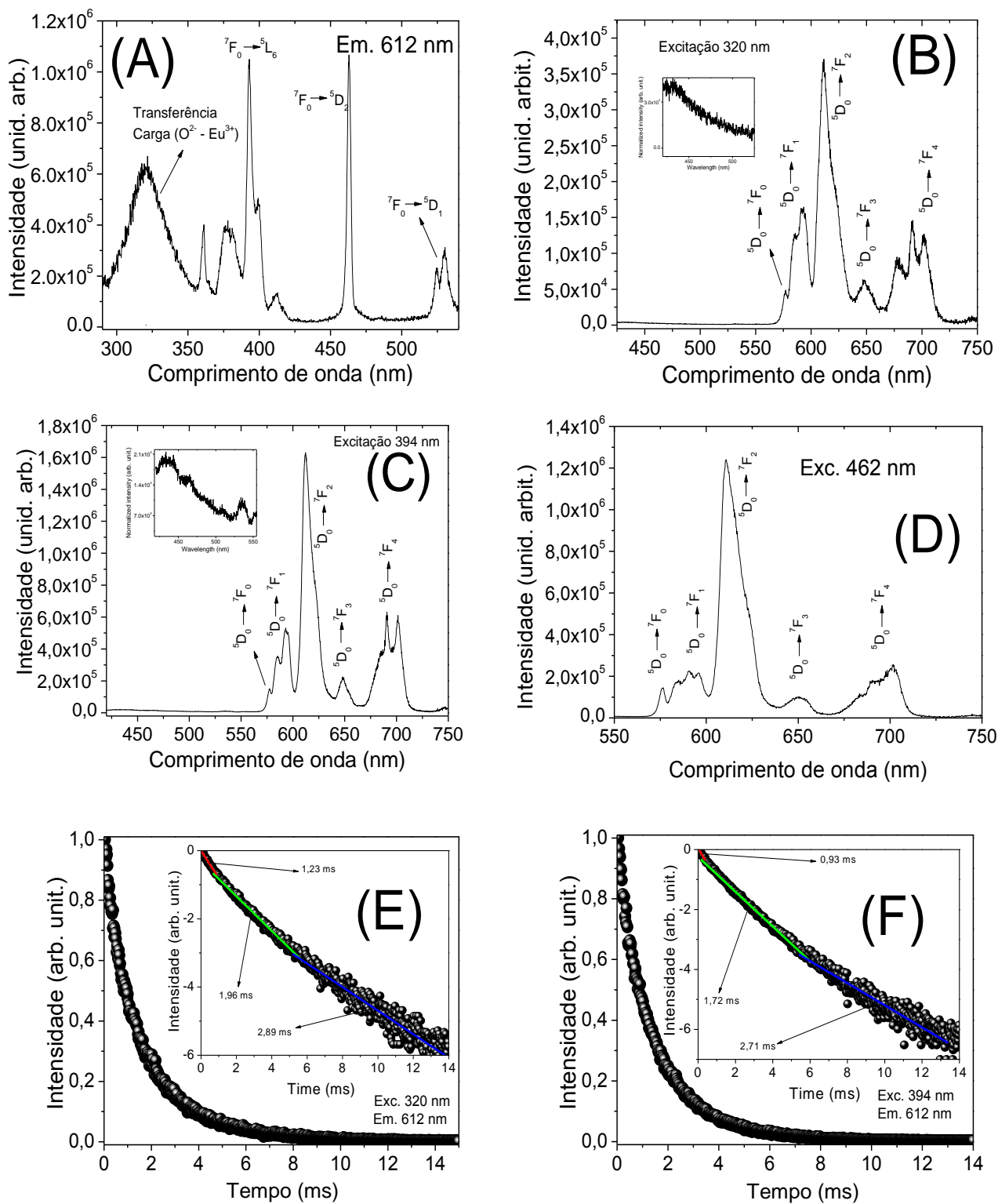


Figura 36. (A) Espectro de excitação fixando emissão em 612 nm, (B) Espectro de emissão fixando excitação em 320 nm, (C) Espectro de emissão fixando excitação em 394 nm (D) Espectro de emissão fixando excitação em 462 nm, (E) Curva de decaimento de emissão fixando excitação em 320 nm e emissão em 612 nm, (F) Curva de decaimento de emissão fixando excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, do íon Eu^{3+} dos nanocompósitos à base de $70\text{Si}-30\text{Ta}$, tratados termicamente a 900°C durante 8h.

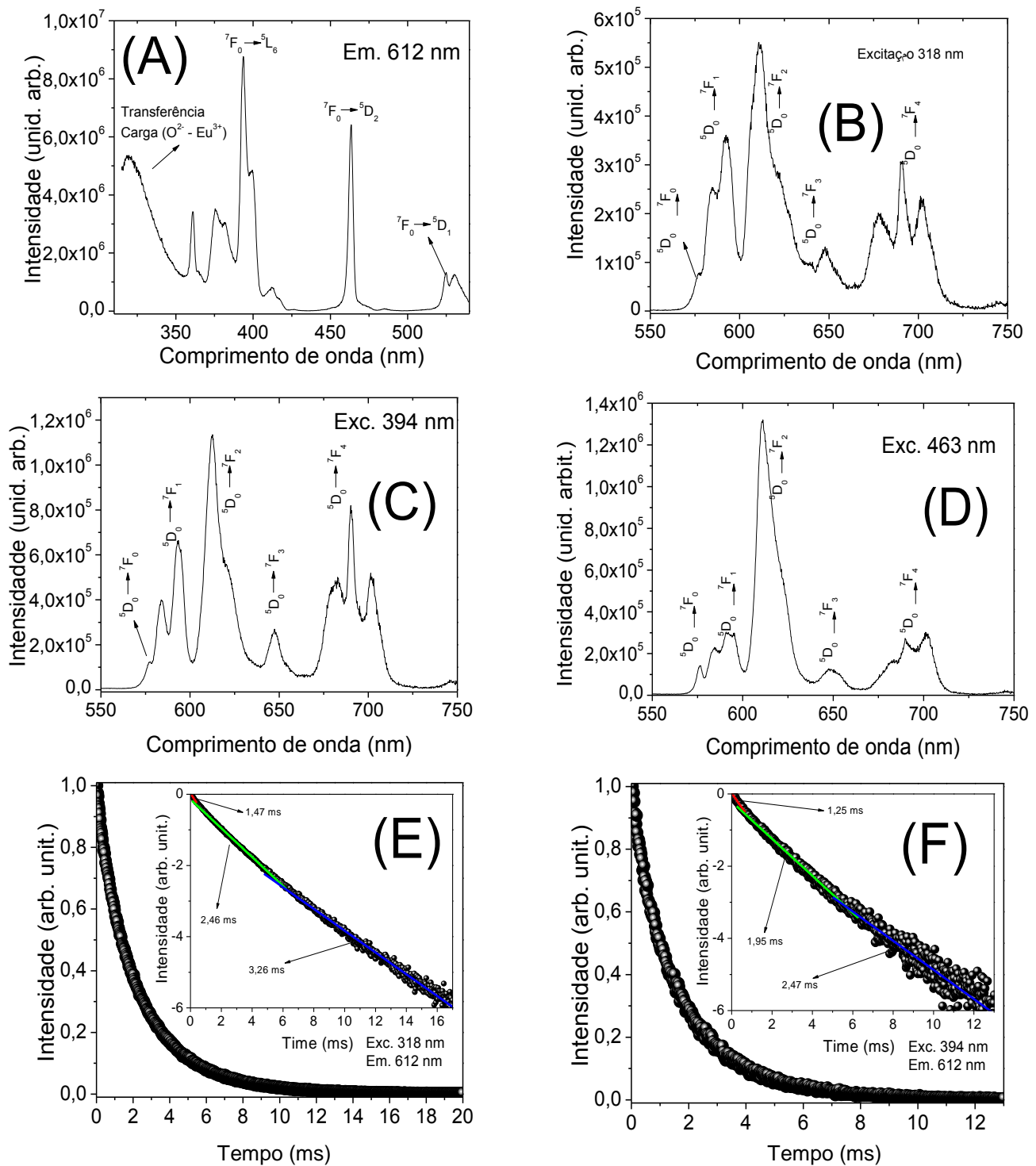


Figura 37. (A) Espectro de excitação fixando emissão em 612 nm, (B) Espectro de emissão fixando excitação em 318 nm, (C) Espectro de emissão fixando excitação em 394 nm, (D) Espectro de emissão fixando excitação em 463 nm, (E) Curva de decaimento de emissão fixando excitação em 318 nm e emissão em 612 nm, (F) Curva de decaimento de emissão fixando excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, do íon Eu^{3+} dos nanocompósitos à base de 70Si-30Ta, tratados termicamente a 1100°C durante 8h.

A partir das Figuras 36 e 37 foi possível observar nos espectros de excitação fixando emissão em 612 nm, a presença de bandas largas na região abaixo de 350 nm, atribuídas à transferência de carga entre O^{2-} — Eu^{3+} . Linhas finas acima de 350 nm observadas nos espectros de excitação são atribuídas às transições ${}^5F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (~394nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (~460nm) e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (~530 nm) do íon Eu^{3+} . Não foram observadas diferenças significativas entre os perfis das bandas dos espectros de excitação para as demais amostras. Os espectros de emissão foram obtidos fixando-se o comprimento de onda de excitação nas regiões atribuídas à região de transferência de carga entre O^{2-} - Eu^{3+} (em torno de 318-320 nm), os quais apresentaram uma pequena variação entre algumas amostras. Foram obtidos também, espectros de emissão excitando em torno de 394 nm – transição ${}^5F_0 \rightarrow {}^5L_6$ – e na região de 463nm, conferida à transição ${}^5F_0 \rightarrow {}^5D_2$. Todos os espectros de emissão apresentam bandas referentes às transições f-f do íon Eu^{3+} atribuídas à ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (~576 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (~591 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~612 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (~650 nm) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (~690 nm); indicando que relaxações não radiativas, a partir de níveis mais elevados que o estado 5D_0 , são bem prováveis de ocorrerem nestes sistemas (SECU *et al.*, 2009). Todas as bandas presentes nos espectros de emissão são atribuídas às transições permitidas por dipolo elétrico, com exceção da banda próxima a 591 nm, atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, sendo tal transição permitida por dipolo magnético, fazendo com que sua intensidade não varie em função de qualquer alteração que ocorra na vizinhança do íon Eu^{3+} , ou seja, independentemente da matriz em que os íons Eu^{3+} estejam localizados suas intensidades não serão alteradas. Sendo assim, verificou-se o perfil da intensidade da transição atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ – permitida por dipolo elétrico forçado e localizada na região de 612 nm – a partir da razão entre a área da mesma com a área da banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, para todas as amostras tratadas termicamente a 900 e 1100°C durante 8 horas, sendo tais valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Razão entre áreas das bandas atribuídas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu^{3+} , fixando excitação em 394 nm para todos os nanocompósitos com diferentes razões entre Si/Ta, tratados termicamente a 900 e 1100°C durante 8h.

Amostras	Razão entre transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
90Si-10Ta:0,3% Eu^{3+} 900°C	4,6
90Si-10Ta:0,3% Eu^{3+} 1100°C	2,9
70Si-30Ta:0,3% Eu^{3+} 900°C	3,3
70Si-30Ta:0,3% Eu^{3+} 1100°C	2,2
50Si-50Ta:0,3% Eu^{3+} 900°C	3,1
50Si-50Ta:0,3% Eu^{3+} 1100°C	2,9

A partir da Tabela 3, nota-se para as três razões entre Si-Ta, que a intensidade relativa da banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (hipersensível), localizada em 612 nm, diminui à medida que a temperatura de tratamento térmico é aumentada. Tal determinação entre as razões das áreas das transições, hipersensível e permitida por dipolo magnético, nos possibilita avaliar a assimetria da coordenação do íon Eu^{3+} nestes materiais, isto é, possíveis distorções na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . Desta maneira, nota-se que a diminuição nesta relação entre intensidades integradas destas transições é um indicativo de que a simetria local do íon Eu^{3+} aumenta em função do tratamento térmico submetido a estes sistemas. Verificou-se que o perfil dos espectros de emissão com excitações em 319, 394 e 463 nm se assemelha muito ao perfil de espectros de emissão, utilizando estas mesmas regiões de excitação, do tantalato de gadolínio e európio, $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$, sendo a razão entre RE:Ta de 1:1 e RE = Gd + Eu, estudado por Gonçalves *et al.* (2004), como podem ser observados na Figura 38.

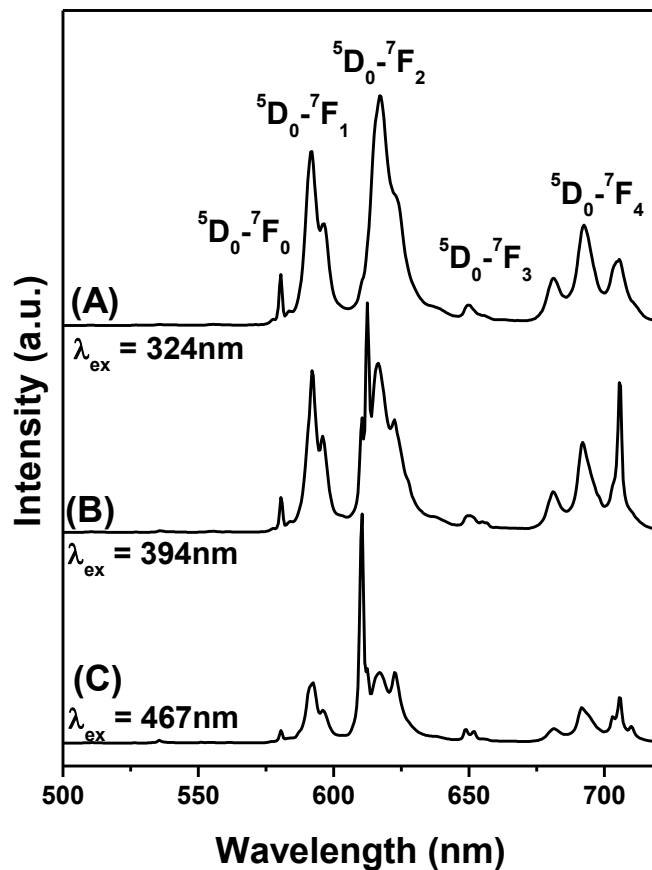


Figura 38. Espectros de emissão de $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$, com razão entre $\text{Eu}:\text{Gd}$ de 1:9, tratado termicamente a 1100°C durante 2h, excitados com 324(A), 394 (B) e 467(C) nm.
 Fonte: Gonçalves *et al.* (2004).

Comparando a similaridade entre os perfis dos espectros do tantalato de gadolínio e európio, apresentados na Figura 38, com os espectros de uma amostra 50Si-50Ta dopada com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} - tratada termicamente a 1100°C durante 8h – (apresentados na Figura 39); é possível verificar que os ambientes em que os íons Eu^{3+} se encontram nestes materiais, são muito semelhantes entre ambas as estruturas.

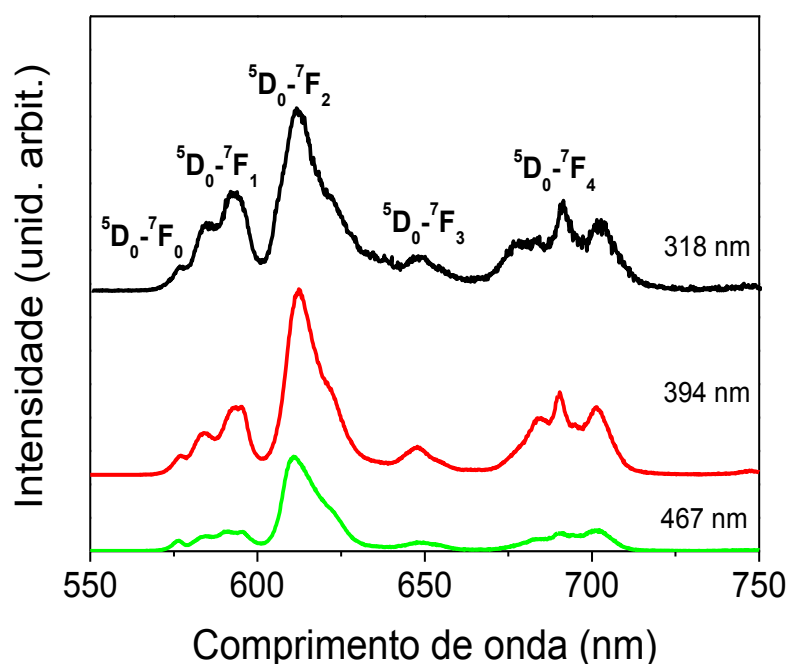


Figura 39. Espectros de emissão de nanocompósitos à base de 50Si-50Ta dopados com 0,3% em mol de íons Eu^{3+} , tratados termicamente a 1100°C durante 8h, excitados em 318, 394 e 467 nm.

Com o intuito de estudar mais profundamente a respeito do ambiente em que tais lantanídeos estão localizados, foi realizado um levantamento bibliográfico buscando relacionar materiais que apresentavam perfis de absorção e excitação, similares aos encontrados para os sistemas obtidos neste trabalho. Cavalli *et al.* (2006) e (2009) verificaram que estruturas de $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$, como $\text{Nd}^{3+}:\text{YTa}_7\text{O}_{19}$, $\text{Nd}^{3+}:\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ e $\text{Nd}^{3+}:\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ apresentam estruturas hexagonais formadas por duplas camadas de bipirâmides pentagonais, TaO_7 , intercaladas por camadas de antiprismas trigonais alternadamente ocupados com íons TR^{3+} ou Ta^{5+} . Embora as fases cristalinas não sejam as mesmas, algumas das formas geométricas que compõem as celas unitárias destes sistemas são as mesmas, como as bipirâmides pentagonais; desta maneira alguns dos ambientes em que os íons lantanídeos são encontrados nestes materiais, são os mesmos. Vale ressaltar que há inúmeros sítios de simetria em que os íons Ta^{5+} e Eu^{3+} podem ocupar nestes materiais, mas é possível verificar que dentre tais sítios, o perfil do espectro dos nossos materiais se assemelha ao perfil de tantalatos de terras raras com estruturas $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$. Na Figura 40, é apresentada a estrutura do $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$ apresentada por Cavalli *et al.* (2009) evidenciando que a coordenação de íons Eu^{3+} nestes antiprismas trigonais é igual 8, como prevista anteriormente pelo cálculo da razão dos raios iônicos de Eu^{3+} e O^{2-} .

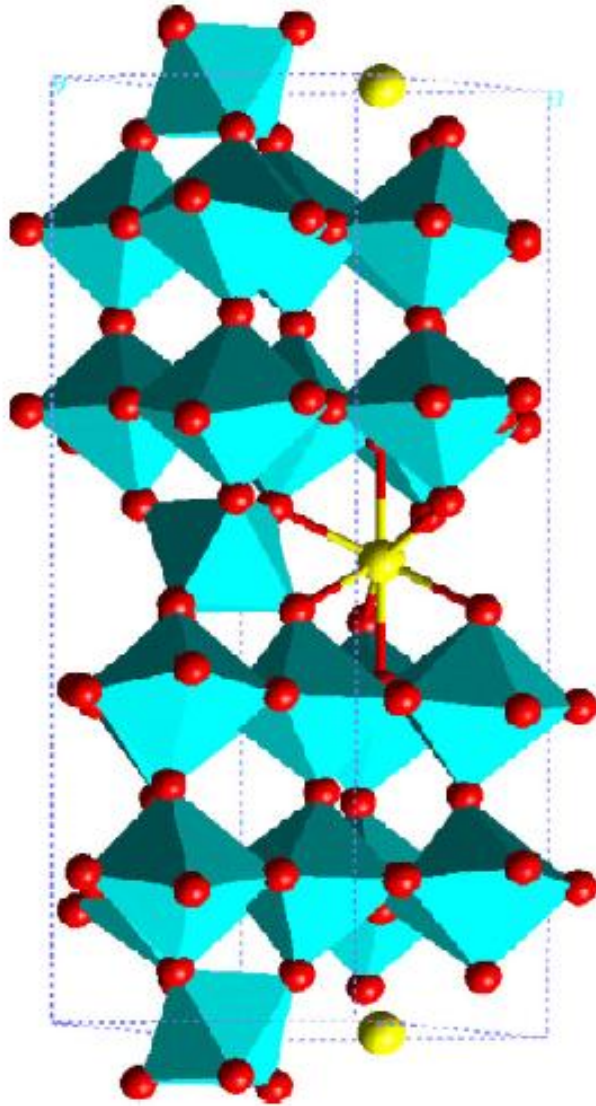


Figura 40. Estrutura de $RETa_7O_{19}$ apresentada por Cavalli *et al.* (2009).

Honma *et al.* (1998) verificaram também que a estrutura de $Gd_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ apresenta os íons terras-raras intercalados entre bicamadas de TaO_6 , apresentadas na Figura 41, sendo tais octaedros presentes na estrutura ortorrômbica dos nossos materiais, além das bipirâmides pentagonais, TaO_7 .

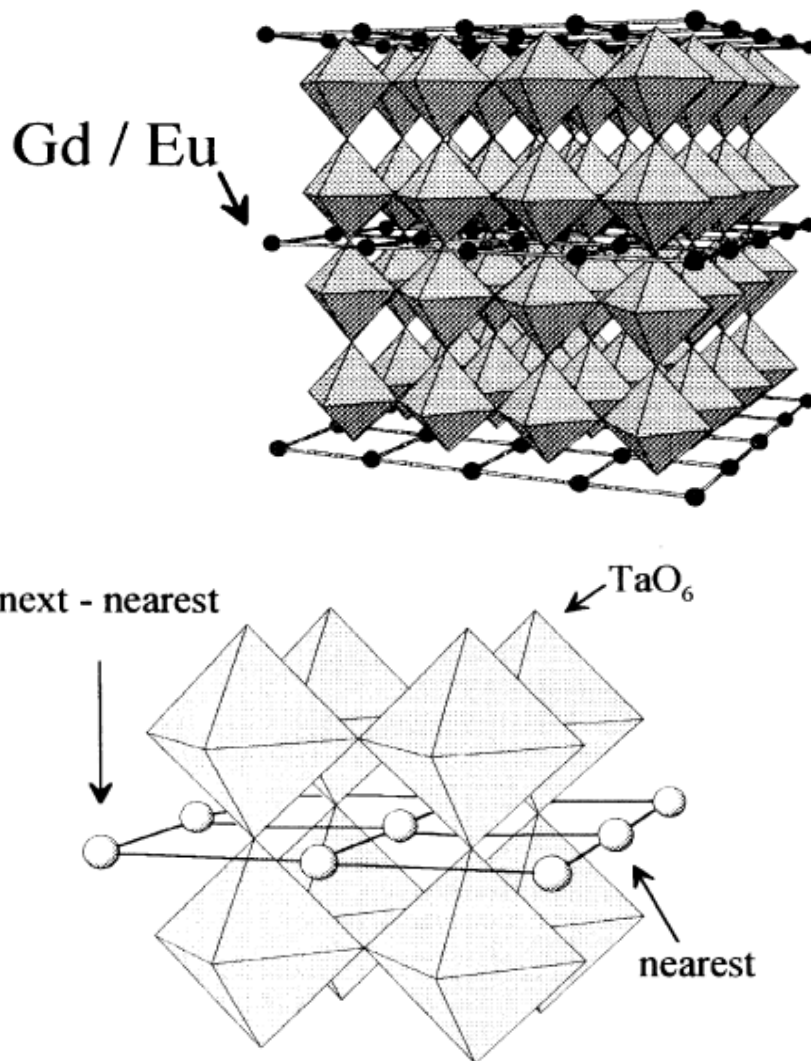


Figura 41. Estrutura de $Gd_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ apresentada por Honma *et al.* (1998).

Kubota *et al.* (1994) verificaram pela razão entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que o ambiente em que o íon lantanídeo se encontra no $EuTa_7O_{19}$, não possui centro de simetria. Estes autores notaram também que o íon Eu^{3+} encontra-se coordenado por 8 átomos de oxigênio, sendo tal ambiente envolvido por bipirâmides pentagonais, TaO_7^{9-} e octaedros, TaO_8^{11-} , sendo as mesmas formas geométricas encontradas na fase ortorrômbica do Ta_2O_5 presente nos materiais sintetizados neste trabalho. Na Tabela 4 são apresentados os valores de tempo de vida do íon Eu^{3+} para todas as amostras submetidas a medidas de fotoluminescência.

Tabela 4. Valores de tempo de vida do íon Eu^{3+} fixando excitação em diferentes comprimentos de onda e emissão em 612 nm, para todos os nanocompósitos com diferentes concentrações de Eu^{3+} tratados termicamente a 900, 1000 e 1100°C durante 8h.

Amostras	Valores de tempo de vida (ms)					
	$\lambda_{(\text{exc.})} - 318 \text{ nm}$			$\lambda_{(\text{exc.})} - 394 \text{ nm}$		
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_1	τ_2	τ_3
90Si-10Ta:0,3% Eu^{3+} 900°C	1,80	2,23	**	**	**	**
90Si-10Ta:0,3% Eu^{3+} 1000°C	1,25	2,63	3,45	1,04	2,70	2,34
90Si-10Ta:0,3% Eu^{3+} 1100°C	2,70	3,23	3,80	0,90	2,35	2,84
70Si-30Ta:0,3% Eu^{3+} 900°C	1,23	1,96	2,89	0,93	1,72	2,71
70Si-30Ta:0,3% Eu^{3+} 1000°C	1,57	2,44	3,06	1,32	2,15	2,52
70Si-30Ta:0,3% Eu^{3+} 1100°C	1,47	2,46	3,26	1,25	1,95	2,47
50Si-50Ta:0,3% Eu^{3+} 900°C	0,48	1,21	1,88	0,48	1,30	1,92
50Si-50Ta:0,3% Eu^{3+} 1000°C	0,85	1,55	2,21	0,86	1,43	1,73
50Si-50Ta:0,3% Eu^{3+} 1100°C	0,89	1,55	2,28	1,07	1,35	1,78

Observando os espectros de emissão (Figura 39) pode-se constatar que as bandas apresentam formas alargadas, sendo seus perfis muito próximos com o formato das bandas de emissão do íon Eu^{3+} quando localizado em ambientes desordenados, como em matrizes vítreas (GONÇALVES *et al.*, 1999), nas quais possuem diversos sítios que possam acomodar este íon lantanídeo. No entanto, como descrito anteriormente, a fase ortorrômbica do Ta_2O_5 apresenta uma estrutura cristalina com diferentes sítios de simetria (pelos menos 12), podendo acomodar os íons Eu^{3+} em diferentes posições originando bandas de emissões alargadas.

A partir da Tabela 4 foi possível constatar que há uma diminuição do tempo de vida com o aumento da quantidade de Ta_2O_5 presente nos sistemas, indicando que o íon Eu^{3+} se localiza preferencialmente no óxido de tântalo. Outra observação importante é que, de modo geral o tempo de vida aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que indica uma diminuição de defeitos estruturais ou eliminação de espécies, como grupos OH, que contribuam com a desativação do estado excitado do íon Eu^{3+} .

Para comparação, espectros de emissão resolvidos no tempo com excitação em 394 nm, assim como a curva de tempo de vida do íon Eu^{3+} na matriz de Ta_2O_5 , são apresentados na Figura 42 (A) e (B).

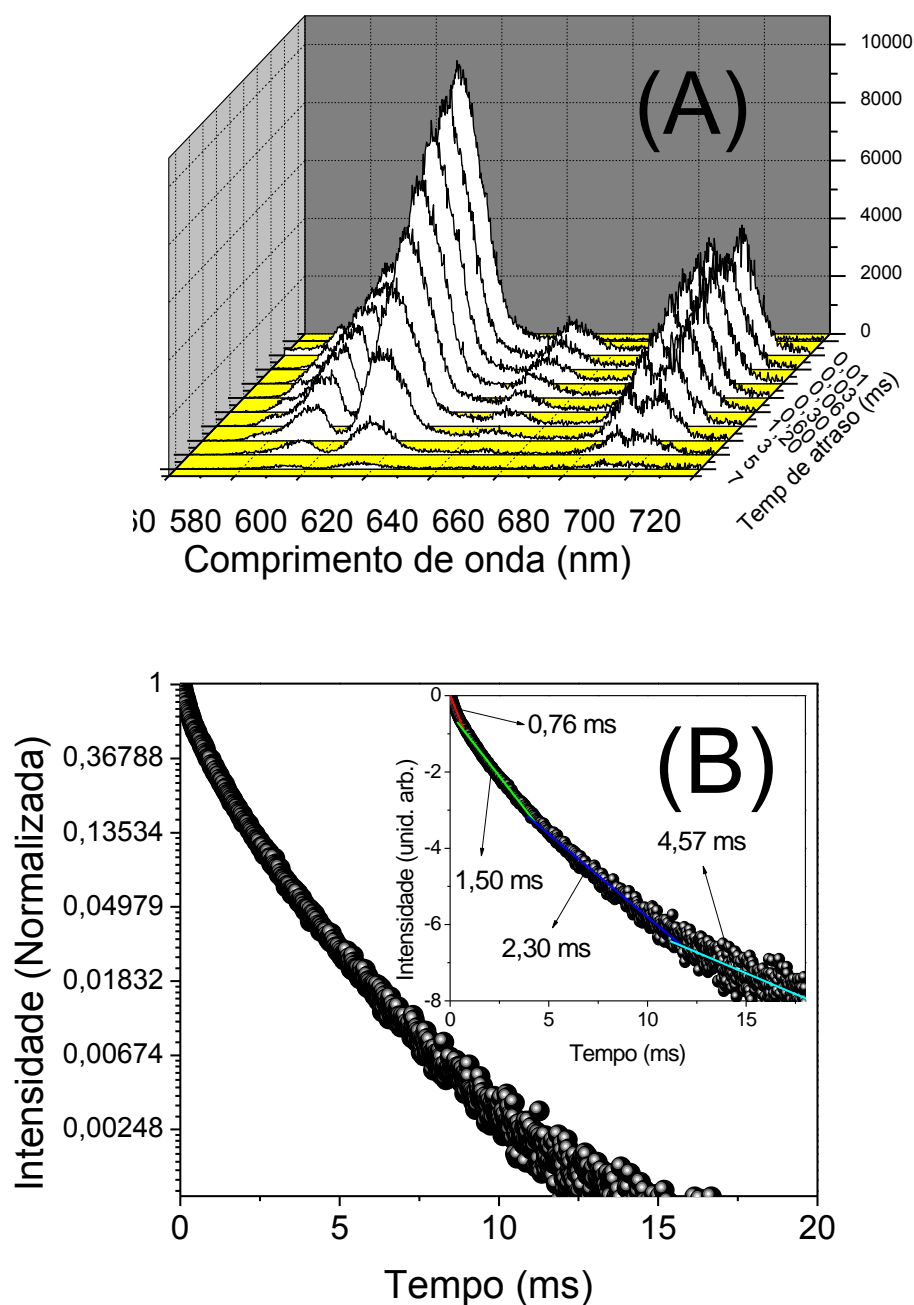


Figura 42. Espectros de emissão resolvidos no tempo, com excitação em 394 nm (A); Curva de decaimento de emissão de estado excitado do íon Eu^{3+} na matriz de Ta_2O_5 ortorrômbo fixando-se excitação em 394 nm e emissão em 612 nm (B).

Como observado nos espectros de emissão resolvidos no tempo, Figura 42 (A), a emissão atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ foi notada até mesmo com atrasos da ordem de 5 ms. Através desses espectros foi possível afirmar a presença de íons Eu^{3+} em diferentes sítios de simetria da matriz de Ta_2O_5 , porém com similares tempos de vida, uma vez que não se observa mudanças em função do atraso na detecção.

O espectro de luminescência de Eu^{3+} em matriz de Ta_2O_5 assemelha-se aos espectros dos nanocompósitos excitados em 465 nm, porém pode se observar que no caso das vitrocerâmicas, a excitação em 394 nm leva a emissão de Eu^{3+} em sítios de simetria similares aqueles encontrados nos tantalatos como reportado acima. Desta maneira, verifica-se claramente a presença dos íons lantanídeos no óxido de tântalo. Os espectros de Eu^{3+} em SiO_2 apresentam uma relação de intensidades diferentes daquelas observadas neste trabalho com um tempo de vida para o $^5\text{D}_0$ da ordem de 1,35 ms (GONÇALVES *et al.*, 1999).

Para complementar as propriedades fotofísicas, foi medido o tempo de vida do estado excitado do íon Eu^{3+} para os sistemas em estudo, obtendo valores que variam desde 0,76 ms até 4,57 ms, como verificado na Figura 42(B). Como pôde ser observado, as curvas de decaimento não foram ajustadas a um decaimento exponencial de primeira ordem, indicando uma distribuição inhomogênea de íons Eu^{3+} na matriz e processos de supressão de emissão, como migração de energia, podem estar presentes.

Os nanocompósitos apresentaram curvas de decaimento de emissão não mono exponencial, revelando a presença de íons Eu^{3+} em sítios com diferentes tempos de vida. Os valores de tempo de vida mais curtos, de acordo com discussões e resultados apresentados na literatura, podem estar atribuídos à presença de grupos OH na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , provocando assim a desativação do estado excitado através de processos de decaimento não-radiativos. Além disso, podem ser atribuídos a íons Eu^{3+} localizados em superfícies de partículas, onde a eficiência de luminescência desses íons nessas posições é comprometida devido à presença de defeitos provocados por ligações químicas terminais e defeitos de superfícies.

Os tempos de vida entre 1,5 a 2,20 ms são atribuídos aos íons Eu^{3+} presentes na maioria de sistemas óxidos, onde a desativação do estado excitado através de mecanismos não-radiativos, é minimizada, próxima a zero. Neste sistema em estudo foi possível constatar tempos de vida do estado excitado do íon Eu^{3+} de até 4,57 ms. Em geral, o que se constatou é uma diminuição do tempo de vida com o aumento da quantidade de Ta_2O_5 presente no sistema. Notou-se também que, o tempo de vida aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que indica uma diminuição de defeitos estruturais ou eliminação de espécies como, por exemplo, grupos OH que contribuam com a desativação do estado excitado do íon Eu^{3+} .

Espectroscopia de fotoluminescência na região do infravermelho para nanocompósitos dopados com íons Er³⁺

Medidas de luminescência na região do infravermelho foram realizadas com o intuito de monitorar a emissão de íons Er³⁺, a fim de verificar a potencial aplicação destes materiais como amplificadores ópticos em 1550 nm.

Espectros de emissão na região do infravermelho de amostras à base de 70Si–30Ta, dopadas com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er³⁺ tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas, são apresentados na Figura 43.

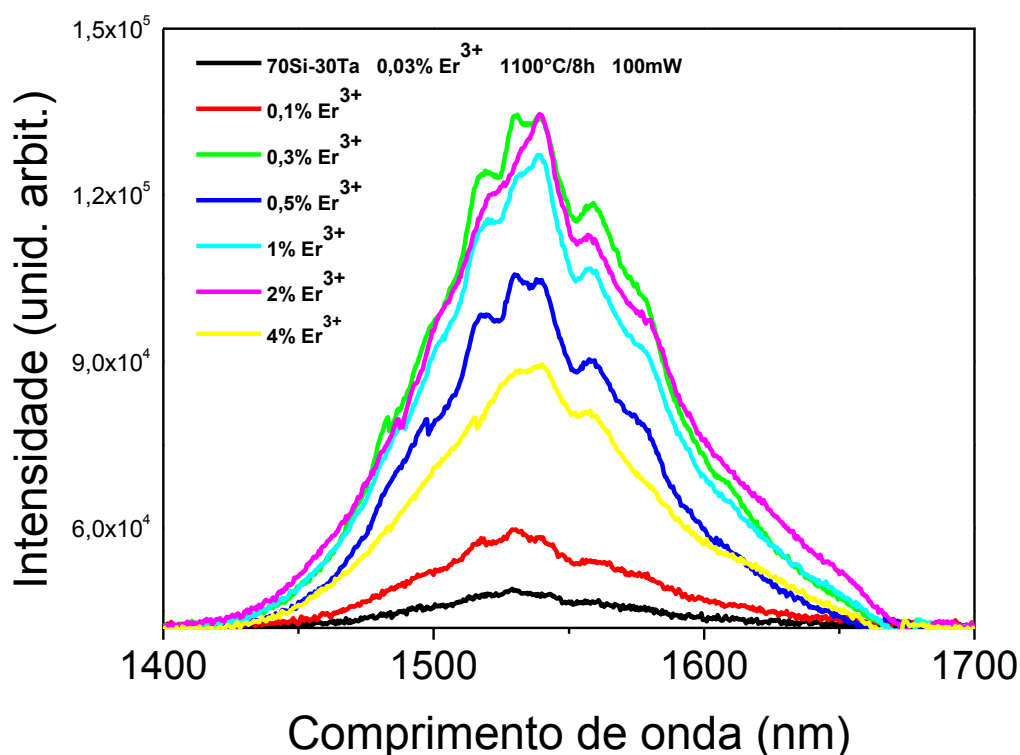


Figura 43. Espectros de emissão na região do infravermelho de materiais à base de 70Si–30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er³⁺ tratados a 1100°C durante 8 horas, utilizando laser de 980 nm e potência de excitação de 100 mW.

A partir da Figura 43, observa-se que as bandas localizadas na região de 1534 nm são atribuídas à transição do estado metaestável $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, possuindo largura média de 88 nm, de acordo com os valores de largura a meia altura das bandas e as posições das mesmas, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de largura à meia altura e posição central de banda de emissão na região do infravermelho de materiais à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} tratados a 1100°C durante 8 horas, utilizando potência de excitação de 100 mW.

Amostras	Posição central (nm)	Largura a meia altura (nm)
70Si-30Ta 0,03% Er^{3+}	1528,5	77
70Si-30Ta 0,1% Er^{3+}	1530,5	85
70Si-30Ta 0,3% Er^{3+}	1531	93
70Si-30Ta 0,5% Er^{3+}	1530	91,5
70Si-30Ta 1% Er^{3+}	1538,5	89,5
70Si-30Ta 2% Er^{3+}	1539	91
70Si-30Ta 4% Er^{3+}	1540	89,5

Tais bandas de emissão apresentadas na Figura 43 possuem um perfil bem alargado, quando comparadas a sistemas análogos a estes, como sistemas à base de sílica e óxido de háfnio dopados com íons Er^{3+} - que apresentam largura de bandas com 48 nm (GONÇALVES *et al.*, 2002), sistemas à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com Er^{3+} com larguras de bandas com 47 nm (BENATSOU *et al.*, 1997), dentre outros. Tal alargamento é atribuído à estrutura ortorrômbica da fase $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$, que possui doze sítios de simetria para o íon Ta^{5+} . Sendo assim acredita-se que tais íons lantanídeos localizam-se em diferentes sítios de simetria do Ta_2O_5 , ocasionando uma diversidade de sinais referentes à emissão de íons Er^{3+} em cada tipo de sítio, que confere um perfil de banda de emissão alargado inhomogeneamente.

Observando os espectros da Figura 43, nota-se que as emissões das amostras 0,03 e 0,1% em mols de íons Er^{3+} são relativamente menores quando comparadas com as demais amostras, embora as intensidades tenham a mesma grandeza. A amostra contendo 4 % em mol de íons Er^{3+} possui uma intensidade relativa intermediária, devido à supressão da luminescência, a qual deve estar associada a processos não-radiativos, como fenômenos de migração de energia e conversão ascendente da mesma. Dependendo da concentração o íon terra rara também pode favorecer a formação de clusters que neste caso contribuem muito para perdas de energia via processos não-radiativos (AUZEL e GOLDNER, 2001). Sendo assim, esse tipo de mecanismo de transferência via processo não-radiativo, poderá ser controlado de acordo com a concentração do íon ao sistema. Vale ressaltar que todas as

amostras apresentaram emissões com intensidades de mesma magnitude, sendo todas as razões interessantes candidatas para aplicações como amplificadores ópticos.

Tempo de vida de estado excitado ${}^4I_{13/2}$ de nanocompósitos e Ta_2O_5 dopados com íons Er^{3+}

Medidas de obtenção de valores de tempos de vida do estado metaestável ${}^4I_{13/2}$ são extremamente importantes para avaliar a aplicação em fotônica de materiais dopados com tal íon lantanídeo. Tendo em vista que materiais para aplicação como amplificadores ópticos, apresentam tempos de vida da ordem de *ms* (FERRARI, 2010). Curvas de decaimento do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presentes nos materiais à base de 70Si-30Ta, dopados com 0,3% e 4% em mols de íons Er^{3+} , representam o perfil das curvas de decaimento das demais amostras, nas Figuras 44 (a) e (b), respectivamente.

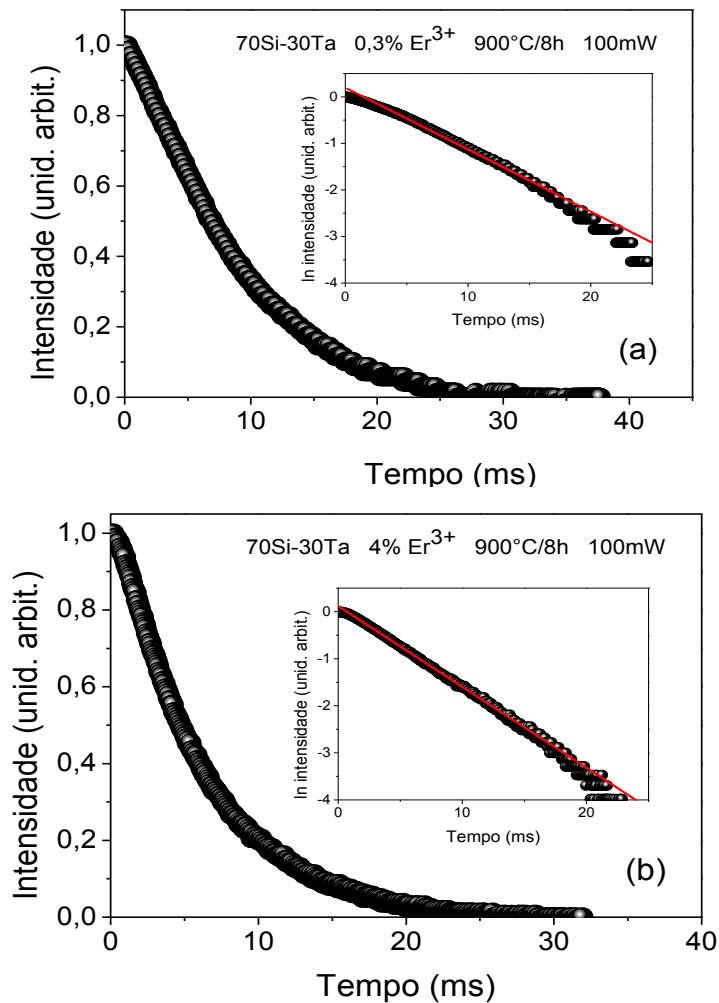


Figura 44. Curvas de decaimento do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos materiais à base de 70Si-30Ta, dopados com 0,3% (a) e 4% (b) em mols de íons Er^{3+} , tratados a 900°C durante 8 horas.

Nas Figuras 45, 46 e 47 são apresentadas as curvas de decaimento do estado excitado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presentes nos materiais à base de 70Si-30Ta, dopados com 0,03, 0,1; 0,3; 0,5; 1, 2 e 4 % em mols de íons Er^{3+} , em função de diferentes tratamentos térmicos à 900 (Fig. 45), 1000 (Fig. 46) e 1100°C (Fig. 47), durante 8 horas.

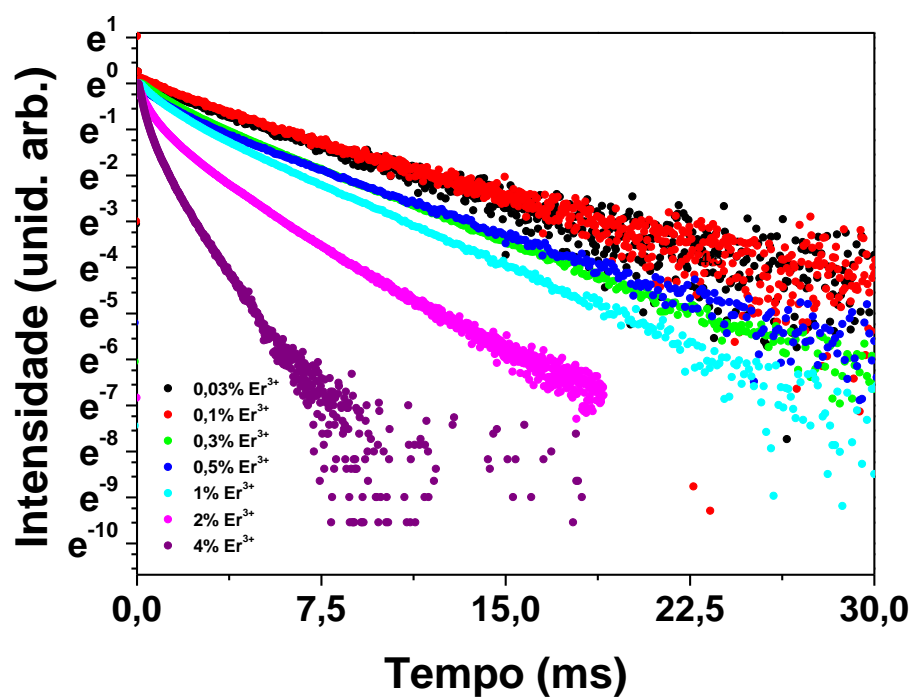


Figura 45. Curvas de decaimento do estado excitado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos materiais à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 900 °C durante 8 horas.

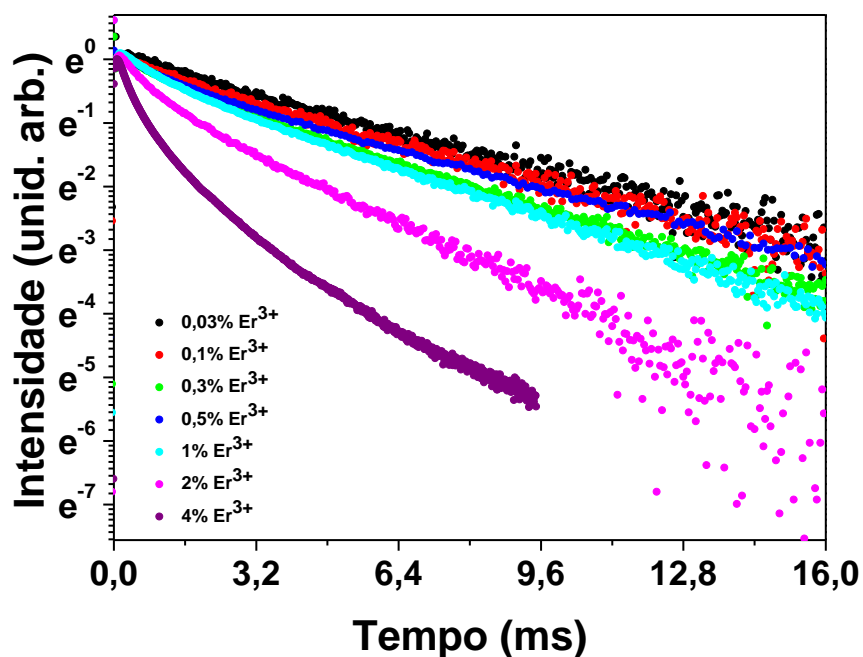


Figura 46. Curvas de decaimento do estado excitado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos materiais à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 1000 °C durante 8 horas.

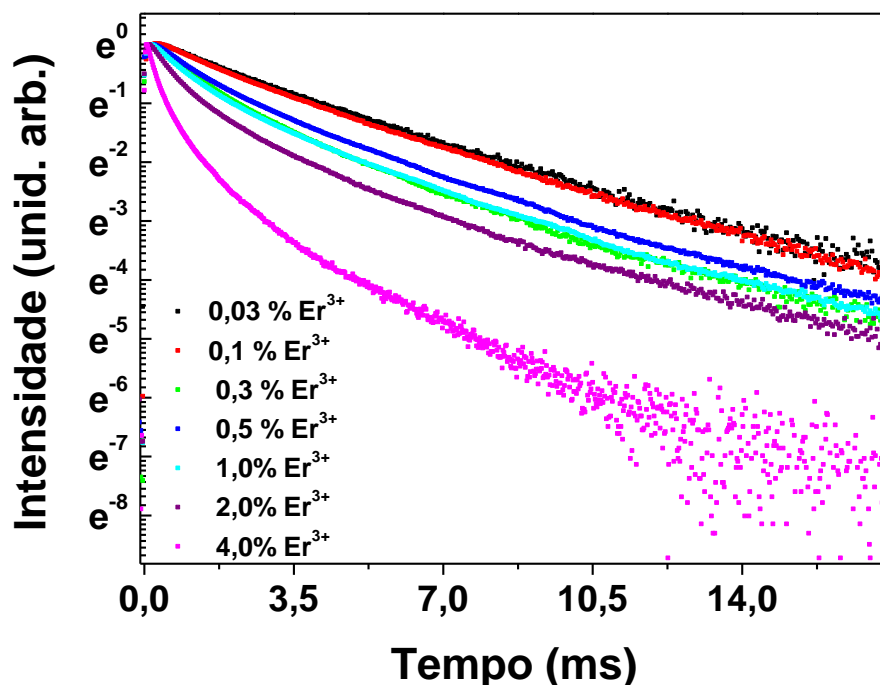


Figura 47. Curvas de decaimento do estado excitado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos materiais à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} , tratados à 1100 °C durante 8 horas.

O tempo de vida do estado emissor é calculado através de medidas experimentais de decaimento de luminescência, ou seja, a curva de decrescimento da intensidade da emissão em função do tempo após cessada a excitação.

As Figuras 44 (a) e (b) apresentam as curvas de decaimento da intensidade do estado excitado $^4I_{13/2}$ para as amostras dopadas com 0,3 e 4% em mols de íons Er^{3+} , sendo tais curvas do decaimento de intensidade, plotadas em função do tempo e ajustadas a um decaimento exponencial de primeira ordem, que representam o comportamento encontrado nas demais amostras.

As Figuras 45, 46 e 47 apresentam as curvas de decaimento do estado excitado $^4I_{13/2}$ para todas as amostras com diferentes concentrações de íons Er^{3+} para cada tratamento térmico submetido. Na Tabela 6 são apresentados os valores dos tempos de vida para amostras contendo de 0,1 à 4% em mols de íons Er^{3+} tratadas a 900, 1000 e 1100°C.

Tabela 6. Valores de tempo de vida do estado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} para materiais à base de 70 Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas, utilizando potência de excitação de 100mW.

Amostras	Temperatura de tratamento térmico (°C) durante 8h	Tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ (ms)
70Si-30Ta 0,03% Er^{3+}	900	5,6
	1000	5,5
	1100	4,0
70Si-30Ta 0,1% Er^{3+}	900	5,6
	1000	5,0
	1100	4,0
70Si-30Ta 0,3% Er^{3+}	900	3,6
	1000	3,6
	1100	2,2
70Si-30Ta 0,5% Er^{3+}	900	3,2
	1000	4,1
	1100	2,6
70Si-30Ta 1% Er^{3+}	900	2,7
	1000	3,6
	1100	2,0
70Si-30Ta 2% Er^{3+}	900	1,1
	1000	2,0
	1100	1,4
70Si-30Ta 4% Er^{3+}	900	0,5
	1000	0,7
	1100	0,5

A partir da Tabela 6, percebe-se que o tempo de vida do estado excitado diminui com o aumento da concentração de íons Er^{3+} nos sistemas. O aumento da concentração de íons Er^{3+} leva a uma formação de cluster e diminuição da distância entre íons distribuídos na rede, ocasionando o aparecimento de processo não-radiativo envolvendo migração de energia. Além disso, foi observado anteriormente que o aumento da concentração de íons Er^{3+} nos sistemas promove uma diminuição no tamanho dos cristalitos destas vitrocerâmicas, e de acordo com Ferrari *et al.* (2009) o tamanho de microcristalitos está intimamente ligado à diminuição de tempos de vida de estado excitado, tendo em vista que a diminuição de tamanhos em microcristalitos propiciam um aumento nas áreas superficiais de cristalitos, quando comparados com seus volumes, ocasionando um elevado número de contornos de grãos, ou seja, um aumento de defeitos superficiais nas partículas (CALLISTER, 2006) contribuindo assim para o aumento dos processos não-radiativos nestes sistemas, como migração de energia. A presença de defeitos ocasiona interações entre os fônons destas imperfeições juntamente com os íons no estado excitado do lantanídeo, além de recombinação do par elétron-buraco, podem ocasionar desativação do estado emissor dos íons Er^{3+} .

Gonçalves *et al.* (2004), verificou o mesmo comportamento de decaimento de tempos de vida em filmes guias de onda à base de $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$, onde o tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ para amostras contendo de 0,01 à 4 % Er^{3+} diminuiu de 6,7 à 1,1 ms.

Comparando sistemas com mesma quantidade de íons Er^{3+} submetidos a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos, observa-se que à medida que a temperatura é elevada, há um pequeno aumento nos valores de tempos de vida deste estado excitado, comparando tratamentos à 900 e 1000°C, que propiciam uma diminuição nos defeitos superficiais e eliminação de grupos OH, minimizando assim, processos de supressão de energia. Em contrapartida, ao comparar valores de tempos de vida entre tratamentos de 1000 a 1100°C, nota-se uma ligeira diminuição nos valores dos mesmos, sendo tal redução atribuída à maior taxa de cristalização do Ta_2O_5 na matriz amorfa de sílica, propiciando uma maior proximidade de íons Er^{3+} nestes ambientes cristalinos de óxido metálico. Tal afirmação é válida, tendo em vista que os tempos de vida de estado excitado de íons Er^{3+} localizados em matrizes amorfas de sílica, apresentam valores em torno de 12 ms (SLOOF *et al.*, 2001). Já em óxidos de tântalo sintetizados pela mesma rota de síntese, o íon Er^{3+} apresenta valores de tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ com aproximadamente 1 ms, como pode ser observado nas curvas de tempo de vida de decaimento do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos óxidos de tântalo dopados com 1% em mols de íons Er^{3+} - tratados a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas – presentes na Figura 48 e Tabela 7.

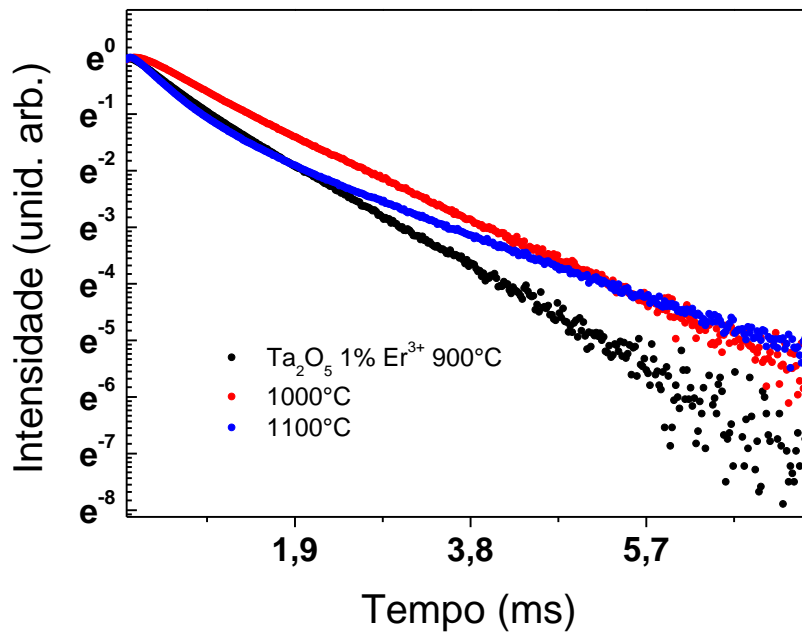


Figura 48. Curvas de decaimento do estado excitado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos materiais à base de Ta₂O₅ dopado com 1% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

Tabela 7. Valores de tempo de vida do estado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} para Ta₂O₅ dopado com 1% em mol de íons Er^{3+} , tratados a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas, utilizando potência de excitação de 100mW.

Ta ₂ O ₅ : 1%Er	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
900	1.0	0.7	1.1
1000	1.3	1.0	1.3
1100	0.9	0.5	1.6

Ao comparar os valores de tempos de vida do estado excitado do íon Er^{3+} presente na matriz de óxido de tântalo, fornecidos na Tabela 7, foi notado que o mesmo perfil de aumento seguido de diminuição de tempo de vida, em função da elevação da temperatura de tratamento térmico foi observado para sistemas contendo apenas Ta₂O₅; ficando evidente que íons lantanídeos localizam-se preferencialmente em regiões próximas à matriz cristalina de óxido de tântalo, tendo em vista que à medida que o sistema é densificado há, inicialmente, uma diminuição no número de defeitos que ocasionam supressão da luminescência do lantanídeo, seguida de um aumento na cristalização do óxido de tântalo.

Quando o íon Er^{3+} é excitado a um de seus estados mais energéticos, rapidamente ocorre o relaxamento para níveis excitados de mais baixas energias via processos multifônons.

Esses processos resultam em estados excitados que apresentam tempos de vida entre 1 ns e 100 μ s. A transição do primeiro estado excitado ${}^4I_{13/2}$ para o estado fundamental é uma exceção a essa regra. Devido à energia da transição (0,8 eV – 1550 nm) entre os estados ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ a emissão multifônon não ocorre, resultando portanto em um decaimento com tempo de vida de até ~12 ms, dependendo da matriz em que o íon Er^{3+} está localizado, e então a emissão com comprimento de onda em torno de 1550 nm ocorre.

Como apresentado na Introdução do presente trabalho, a concentração de íons ativos é um parâmetro crítico para definir potenciais aplicações de materiais em fotônica. É sabido que ao elevar a concentração de íons Er^{3+} nos sistemas, processos incluindo migração de energia são iniciados, como processos de supressão e conversão ascendente de energia. De acordo com a análise da Figura 43, observa-se que a partir da concentração de 0,5% em mol de íons Er^{3+} , ocorre uma diminuição na intensidade de emissão da transição atribuída ao estado metaestável ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Podendo tal diminuição estar associada ao início de processos de supressão de luminescência, decorrentes da possível formação de clusters de íons Er^{3+} . Este comportamento de diminuição de tempos de vida do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ pode ser descrito em função do aumento da concentração de íons Er^{3+} , a partir da Equação 5:

$$\tau_{\text{obs}} = \frac{\tau_0}{1 + (r/Q)^p} \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo τ_{obs} o tempo de vida de estado excitado observado, τ_0 o tempo de vida de emissão ideal para o limite de concentração aproximando-se a zero, r a concentração de íon Er^{3+} , Q a concentração de supressão e p um parâmetro fenomenológico que caracteriza o perfil da curva plotada.

As Figuras 49, 50 e 51 apresentam a relação do tempo de vida do estado metaestável ${}^4I_{13/2}$ em função do aumento da concentração de íons Er^{3+} , para amostras tratadas termicamente à 900, 1000 e 1100°C.

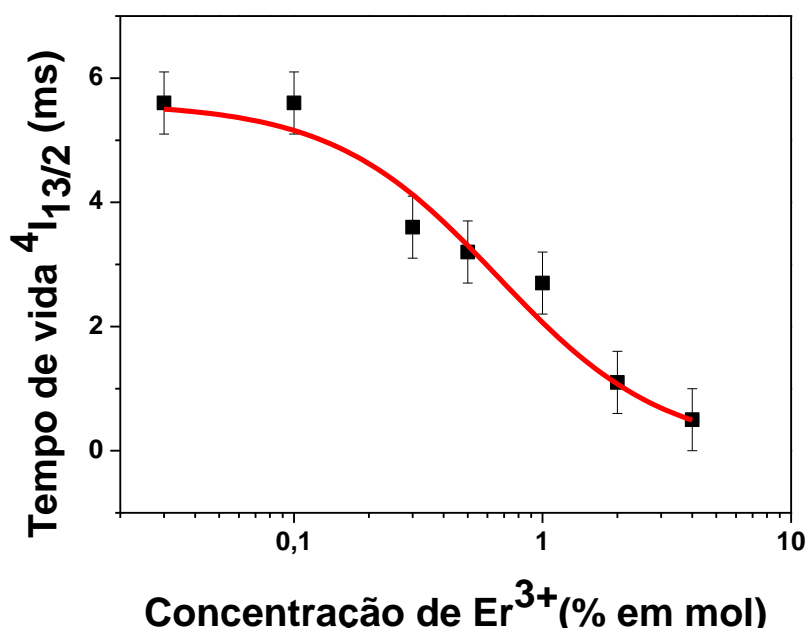


Figura 49. Tempo de vida do estado metaestável $^4I_{13/2}$ de amostras à base de 70Si-30Ta tratadas a 900°C, durante 8 horas, dopadas com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} .

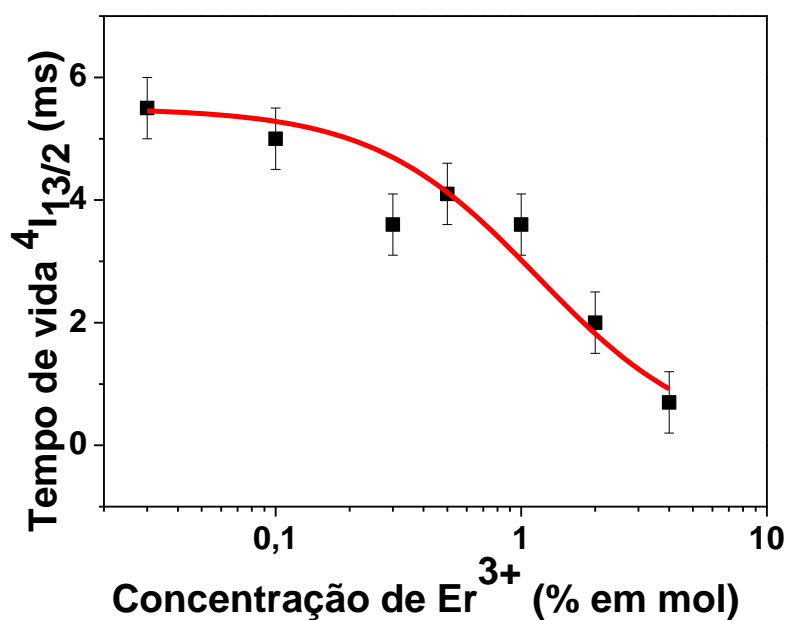


Figura 50. Tempo de vida do estado metaestável $^4I_{13/2}$ de amostras à base de 70Si-30Ta tratadas a 1000°C, durante 8 horas, dopadas com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} .

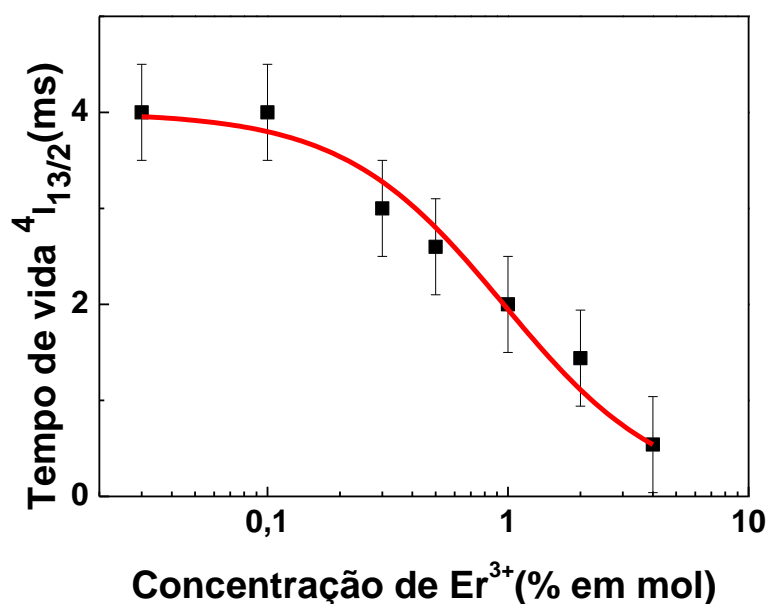


Figura 51. Tempo de vida do estado metaestável $^4I_{13/2}$ de amostras à base de 70Si-30Ta tratadas a 1100°C, durante 8 horas, dopadas com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er³⁺.

A partir das Figuras 49, 50 e 51 – que apresentam valores de tempos de vida do estado metaestável $^4I_{13/2}$ de íons Er³⁺ em função da concentração de íons Er³⁺ – foi possível observar que, para todos os tratamentos térmicos, houve uma diminuição dos valores de tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ em função do aumento da concentração desta terra rara.

Para cada curva foi traçada uma linha vermelha que representa a melhor reta traçada a partir de dados provenientes da equação empírica apresentada acima. A partir da equação empírica foram obtidos os seguintes parâmetros: $\tau_0 = 4,0$ ms, $Q = 1,0$ mol% e $p = 1,3$. Tais sistemas à base de 70SiO₂-30Ta₂O₅ exibem uma elevada concentração de supressão da ordem de aproximadamente 1,0 % em mol de íons Er³⁺, quando comparados com a concentração de supressão apresentada por outros materiais; tais como sistemas à base de 80SiO₂-20TiO₂-zAlO₃ dopados com íons Er e Yb que apresentaram concentrações de supressão de 0,62% em mol (ORIGNAC *et al.*, 1999) e sistemas à base de 70SiO₂-30HfO₂ dopados com íons Er³⁺ que apresentaram concentração de supressão de 0,81% (GONÇALVES *et al.*, 2004).

A elevada concentração de supressão de íons Er³⁺ nos sistemas obtidos neste trabalho é atribuída à estrutura do óxido de tântalo discutida anteriormente, que apresenta 12 diferentes sítios de simetria, devido aos planos de distorção que tal óxido apresenta. Desta maneira a concentração de supressão obtida para estes sistemas é mais um indicativo de que íons

lantanídeos localizam-se preferencialmente nestas matrizes de óxido de tântalo, corroborando com as discussões anteriores.

Espectroscopia de fotoluminescência na região do visível para nanocompósitos dopados com íons Er³⁺ (conversão ascendente)

Nanocompósitos à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03 até 4% em mols de íons Er³⁺ submetidos a tratamentos térmicos de 900, 1000 e 1100°C durante 8 h, com potência de excitação em 2000 mW; apresentaram o fenômeno de conversão ascendente de energia (upconversion). Os espectros de emissão na região do visível para todas as amostras em função das diferentes temperaturas de tratamentos térmicos são apresentados nas Figuras 52 (a), (b) e (c).

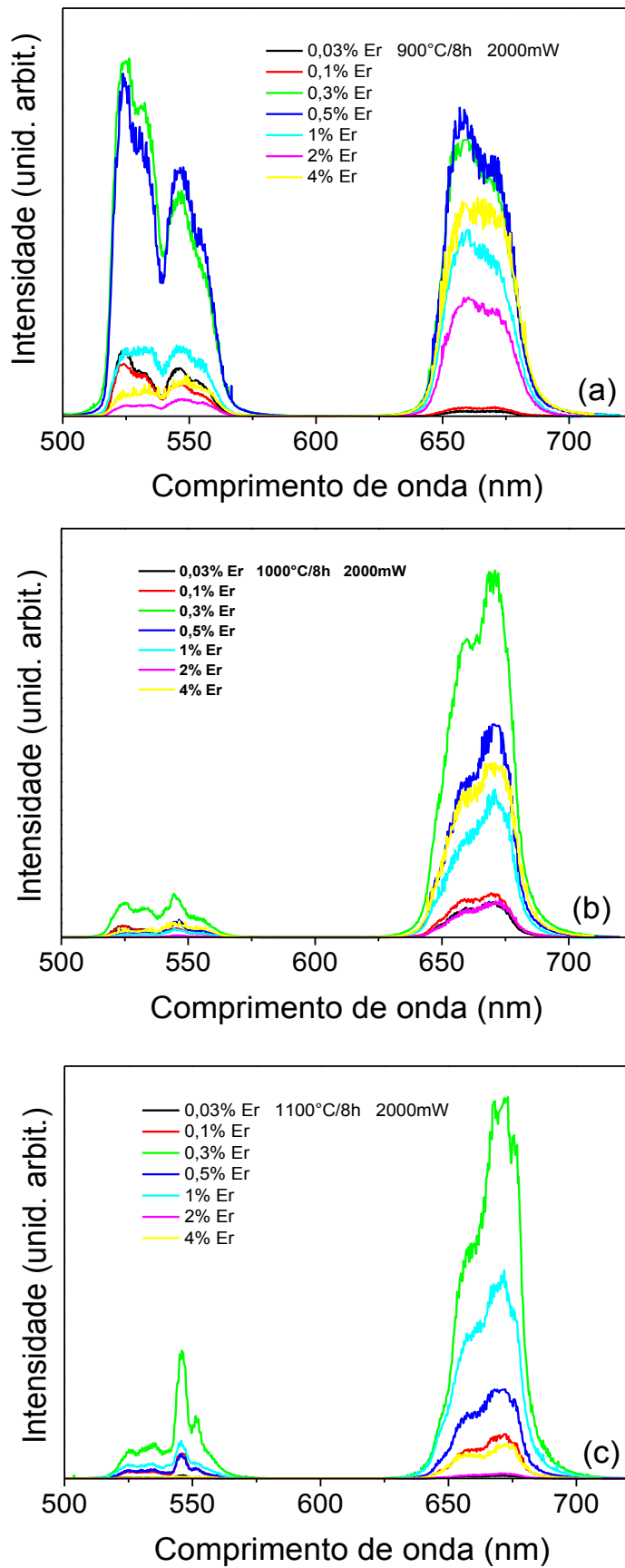


Figura 52. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,03 até 4% em mol de íons Er³⁺ tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c), durante 8 horas; com potência de excitação, em 980 nm, de 2000 mW.

A partir destes espectros, observa-se a presença do processo de conversão ascendente de energia em todas as amostras, tendo em vista que há 3 bandas localizadas, aproximadamente, em 530, 550 e 670nm, atribuídas às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} , respectivamente (GONÇALVES *et al.*, 2003), sendo tais transições apresentadas nas Figuras 52 (a), (b) e (c).

Nota-se também que as amostras contendo 0,3% em mols de íons Er^{3+} são as que possuem maiores intensidades nas regiões do verde e do vermelho quando comparadas às demais, independentemente das temperaturas de tratamentos térmicos. Foi possível observar também que os sistemas contendo concentrações maiores que 0,3% em mols de íons Er^{3+} , apresentam intensidades inferiores à intensidade apresentada pela amostra dopada com 0,3%. Sendo assim, é possível concluir que o processo de conversão ascendente apresenta um aumento pronunciado até a concentração de 0,3% em mols de íons Er^{3+} , para nanocompósitos com concentrações superiores a esta concentração nota-se um decréscimo na intensidade das emissões no visível.

Foi observado que em todas as razões medidas, há um processo de absorção do estado excitado (ESA) muito significativo, tendo em vista que o mesmo pode ser visualizado através do aparecimento de bandas de emissão na região do visível presentes nos espectros das vitrocerâmicas contendo baixas concentrações de íons Er^{3+} .

Analisando o perfil das emissões localizadas em 530 e 550 nm nas Figuras 52 (a), (b) e (c), pode-se notar que à medida que a temperatura de tratamento térmico é elevada, as componentes Starks destas emissões ficam mais bem resolvidas, quando comparadas aos perfis apresentados para luminescência em 1550 nm, principalmente para as emissões localizadas na região do verde. O aumento na resolução nas bandas de emissão é decorrente do efeito que o aumento da temperatura proporciona, ou seja, a elevação na temperatura propicia uma elevação do volume de fase cristalina nos sistemas, fazendo com que os íons Er^{3+} se localizem em sítios de simetrias mais específicos.

As Figuras 53, 54, 55, 56, 57,58 e 59 apresentam espectros de emissão no visível para amostras – com diferentes concentrações de íons Er^{3+} de 0,03 a 4% em mol – submetidas a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos em função de diferentes potências de excitação à 980 nm.

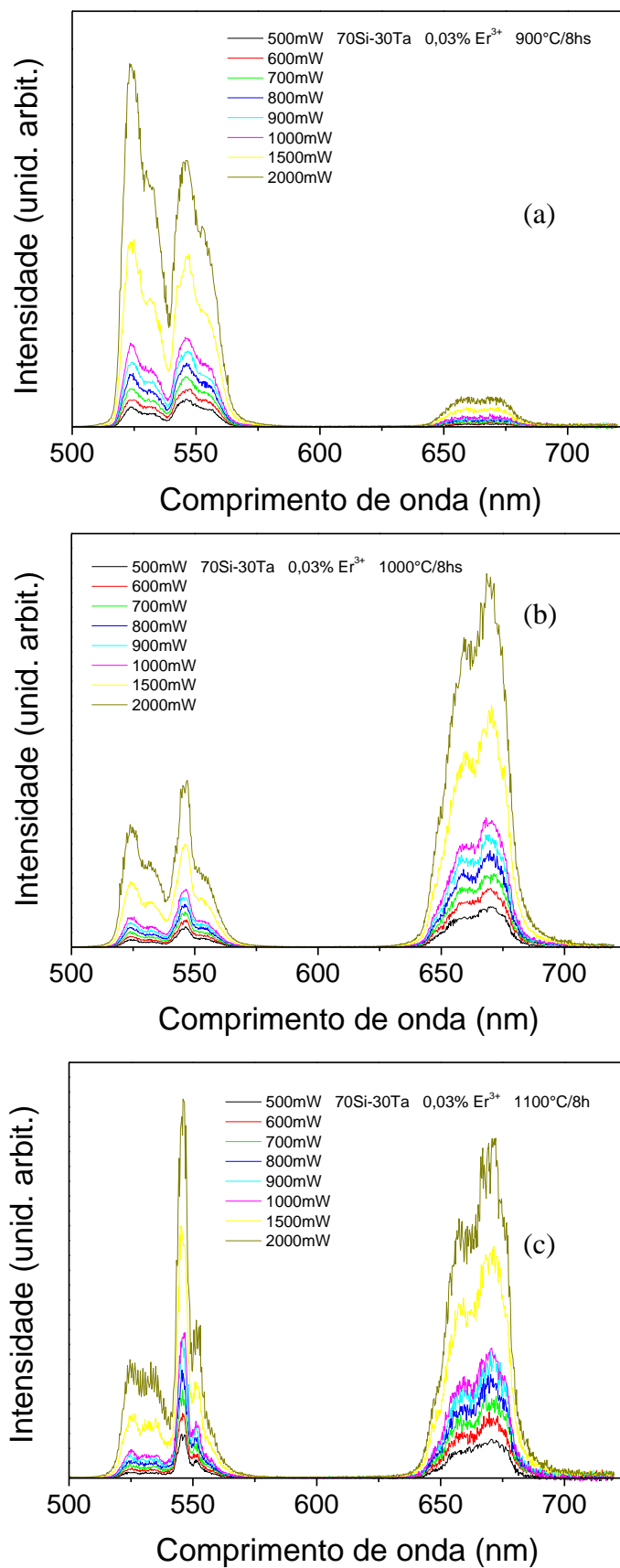


Figura 53. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,03% em mol de íons Er³⁺ tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.

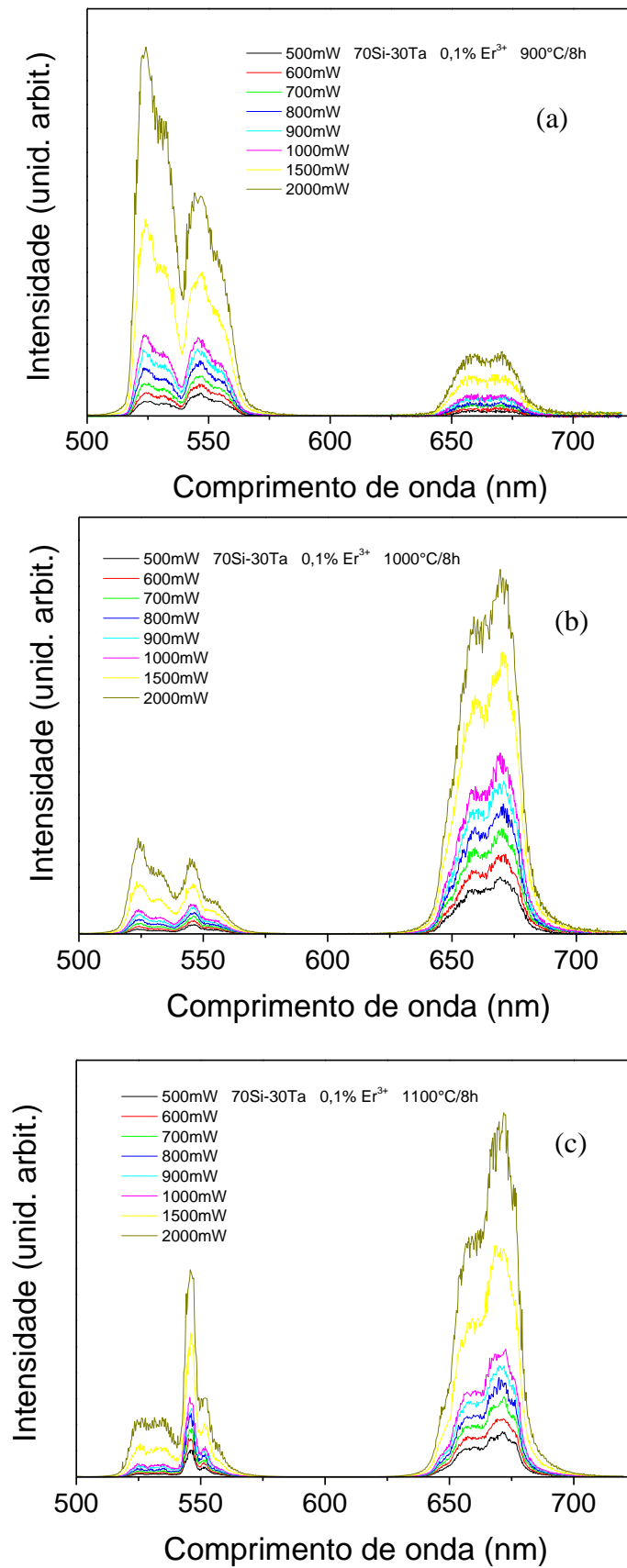


Figura 54. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,1% em mol de íons Er³⁺ tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.

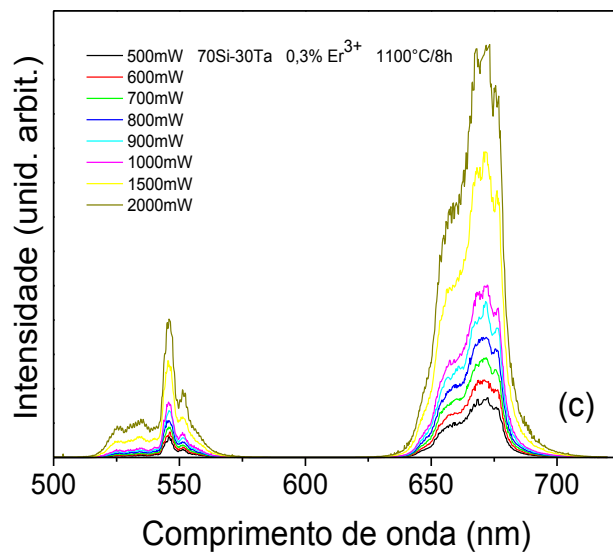
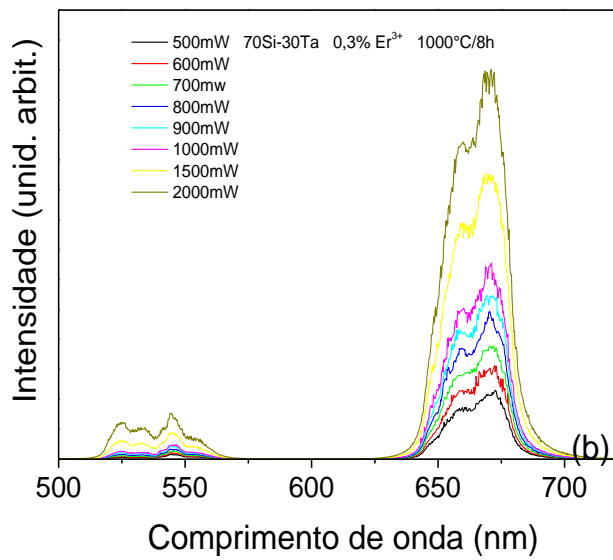
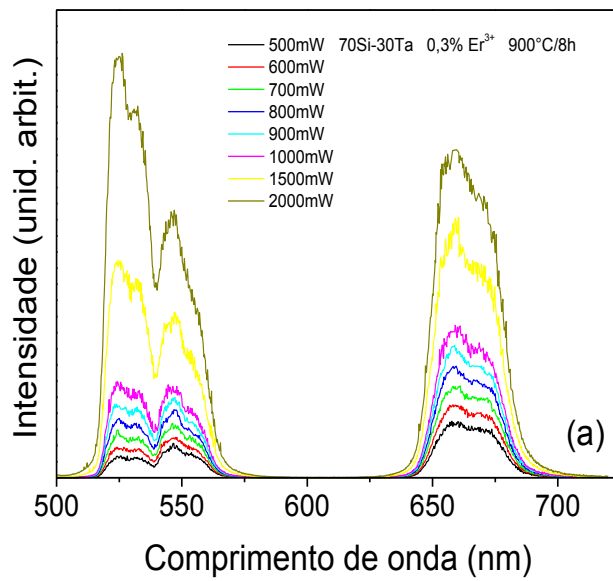


Figura 55. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,3% em mol de íons Er³⁺ tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.

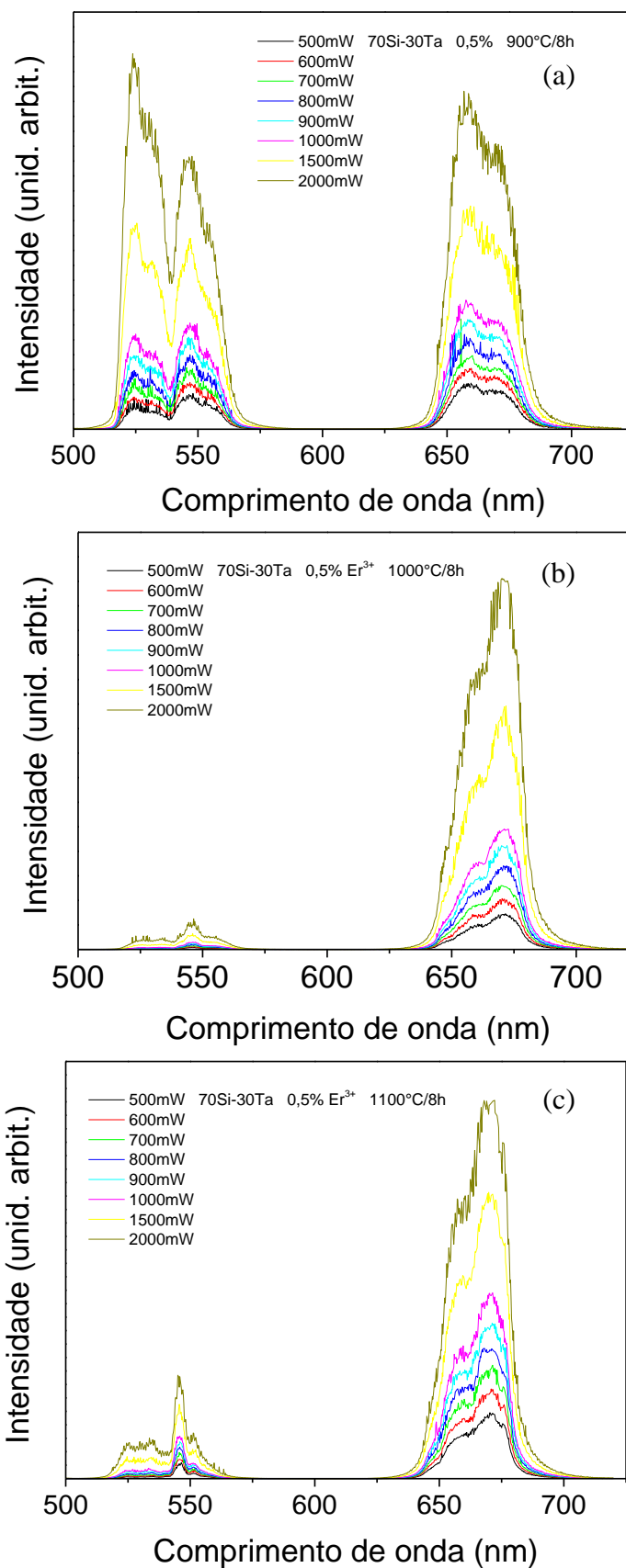


Figura 56. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 0,5% em mol de íons Er³⁺ tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.

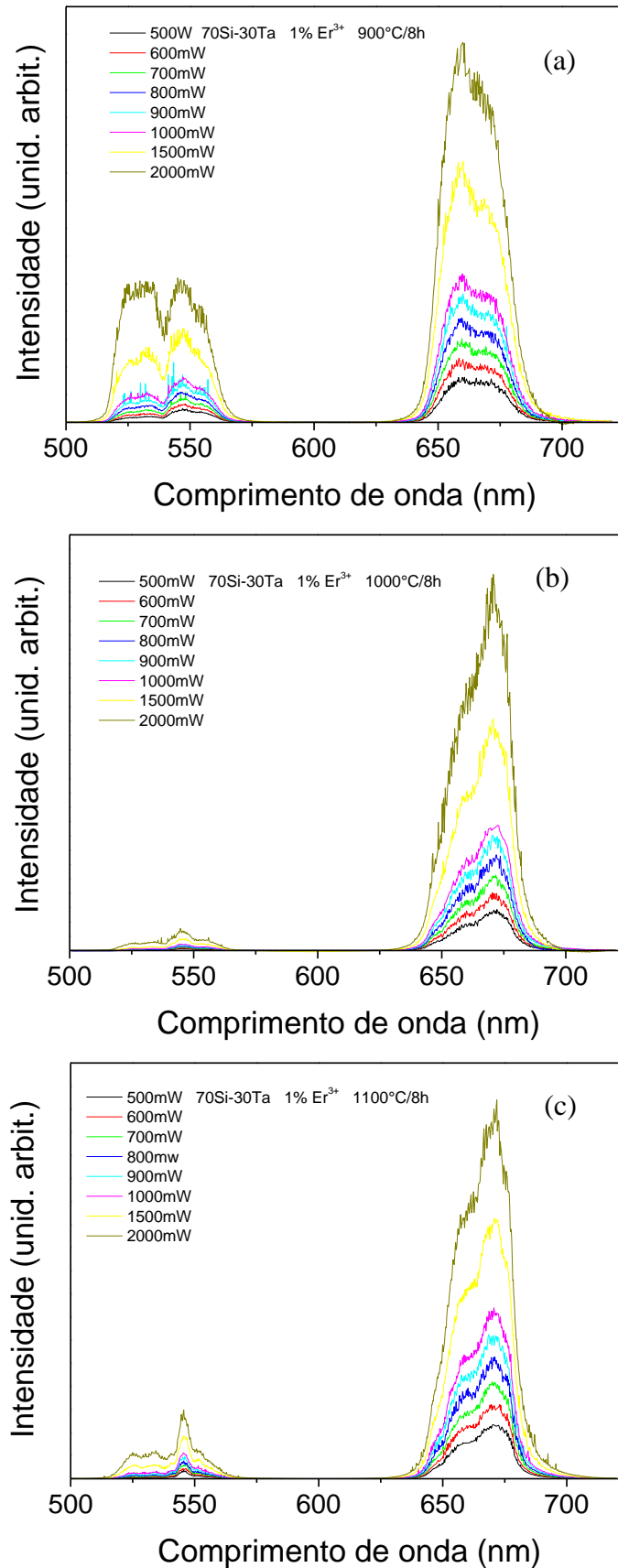


Figura 57. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 1% em mol de íons Er³⁺ tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.

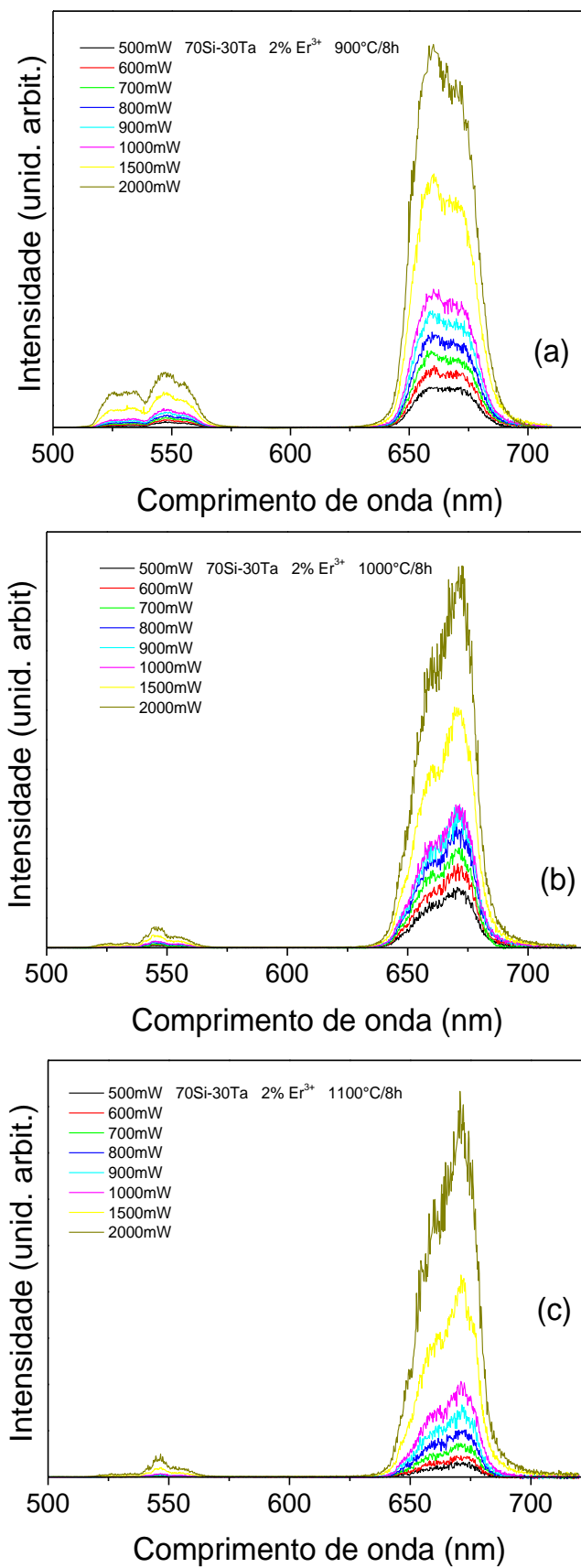


Figura 58. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 2% em mol de íons Er³⁺ tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c) durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.

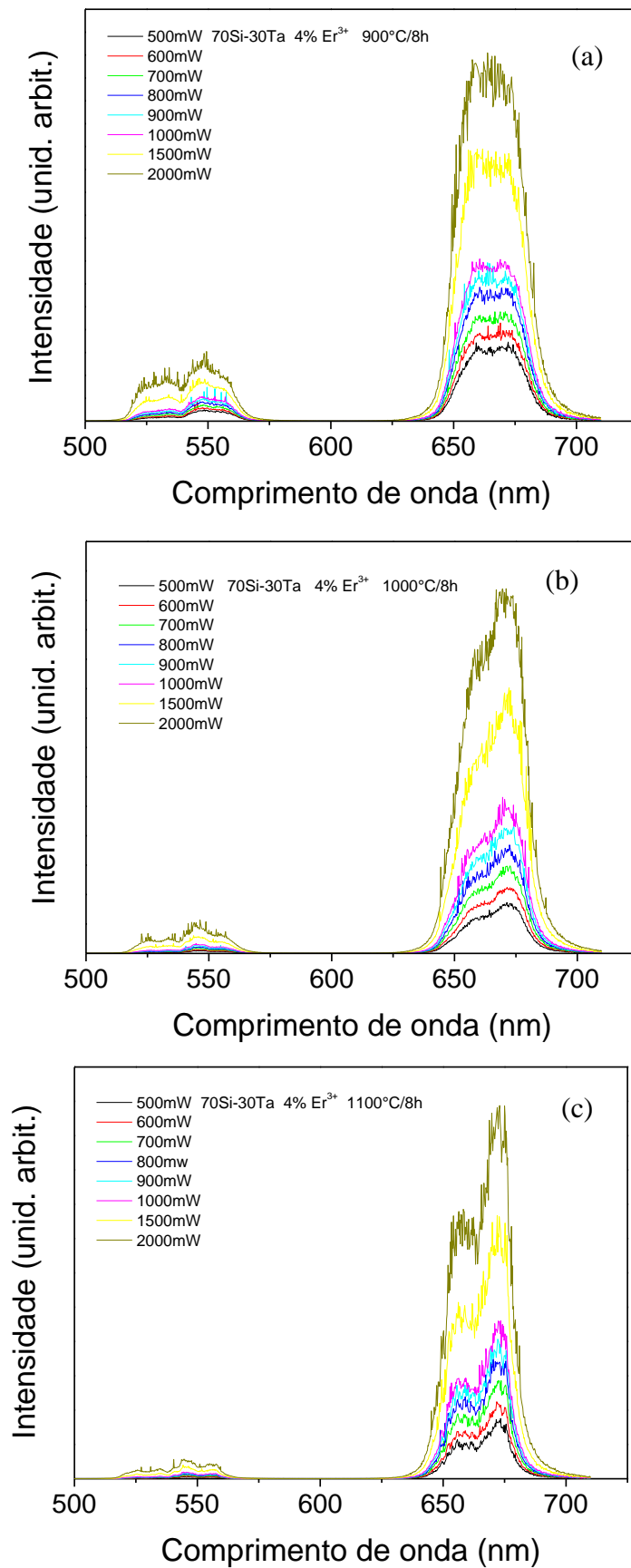


Figura 59. Espectros de emissão de amostras à base de 70Si-30Ta dopadas com 4% em mol de íons Er³⁺ tratadas a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c), durante 8 horas; com potências de excitação, em 980 nm, variando de 500 à 2000 mW.

A partir das Figuras 53 a 59, é possível observar que amostras contendo até 0,5% de íons Er^{3+} apresentam intensidades de emissões na região do verde (530-550 nm) maiores que intensidades na região do vermelho, quando tratados termicamente a 900°C durante 8 horas; em contrapartida, em amostras com concentrações superiores a 0,5% em mols de íons Er^{3+} apresentam a prevalência de emissões na região do vermelho.

Tais mudanças de comportamentos em função de temperaturas de tratamentos térmicos e potências de excitação, podem ser atribuída aos diferentes mecanismos de conversão ascendente que regem tais emissões nestes materiais. Como apresentado anteriormente na Introdução deste trabalho, os principais mecanismos envolvidos nas emissões verde e vermelha são os processos de conversão ascendente de energia por absorção de estado excitado (ESA), por transferência de energia (ETU) e absorção de dois fótons (TPA).

No caso do mecanismo ESA, como visto anteriormente, um íon no seu estado fundamental, é excitado para o estado metaestável $^4I_{11/2}$ e em seguida há absorção de um segundo fóton de mesma energia, excitando tal íon para o estado $^4F_{7/2}$. O íon excitado decai não radiativamente para os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ devido ao rápido decaimento não radiativo do estado $^4F_{7/2}$ para o estado $^2H_{11/2}$.

Enquanto que o processo de conversão ascendente via mecanismo de transferência de energia (ETU) em sistemas que apresentam apenas íons Er^{3+} , pode envolver uma transferência de energia entre dois íons Er^{3+} excitados no estado $^4I_{11/2}$. Tal transferência envolve o decaimento de um destes íons para o estado fundamental $^4I_{15/2}$, seguido da excitação do outro íon para o nível $^4F_{7/2}$. Após esta transferência de energia, o íon presente no estado $^4F_{7/2}$ decai via relaxamento não radiativo para os níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$.

Tais mecanismos ESA e ETU populam os estados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, ocorrendo as seguintes emissões na região do verde: $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Os estados excitados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ relaxam não-radiativamente para o estado $^4F_{9/2}$, originando a emissão na região do vermelho, atribuída a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

O íon Er^{3+} localizado no estado excitado $^4I_{11/2}$ via absorção do estado fundamental (GSA) pode também decair não-radiativamente para o estado $^4I_{13/2}$ e em seguida absorver energia de um segundo fóton, levando-o para o estado excitado $^4F_{9/2}$, permitindo a ocorrência da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Além dos mecanismos apresentados acima, podem ocorrer emissões no visível via absorção de dois fótons (TPA). Tal mecanismo pode ocorrer a partir da absorção simultânea

de dois fótons envolvendo níveis reais ou virtuais, tornando mais proeminente o uso de elevadas potências de excitação. No caso de sistemas envolvendo os íons Er^{3+} utilizando excitação em 980 nm, a absorção envolve estados reais. Sob elevadas potências de excitação, ocorre a absorção de dois fótons, envolvendo a população mais efetiva do estado $^4\text{F}_{7/2}$, originando elevadas emissões da região do verde.

Foi notado a partir da Figura 55 (a) que nanocompósitos dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} apresentam um inverso de intensidade de emissão da banda na região do verde em relação à banda de emissão na região do vermelho, em função do aumento da potência, como pode ser observado na Figura 60.

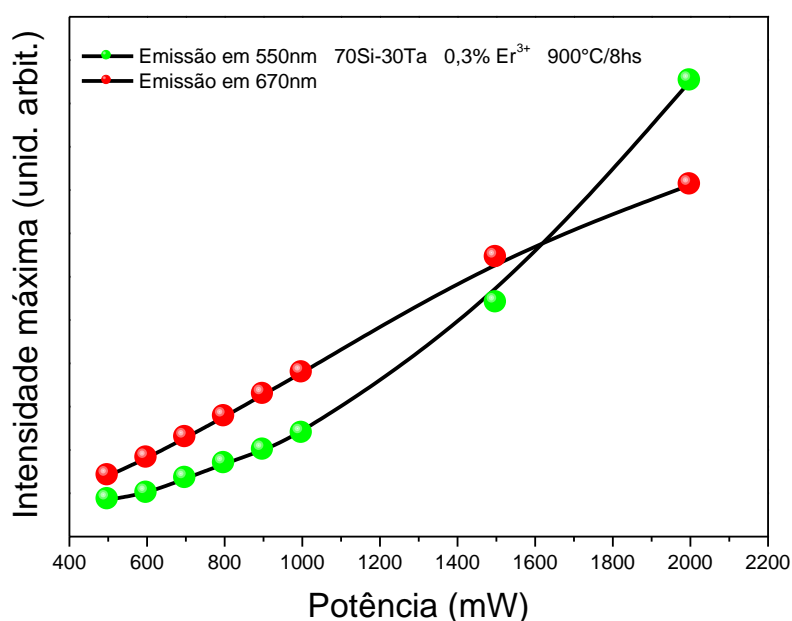


Figura 60. Curvas de valores de intensidades máximas de emissão em 550 e 670 nm em função de diferentes potências de excitação em 980 nm, para nanocompósitos dopados com 0,3% em mol de íons Er^{3+} .

A Figura 60 apresenta um inverso de intensidade máxima de emissão da banda na região do verde em relação à banda de emissão na região do vermelho, em função do aumento da potência, para uma amostra à base de 70Si-30Ta dopada com 0,3 % em mol de íons Er^{3+} – tratada à 900°C durante 8 horas – em função de diferentes potências de excitação a 980 nm.

Tal inversão indica que a emissão verde é mais intensa quando as amostras são excitadas em maiores potências. De acordo com Kumar et al. (2012) e Solkolnicki et al. (2011), diferentes estados excitados dos íons Er^{3+} , como $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ podem ser populados via mecanismos ESA e ETU para emissões nas regiões verde e vermelho envolvendo processos de dois fótons. No entanto, as relaxações dos níveis $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$, ou seja

as constantes de velocidade de desativação, não são as mesmas, conseqüentemente, os limites de potência máxima não serão os mesmos para ambos os estados. Em regime de baixa potência, para processos envolvendo dois fótons, a conversão ascendente de energia aumenta com uma dependência quadrática da potência do laser de excitação, já em regime intermediário, a população dos estados $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ resultarão em diferente dependência de potências (não quadrática), conseqüentemente, a relação entre as intensidades das bandas verde e vermelha deve mudar e, portanto, a coloração pode ser mudada com a potência do laser de excitação (SINGH *et al.*, 2009).

Para calcular o número de fótons envolvidos nas emissões em 550 e 670 nm, foram plotados gráficos da intensidade máxima das presentes emissões em função das potências de excitação aplicadas durante tais medidas, estes processos dependem fortemente da intensidade da fonte de excitação, conduzindo para uma dependência não linear da intensidade da luminescência sobre o bombeamento da fonte. Sendo a relação entre a potência da fonte e a intensidade da luminescência do material, a seguinte:

$$I \propto P^n$$

Atribuindo I a integral da curva de intensidade da luminescência pelo processo de conversão ascendente, P a potência do laser e n ao número de fótons envolvidos no processo.

Para exemplificar, as Figuras 61 e 62 apresentam gráficos de log da intensidade máxima de emissões próximas a 550 e 670 nm, em função do log das potências utilizadas nestas medidas, para amostras 70Si-30Ta dopadas com 0,1 e 1% em mols de íons Er^{3+} , respectivamente.

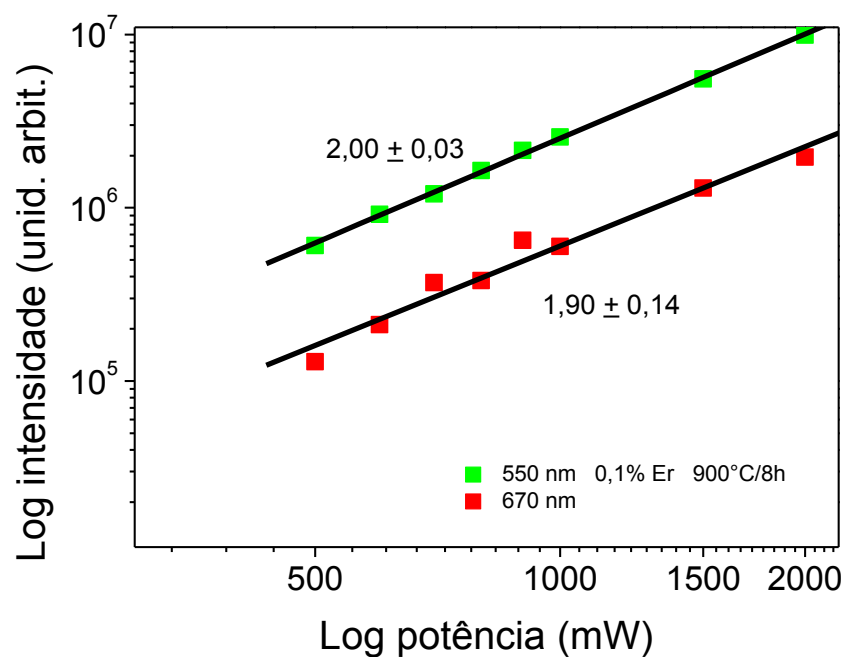


Figura 61. Gráficos de log da intensidade máxima das emissões verde e vermelha, em função do log das potências entre 500 e 2000 mW, para nanocompósitos à base de 70Si-30Ta dopados com 0,1 % em mols de íons Er^{3+} , tratados a 900°C durante 8 horas.

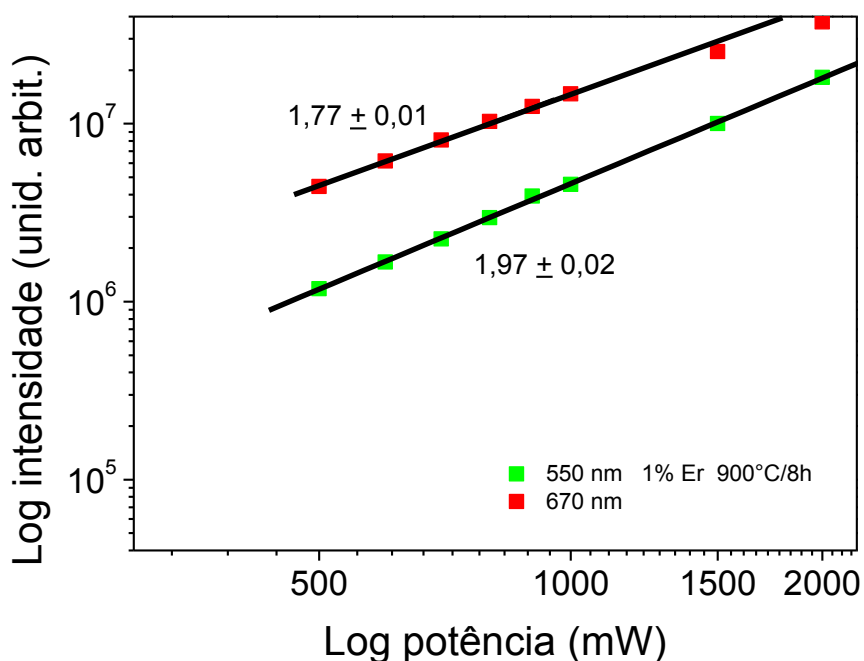


Figura 62. Gráficos de log da intensidade máxima das emissões verde e vermelha, em função do log das potências entre 500 e 2000 mW, para nanocompósitos 70Si-30Ta dopados com 1 % em mols de íons Er^{3+} , tratados a 900°C durante 8 horas.

A partir da linearização presente nos gráficos apresentados nas Figuras 61 e 62, obteve-se $n = 2,00 \pm 0,03$ e $1,97 \pm 0,02$, para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ das amostras dopadas com 0,1 e 1% em mol de íons Er^{3+} , respectivamente. Para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ foram encontrados $n = 1,90 \pm 0,14$ e $1,77 \pm 0,01$, para as amostras dopadas com 0,1 e 1% em mol de íons Er^{3+} , respectivamente.

Tais valores de inclinação das retas obtidas indicam que há cerca de 2 fótons envolvidos em ambas as emissões no visível. Há dois possíveis mecanismos de conversão ascendente de energia, tanto a absorção do estado excitado (ESA) – encontrada em todas as amostras sintetizadas, quanto a conversão ascendente de energia por transferência de energia (ETU), sendo este último mecanismo, mais provável de ocorrer em sistemas que possuem uma maior concentração de íons Er^{3+} e em sistemas mais densificados, onde o aumento da temperatura favorece uma maior aproximação de tais íons. Este último processo provavelmente favorece a transição em ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, onde um elétron de um íon Er^{3+} presente no estado excitado ${}^4I_{11/2}$ relaxa não radiativamente para o estado metaestável ${}^4I_{13/2}$ e, em seguida, tal íon absorve um segundo fóton, fazendo com que este elétron excite para o estado ${}^4S_{3/2}$ e decaia não radiativamente até o estado ${}^4F_{9/2}$, o decaimento deste último nível até o estado fundamental, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ocorre em 670nm.

Filmes

Os filmes à base de 70Si-30 Ta depositados sobre substratos de SiO₂ sobre Si (100) foram submetidos ao processo de densificação à 900°C durante aproximadamente 10 min, após tal processo de sinterização as amostras foram submetidas a caracterizações utilizando técnicas de acoplamento m-line, perfilometria, microscopia de força atômica, difração de raios X e espectroscopia de fotoluminescência, sendo a última caracterização realizada com especialidade para avaliar os valores de tempos de vida do estado excitado ⁴I_{13/2} nestes materiais na forma de filmes.

Acoplamento m-line

Para os filmes a base de 70Si-30Ta dopados com 0,5 % em mol e 4 % em mol de íons Er³⁺, foi realizado o monitoramento do processo de densificação com o intuito de avaliar qual o tempo ideal de tratamento térmico para que ocorra a densificação do material, isto é, a estabilização do índice de refração. As Figuras 63 (A) e (B) apresentam os valores de índices de refração de filmes à base de 70Si-30Ta dopados com 0,5% em mol e 4% em mol de íons Er³⁺, em função dos tempos de tratamentos térmicos à 900°C, respectivamente.

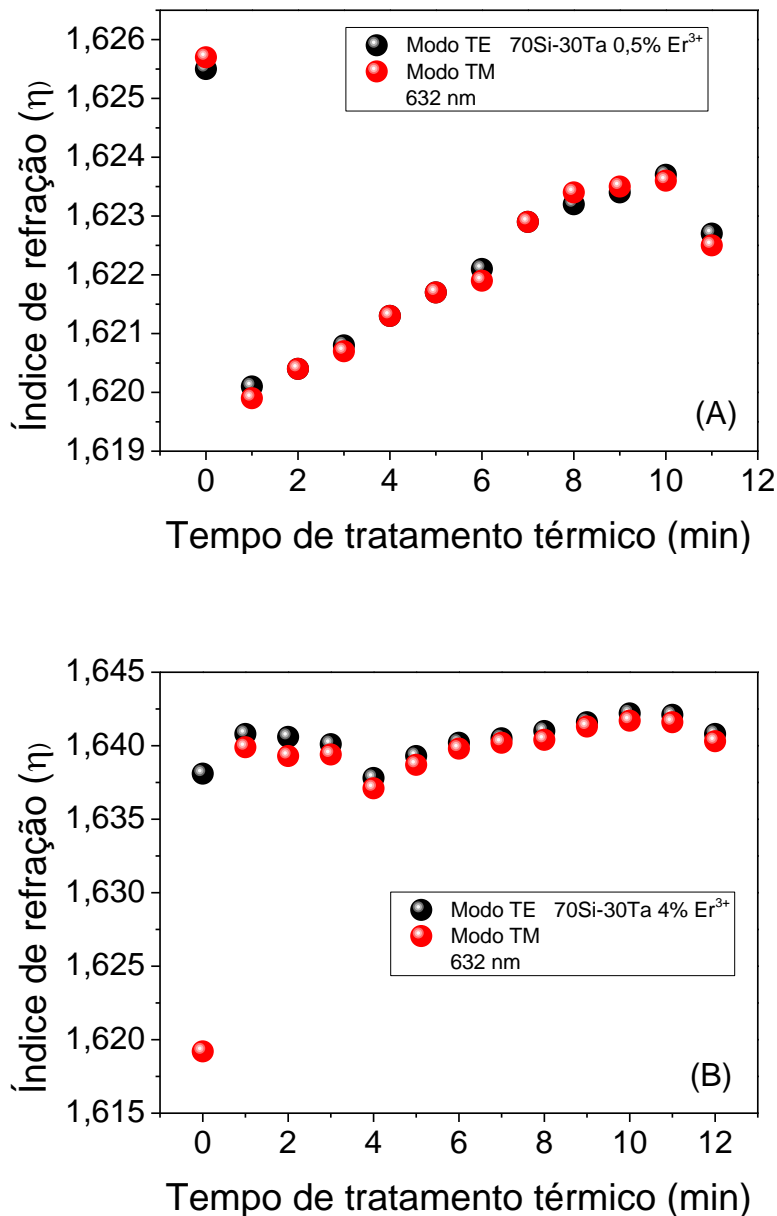


Figura 63. Variação no índice de refração em função do tratamento térmico dos filmes à base de 70Si-30Ta, dopados com 0,5 (A) e 4% em mol de íons Er^{3+} (B), depositados sobre a superfície de SiO_2 -Si, tratados termicamente em diferentes tempos.

A partir do acompanhamento do processo de densificação para a amostra dopada com 0,5 % em mol de íons Er^{3+} , apresentado na Figura 63 (A); foi verificado que houve uma brusca diminuição dos valores do índice de refração no início da densificação, seguida de uma elevação de tais valores à medida que aumentava-se os tempos de tratamentos térmicos à 900°C. Tal redução inicial pode estar intimamente atrelada à eliminação de grupos OH

remanescentes dos precursores utilizados durante a síntese e moléculas de H₂O no interior dos poros presentes no filme sem tratamento térmico (ZAMPEDRI *et al.*, 2004).

De acordo com Ferrari *et al.* (2010), filmes com diferentes razões molares entre Si-Ta dopados com íons Er³⁺, apresentaram o mesmo perfil de índice de refração em função do tempo de tratamento térmico, sendo tal comportamento de abaixamento brusco de índice de refração atribuído à eliminação de moléculas de água ($\eta = 1,333$) adsorvidas nos poros do filme, seguida da ocupação de ar ($\eta = 1,00$) no interior destas cavidades superficiais, resultando em uma ligeira queda no valor do índice de refração no início do processo de densificação.

A partir dos primeiros minutos de tratamentos térmicos nota-se um aumento gradual nos valores de índice de refração devido à eliminação de poros presentes na superfície dos filmes, além do aumento na cristalização de nanopartículas de Ta₂O₅ na matriz de sílica amorfa, tendo em vista que o óxido de tântalo apresenta índice de refração em torno de 2,15 (CHANELIERE *et al.*, 1998), enquanto o óxido de silício apresenta índice de refração na faixa de 1,45 (SATOH *et al.*, 2002).

Sendo assim o acompanhamento do processo de densificação para amostras dopadas com 0,5 e 4,0 % em mol de íons Er³⁺, indicou que a partir de 10 minutos de aquecimento térmico à 900°C, há uma estabilização dos valores de índice de refração. Tal estabilização é um indicativo que tais materiais alcançaram a densificação completa de seus respectivos sistemas, tendo em vista que a partir deste tempo de tratamento térmico não houve aumento significativo entre valores de índice de refração dos mesmos.

Através da técnica de acoplamento m-line foi possível obter informações não apenas sobre valores de índices de refração, mas também sobre número de modos guiados pelos filmes e valores de espessuras antes e após a densificação dos filmes à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er³⁺. Tais valores obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de índices de refração e número de modos guiados para modos TE e TM, em 632 e 1550 nm, além de valores de espessura média para filmes – não densificados e densificados – à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er³⁺.

Filmes	Propriedades em 632 nm Modos TE/TM		Propriedades em 1550 nm Modos TE/TM		Espessura média (μm) ($\pm 0, 1$)
Antes do processo de densificação					
0,03%	4 modos 1,6342 ($\pm 0,0003$)	4 modos 1,6350 ($\pm 0,0002$)	2 modos 1,6111 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6116 ($\pm 0,001$)	1,7
0,1%	5 modos 1,6379 ($\pm 0,0001$)	5 modos 1,6391 ($\pm 0,0001$)	2 modos 1,6144 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6150 ($\pm 0,001$)	1,9
0,3%	5 modos 1,6376 ($\pm 0,0001$)	5 modos 1,6379 ($\pm 0,0001$)	2 modos 1,6119 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6121 ($\pm 0,001$)	2,0
0,5%	4 modos 1,6255 ($\pm 0,0001$)	4 modos 1,6257 ($\pm 0,0001$)	2 modos 1,5993 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,5992 ($\pm 0,001$)	1,8
1%	5 modos 1,6158 ($\pm 0,0001$)	4 modos 1,6126 ($\pm 0,0001$)	2 modos 1,5921 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,5874 ($\pm 0,001$)	2,0
2%	5 modos 1,6143 ($\pm 0,0002$)	5 modos 1,6097 ($\pm 0,0001$)	2 modos 1,5873 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,5850 ($\pm 0,001$)	2,2
4%	5 modos 1,6381 ($\pm 0,0002$)	4 modos 1,6192 ($\pm 0,0007$)	2 modos 1,6168 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6162 ($\pm 0,001$)	2,2

Filmes	Propriedades em 632 nm Modos TE/TM		Propriedades em 1550 nm Modos TE/TM		Espessura média (μm) ($\pm 0, 1$)
Após processo de densificação					
0,03%	4 modos 1,6481 ($\pm 0,0001$)	4 modos 1,6497 ($\pm 0,0001$)	2 modos 1,6225 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6234 ($\pm 0,001$)	1,7
0,1%	5 modos 1,6438 ($\pm 0,0001$)	5 modos 1,6351 ($\pm 0,0001$)	2 modos 1,6189 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6203 ($\pm 0,001$)	1,9
0,3%	5 modos 1,6461 ($\pm 0,0001$)	5 modos 1,6379 ($\pm 0,0001$)	2 modos 1,6131 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6131 ($\pm 0,001$)	2,0
0,5%	4 modos 1,6227 ($\pm 0,0001$)	4 modos 1,6225 ($\pm 0,0001$)	2 modos 1,6003 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6000 ($\pm 0,001$)	1,8
1%	5 modos 1,6344 ($\pm 0,0001$)	4 modos 1,6317 ($\pm 0,0001$)	2 modos 1,6225 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6234 ($\pm 0,001$)	1,8
2%	5 modos 1,6265 ($\pm 0,0003$)	5 modos 1,6252 ($\pm 0,0004$)	2 modos 1,6025 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6000 ($\pm 0,001$)	2,0
4%	5 modos 1,6408 ($\pm 0,0002$)	5 modos 1,6403 ($\pm 0,0002$)	2 modos 1,6174 ($\pm 0,001$)	2 modos 1,6168 ($\pm 0,001$)	2,0

Analisando a Tabela 8, na qual apresenta parâmetros ópticos medidos a 632 e 1550 nm – nos modos TE e TM – dos guias de ondas planos a base de 70Si-30Ta dopados com diferentes concentrações de íons Er^{3+} antes e após o processo de densificação, foi observado um aumento nos valores de índices de refração para todas as amostras com diferentes concentrações de íons Er^{3+} , após suas respectivas densificações. Tal aumento nos valores de índices de refração é atribuído à eliminação de poros, moléculas de água adsorvidas na superfície dos filmes.

Foi notada também, a partir da análise dos dados da Tabela 8, uma diminuição nos valores de espessura média destes materiais à medida que os mesmos foram densificados, exceto para a amostra dopada com 0,03% em mol de íons Er^{3+} .

Não foi observado um comportamento linear para valores de índice de refração em 632 e 1550 nm, para espessura e para número de modos guiados, em função do aumento da dopagem nestes sistemas a base de 70Si-30Ta, sendo tal fato um indicativo de que tais dopagens não afetam significativamente as propriedades ópticas destes sistemas.

Foi possível observar a partir da Tabela 8, que tais materiais apresentaram pequenas diferenças entre valores de índice de refração para os modos ortogonais TE e TM, sendo tais diferenças atribuídas à birrefringência destes materiais. Analisando as diferenças entre valores de índices de refração para os modos TE e TM em filmes não densificados medidos em 632 nm, verificou-se que tais diferenças são mais significativas para as amostras com maior concentração de íons Er^{3+} . Foi notado também que todas as amostras densificadas apresentaram uma diminuição nas diferenças entre valores de índice de refração para modos TE e TM, em filmes densificados.

Foi notado também que todas as amostras apresentaram 2 modos guiados em 1550 nm – para as componentes TE e TM – sendo tais valores de índice de refração e espessuras interessantes para aplicação destes filmes como guias de ondas nesta região, na qual opera a terceira janela de comunicações.

Nas Figuras 64 a 71 são apresentados os perfis do índice de refração em função da profundidade dos filmes antes e após o processo de densificação.

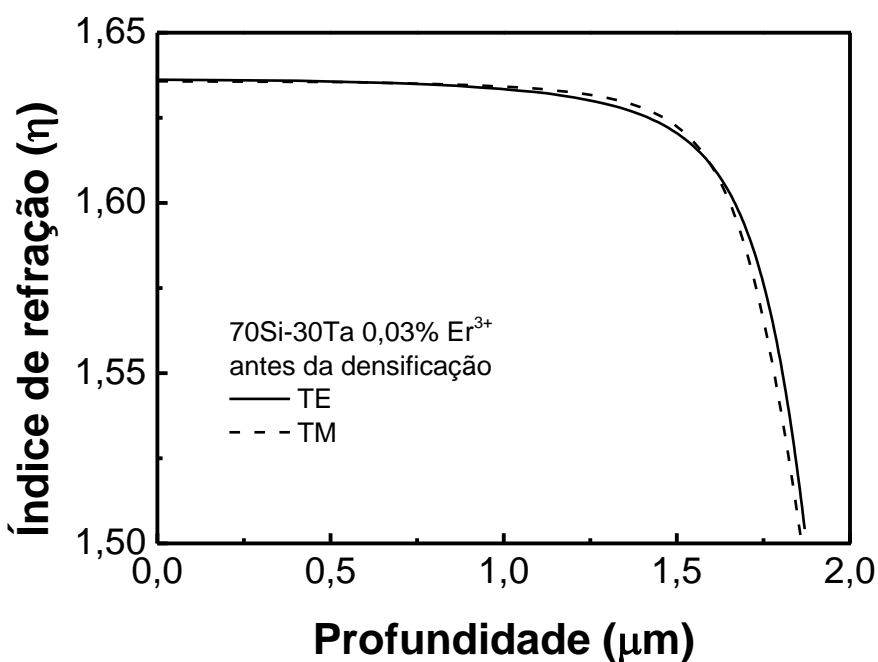


Figura 64. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme não densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+} , depositado sobre o substrato de $\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

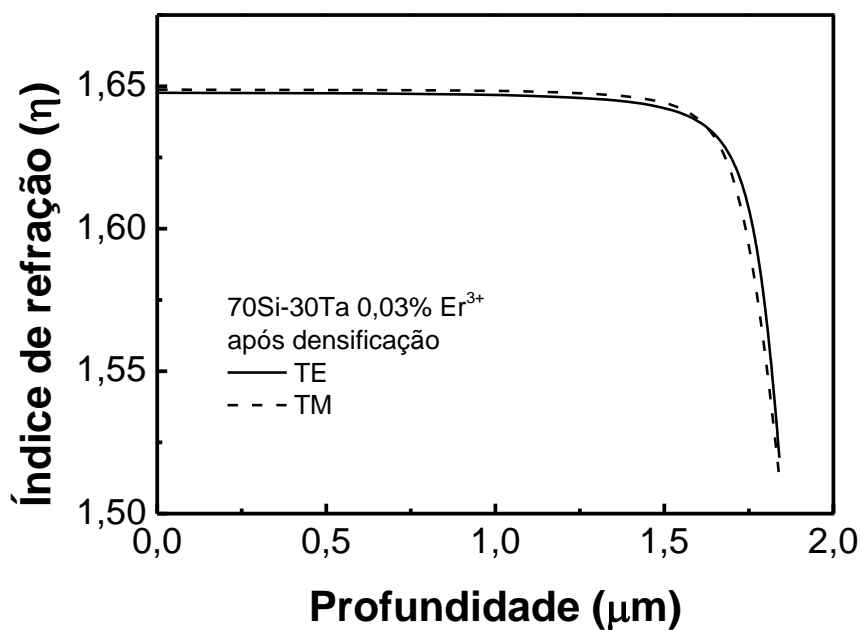


Figura 65. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme – densificado a 900°C – à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+} , depositado sobre o substrato de $\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

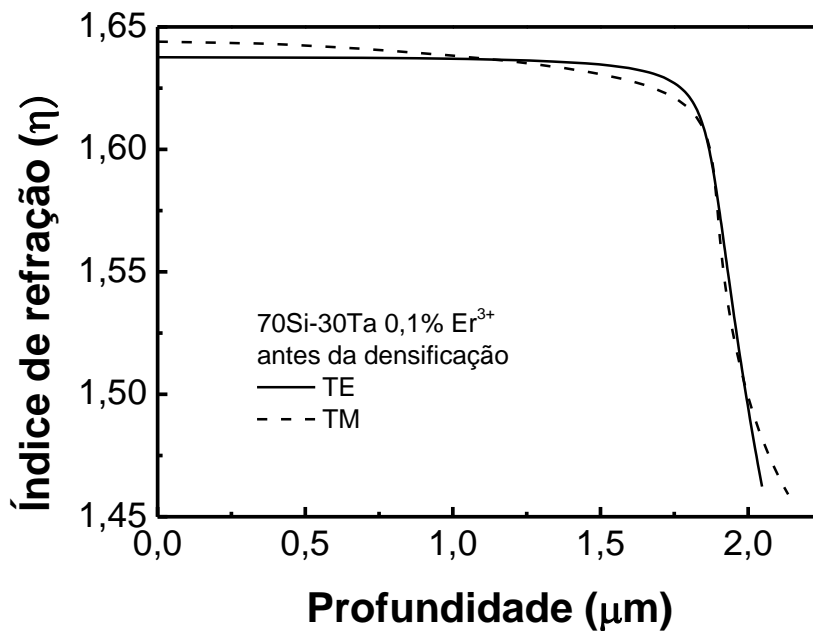


Figura 66. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme não densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er^{3+} , depositado sobre o substrato de $\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

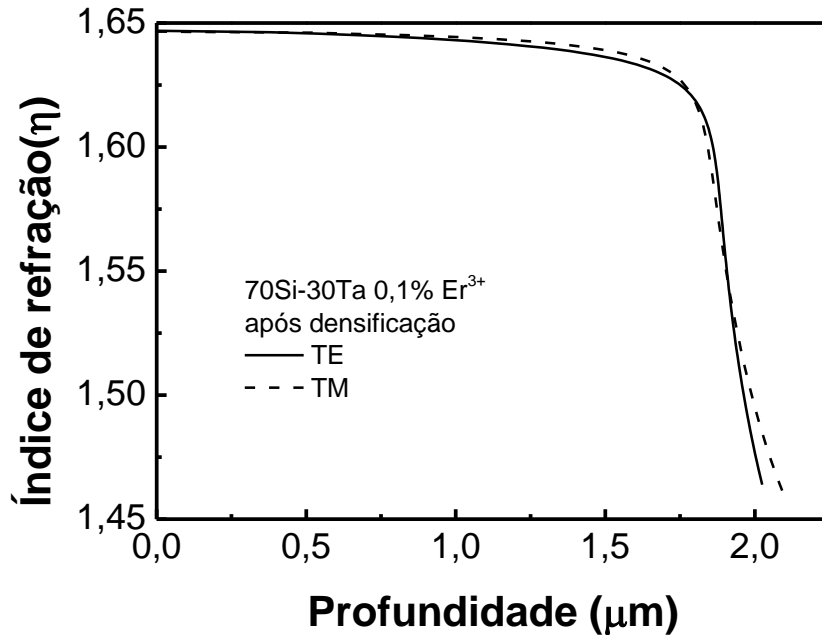


Figura 67. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme – densificado a 900°C – à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er^{3+} , depositado sobre o substrato de $\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

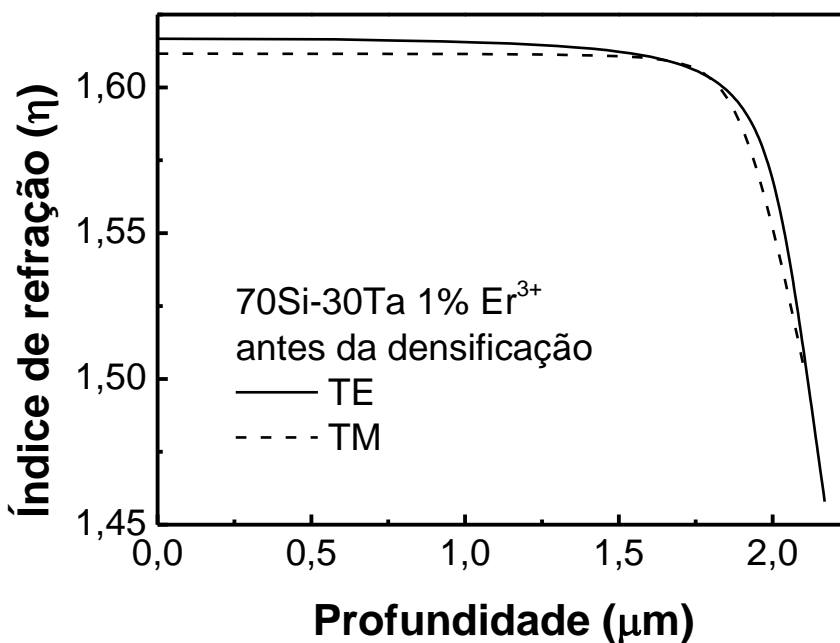


Figura 68. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme não densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er³⁺, depositado sobre o substrato de SiO₂ – Si.

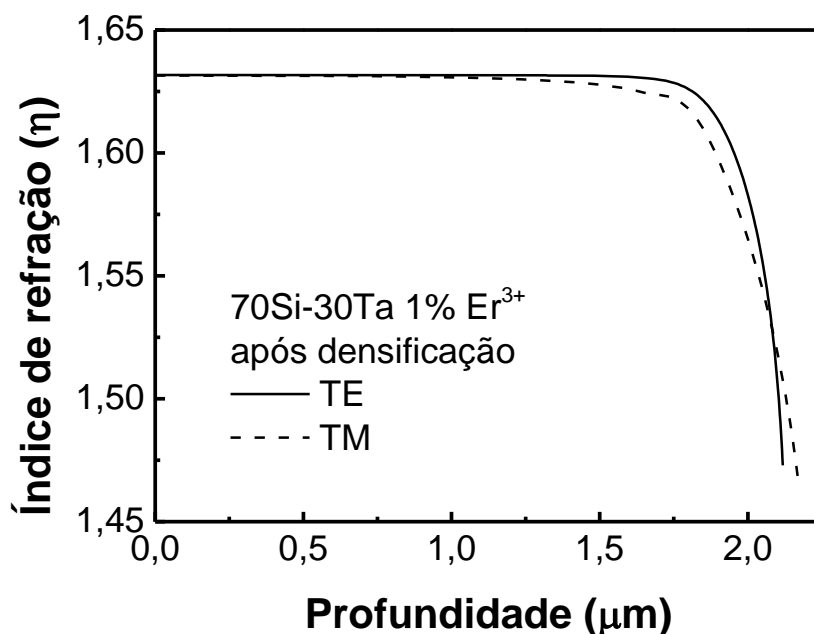


Figura 69. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme – densificado a 900°C – à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er³⁺, depositado sobre o substrato de SiO₂ – Si.

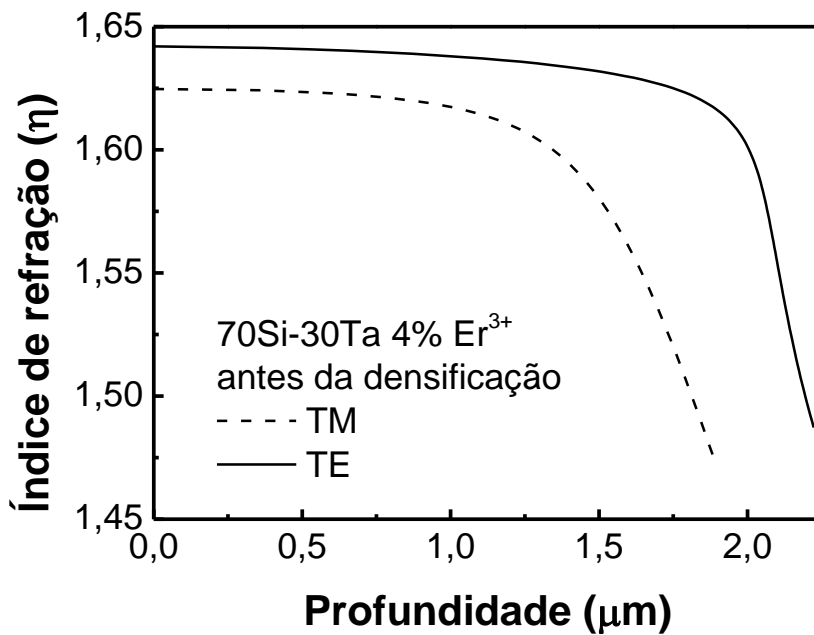


Figura 70. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme não densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 4% em mol de íons Er^{3+} , depositado sobre o substrato de $\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

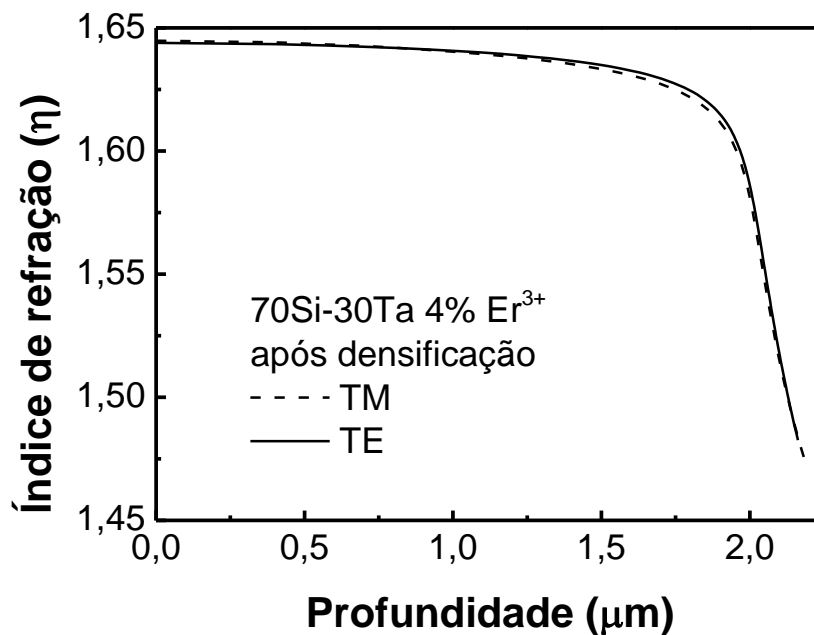


Figura 71. Perfis do índice de refração em função da profundidade do filme, plotados a partir de medidas modais, em 632 nm, nas polarizações TE e TM para o filme – densificado a 900°C – à base de 70Si-30Ta dopado com 4% em mol de íons Er^{3+} , depositado sobre o substrato de $\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

A partir da análise dos perfis dos gráficos das Figuras 64 a 71, foi possível observar que os filmes não densificados apresentaram uma diminuição nos valores de índice de refração à medida que os modos guiados se aproximam da superfície do substrato de SiO₂ sobre Si. Enquanto que os filmes densificados apresentaram tal queda nos valores de índice de refração para profundidades maiores que as apresentadas em filmes não densificados. Para filmes densificados, foi observada uma maior homogeneidade de valores de índice de refração em função da profundidade dos guias, observando-se um perfil de etapa única, característico de guias preparados por sol gel, totalmente densificados. A diferença no perfil obtido após a densificação fica evidente a partir da comparação entre o par de Figuras 64 e 65, além do par de Figuras 70 e 71.

É possível observar a partir da Figura 70, que há uma significativa diferença entre os perfis obtidos no modo TE e TM. Sendo tal diferença atribuída ao aumento na birrefringência nos filmes, relacionado à elevação na dopagem destes sistemas.

Nas Figuras 72 a 79 são apresentados os perfis de índice de refração em função da profundidade, medidos em 632 nm, para filmes densificados e não densificados em cada modo transversal da radiação eletromagnética.

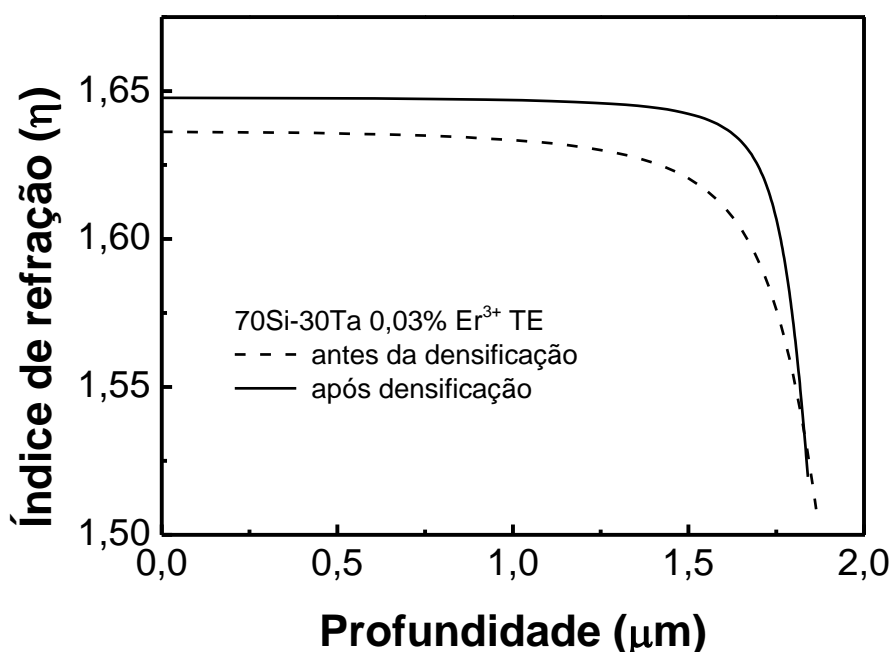


Figura 72. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TE para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er³⁺, antes e após a densificação.

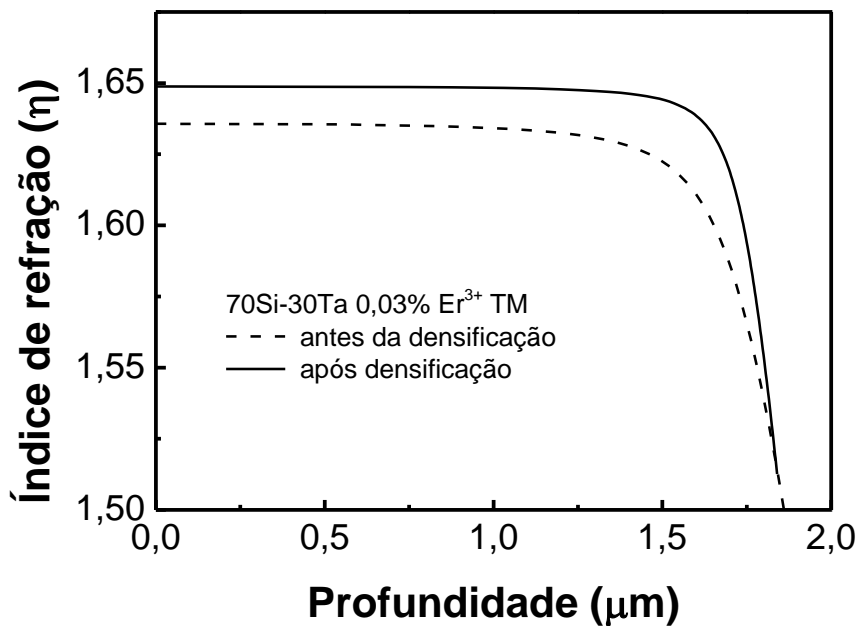


Figura 73. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TM para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+} , antes e após a densificação.

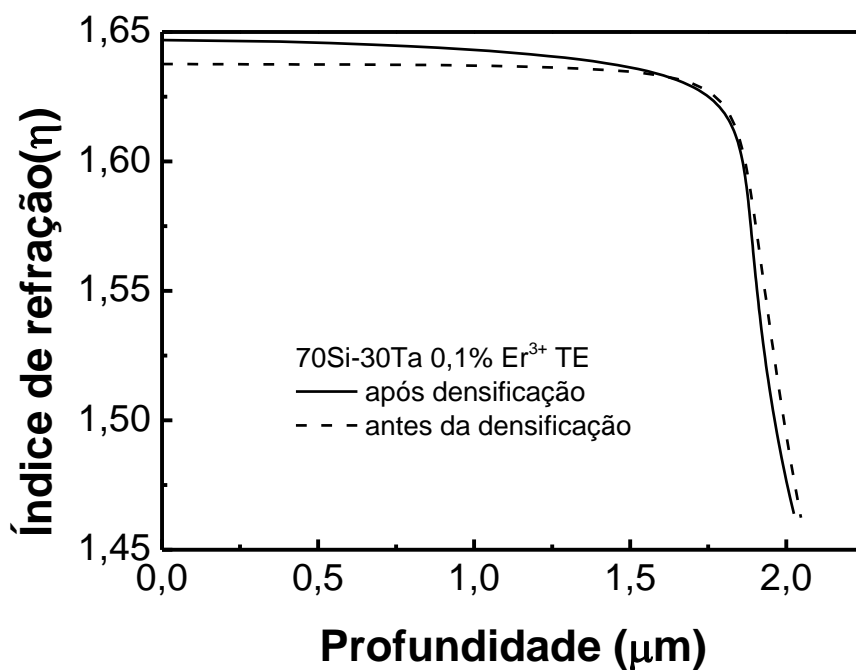


Figura 74. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TE para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er^{3+} , antes e após a densificação.

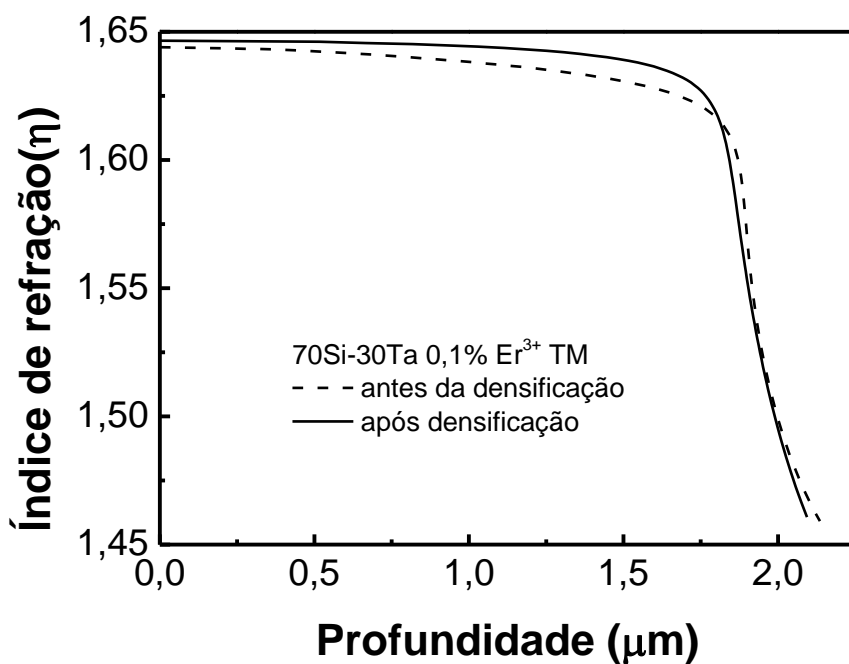


Figura 75. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TM para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er^{3+} , antes e após a densificação.

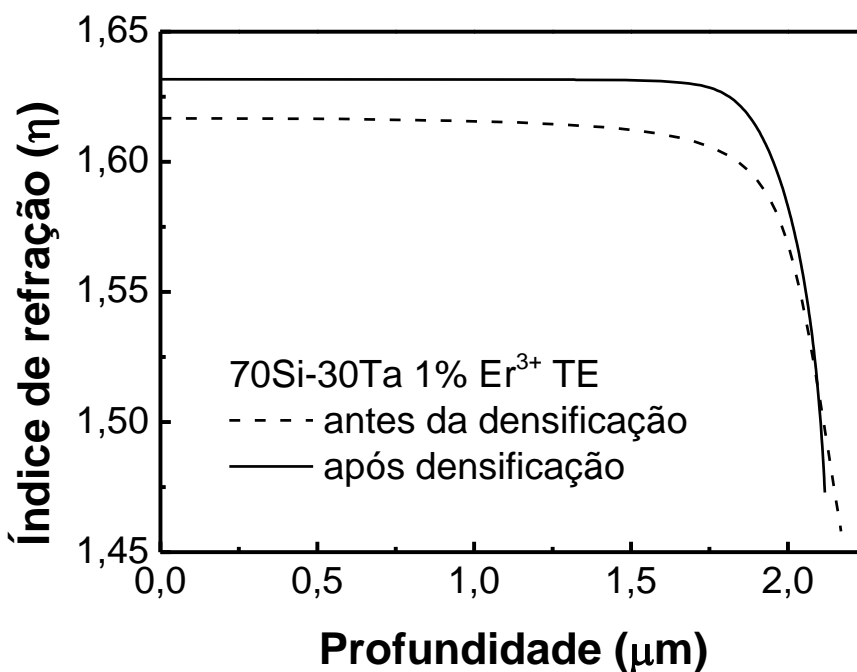


Figura 76. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TE para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er^{3+} , antes e após a densificação.

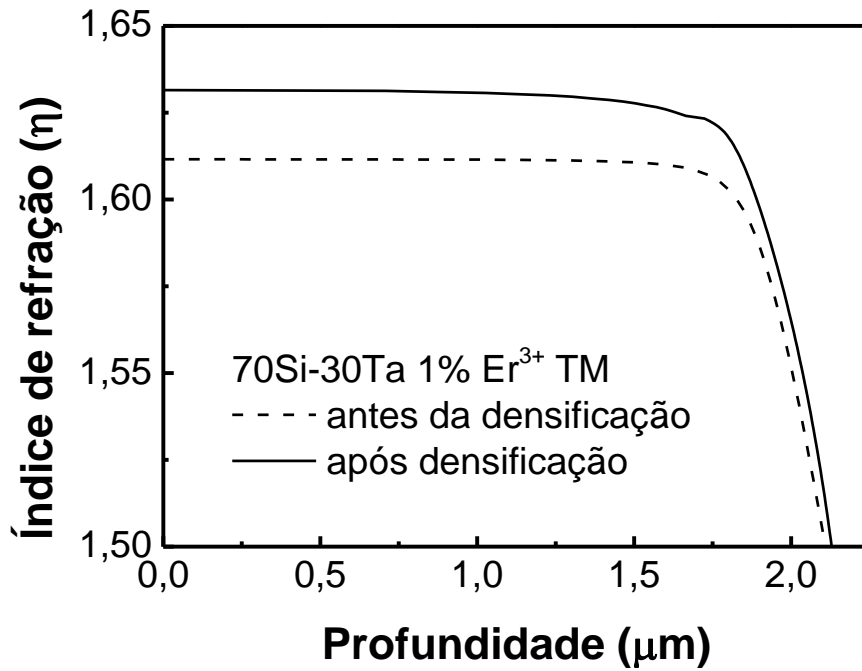


Figura 77. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TM para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er^{3+} , antes e após a densificação.

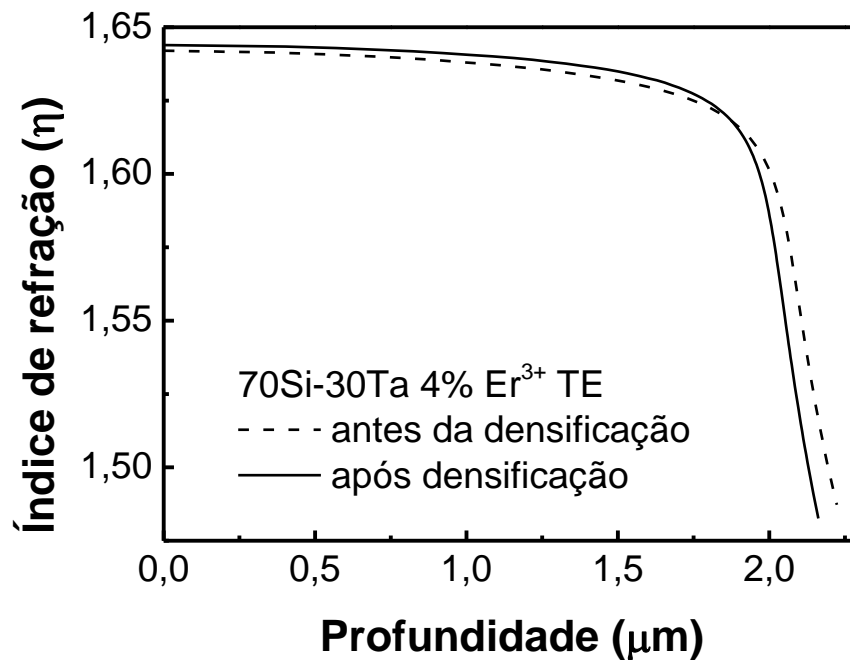


Figura 78. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TE para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 4% em mol de íons Er^{3+} , antes e após a densificação.

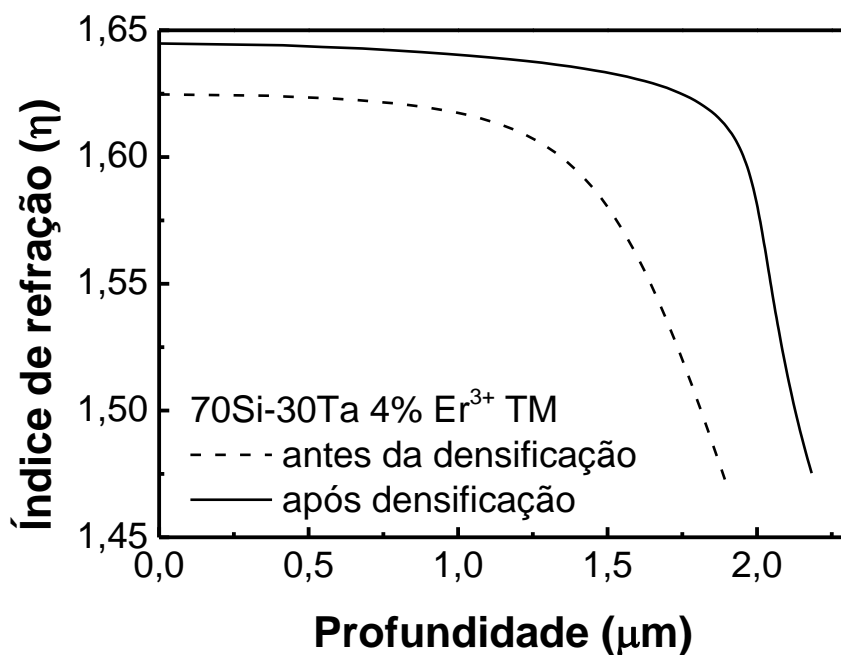


Figura 79. Perfis do índice de refração em função da profundidade, plotados a partir de medidas modais em 632 nm na polarização TM para o filme à base de 70Si-30Ta dopado com 4% em mol de íons Er^{3+} , antes e após a densificação.

Conforme observado nas Figuras 72 a 79, as diferenças entre índices de refração – de amostras densificadas e não densificadas – para o modos TM são muito maiores do que as apresentadas para o modo TE. Além disso, a partir dos perfis apresentados nas figuras acima, fica evidente que ocorre um aumento na cristalização de Ta_2O_5 nestes sistemas, tendo em vista que os índices de refração aumentam à medida que ocorre a densificação, corroborando com os resultados discutidos anteriormente que afirmam que tais tratamentos propiciam uma maior cristalização destes sistemas.

Perfilometria

Foram realizadas medidas de perfilometria com o intuito de avaliar a espessura média dos filmes e comparar com os resultados obtidos pelo método óptico. Além disso, foi possível analisar a espessura em função da extensão do filme, ampliando a análise uma vez que as medidas de espessuras obtidas através da técnica de acoplamento m-line foram obtidas pontualmente, os seja, foram medidas a partir de um único ponto do filme.

Nas Figuras 80, 81 e 82 são apresentados os perfis de espessura dos filmes densificados à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,5 e 1% em mol de íons Er^{3+} a partir de medidas feitas da região central do filme em direção a extremidade onde há somente o substrato, sem nenhuma deposição do material.

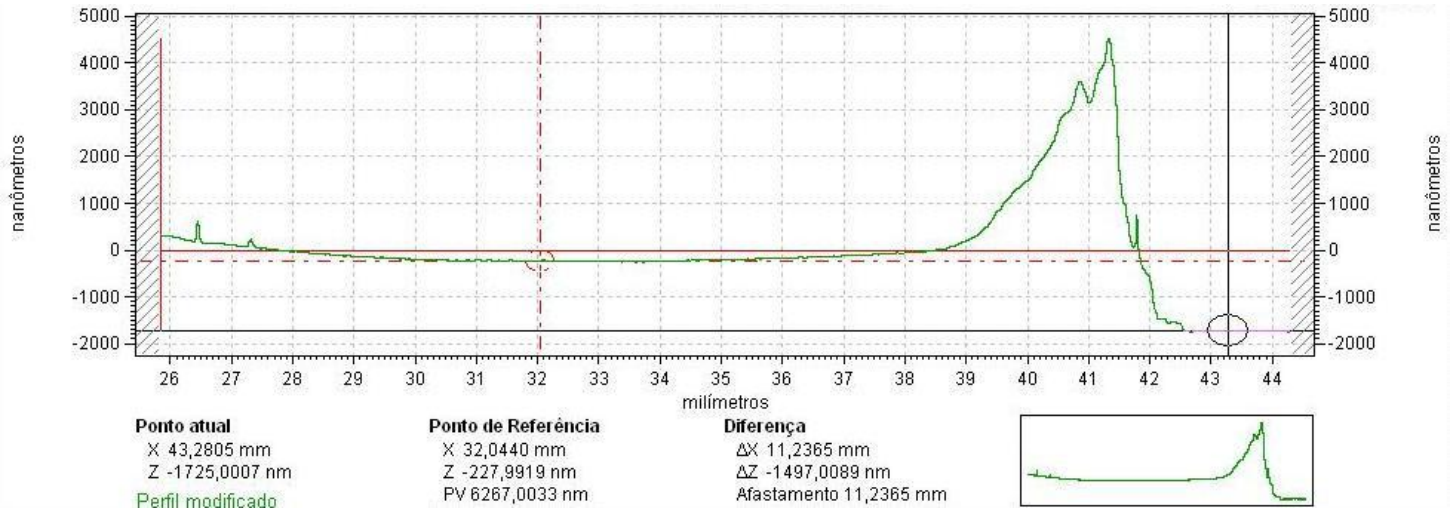


Figura 80. Perfil de espessura de filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+} .

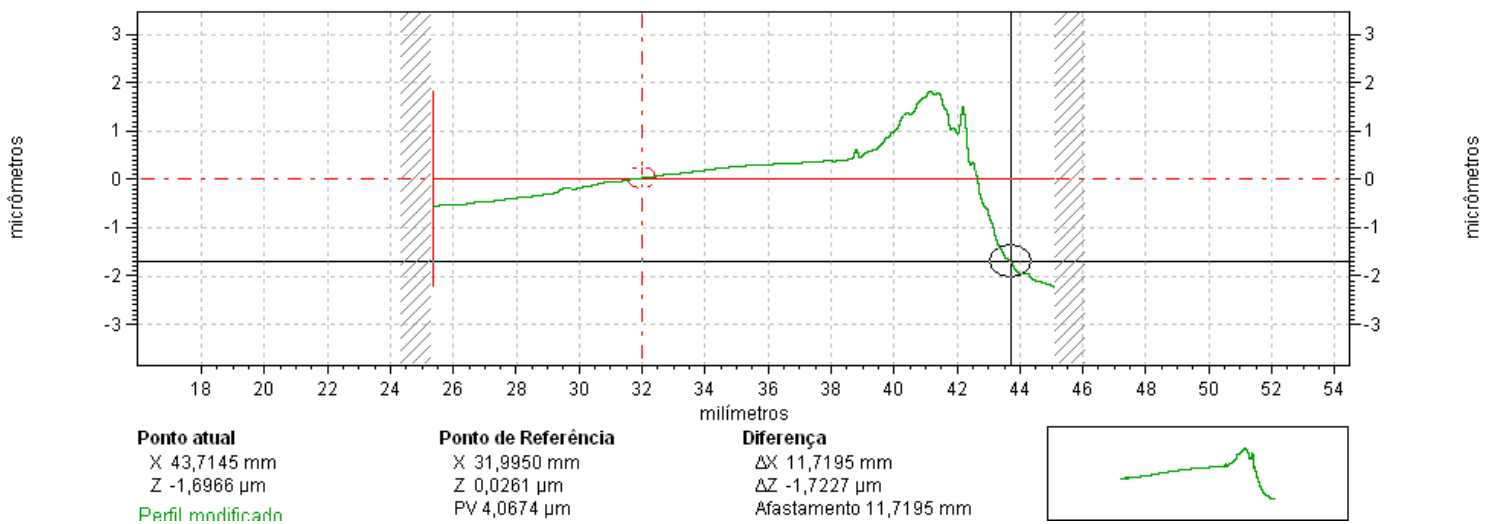


Figura 81. Perfil de espessura de filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,5% em mol de íons Er^{3+} .

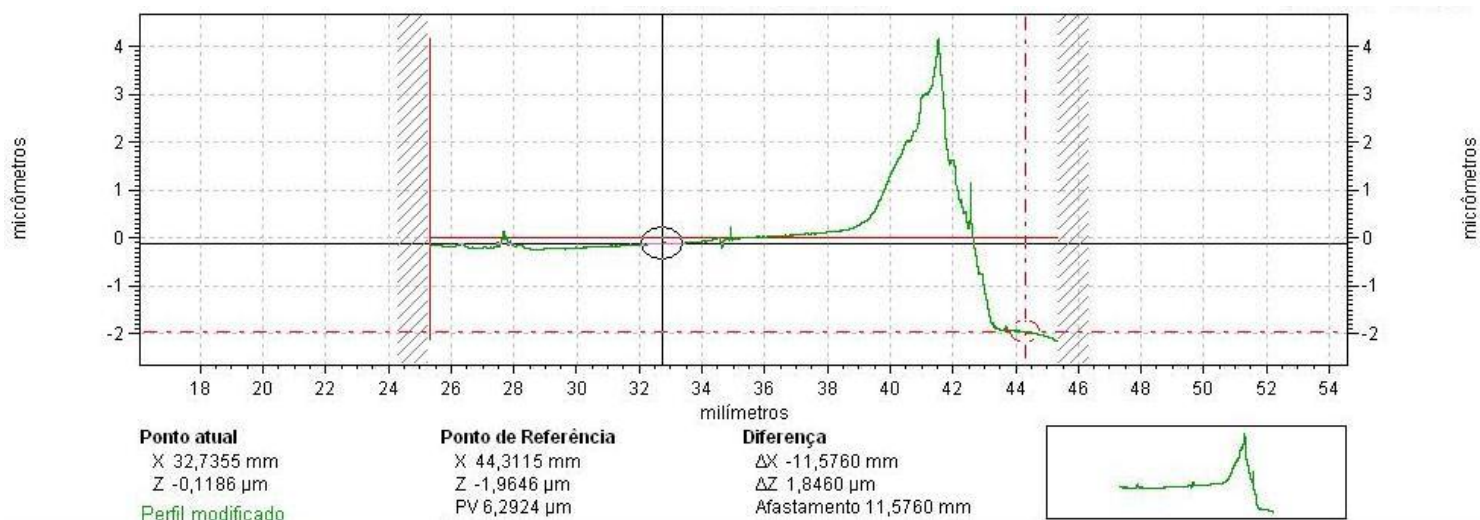


Figura 82. Perfil de espessura de filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er^{3+} .

De acordo com a análise das Figuras 80, 81 e 82; foi possível verificar que as extremidades superiores dos filmes apresentam uma maior espessura devido a efeitos de borda ocorridos durante as deposições. A partir da diferença de alturas (Δz) entre a extremidade superior contendo apenas o substrato limpo e a região central do filme (cerca de aproximadamente 12 mm de distância da borda), foi possível estimar a espessura média destes materiais. Através dos perfis apresentados nas figuras acima, foi possível observar que os filmes analisados apresentam um perfil homogêneo de espessura à medida que a superfície interior dos mesmos é analisada, sendo tal perfil homogêneo atribuído às condições estabelecidas pelas técnicas de síntese e deposição de filmes, que garantem uma maior regularidade média superficial.

A Tabela 9 apresenta os valores de espessura obtidos a partir das medidas de acoplamento por prisma (m-line) e de medidas de perfilometria para os guias de luz densificados dopados com 0,03; 0,5 e 1% em mol de íons Er^{3+} .

Tabela 9. Valores de espessuras de filmes à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,5 e 1% em mol de íons Er^{3+} obtidos a partir das técnicas de acoplamento por prisma e perfilometria, respectivamente.

Amostras	Espessura (μm) (m-line)	Espessura (μm) (perfilometria)
0,03% Er^{3+}	1,72	1,497
0,5% Er^{3+}	1,77	1,723
1% Er^{3+}	1,77	1,846

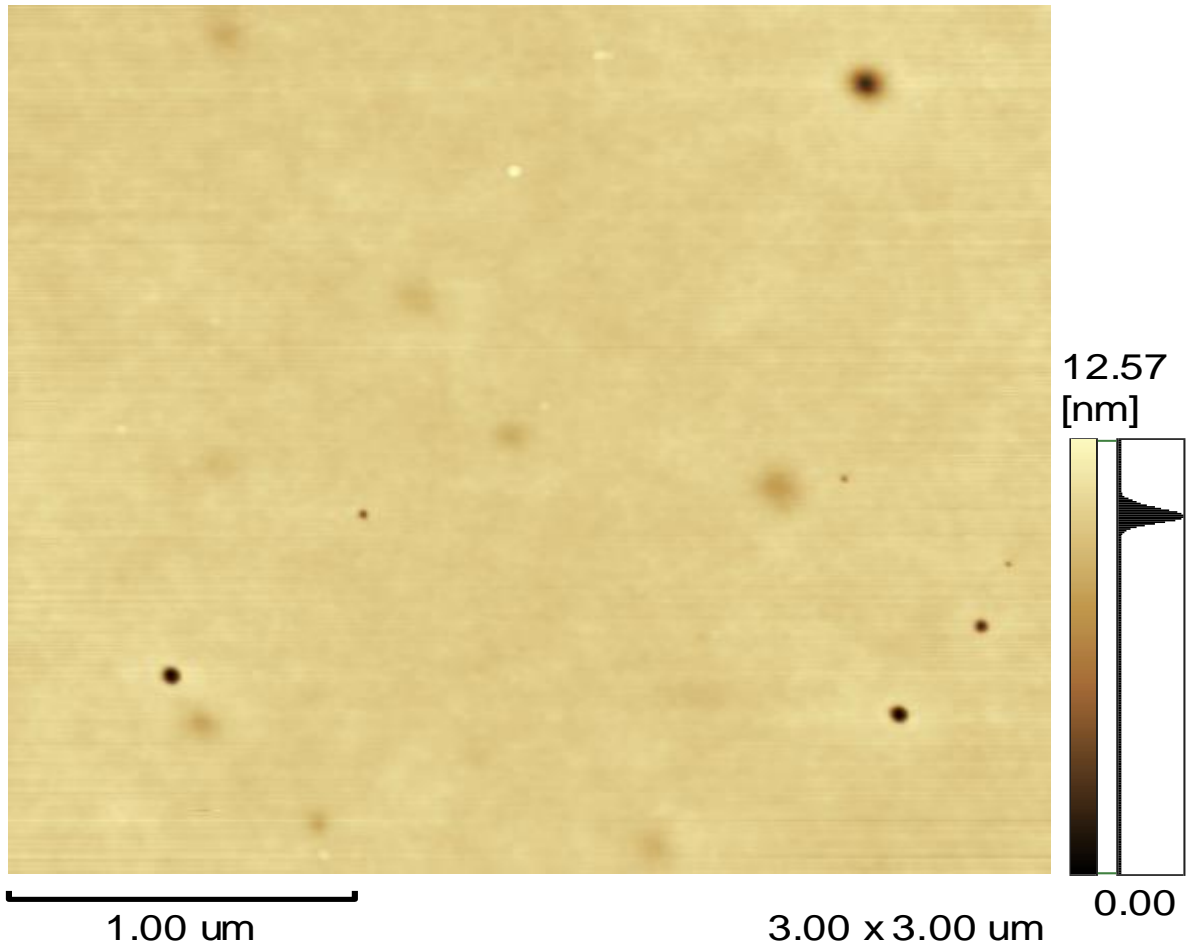
A partir dos valores apresentados na Tabela 9, foi possível verificar que tal técnica apresentou resultados próximos dos encontrados a partir de medidas de espessuras obtidas utilizando a técnica de acoplamento m-line.

Microscopia de força atômica (AFM)

Dentre as diversas perdas que uma radiação confinada em um guia de onda plano pode apresentar, podem ser citados os tipos de perdas por absorção, por radiação e perdas por espalhamento, sendo este último tipo muito dependente da qualidade da superfície do filme.

Medidas de microscopia de força atômica (AFM) das superfícies dos guias de onda densificados foram realizadas com o intuito de avaliar a morfologia de suas respectivas superfícies, ou seja, suas rugosidades médias superficiais.

Nas Figuras 83 e 84 são apresentadas as imagens de AFM das superfícies dos guias de onda densificados à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03 e 1% em mol de íons Er^{3+} .



All Area		<u>A</u>	B
LengtX	3.000[um]	LengtX	LengtX
LengtY	3.000[um]	LengtY	LengtY
Area	9.000[(um)2]	Area	Area
Ra	0.205[nm]	Ra	Ra
Rz	12.582[nm]	Rz	Rz
Rzjis	5.975[nm]	Rzjis	Rzjis
Rq	0.360[nm]	Rq	Rq
Rp	2.148[nm]	Rp	Rp
Rv	10.434[nm]	Rv	Rv

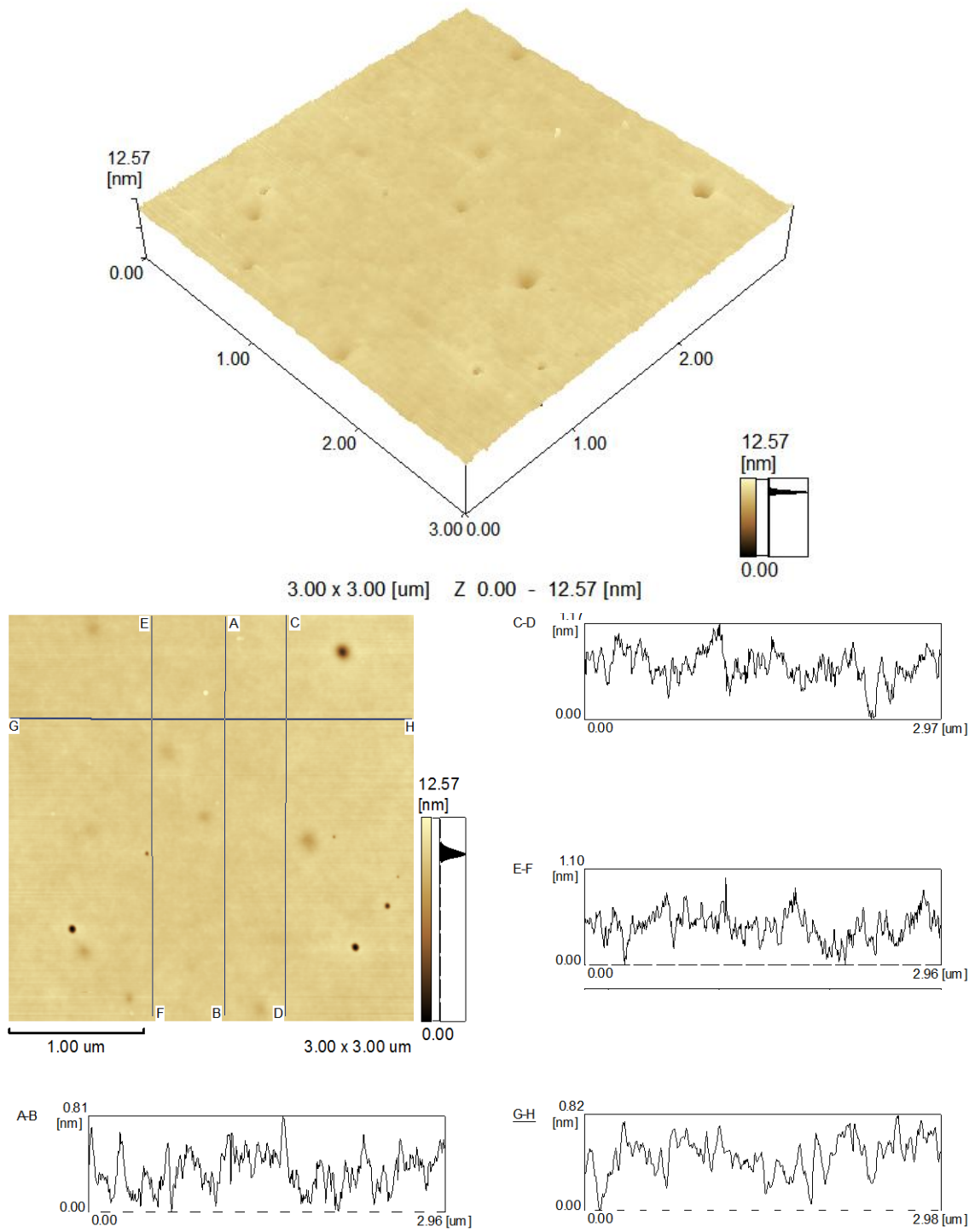
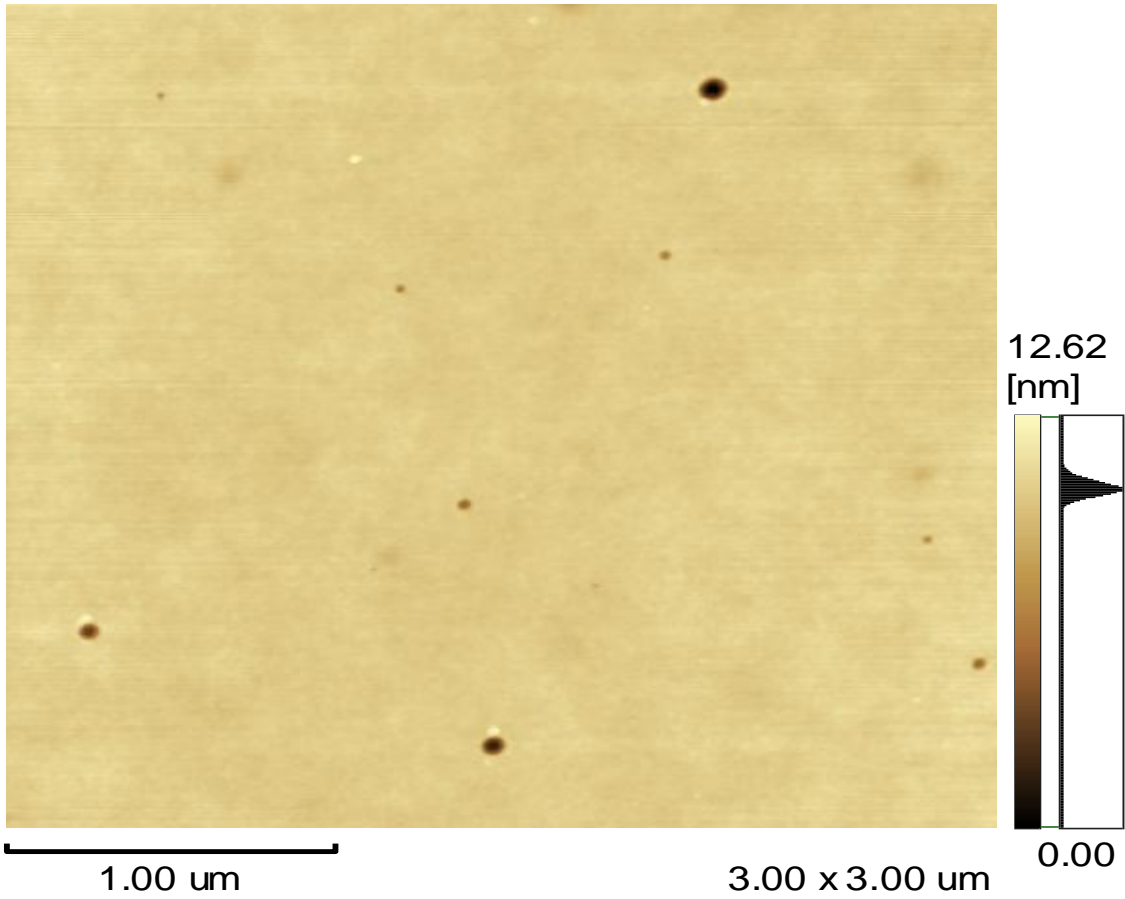


Figura 83. Imagens de AFM do filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+} .



All Area		<u>A</u>	B	
LengtX	3.000[um]	LengtX	LengtX	LengtX
LengtY	3.000[um]	LengtY	LengtY	LengtY
Area	9.000[(um) ²]	Area	Area	Area
Ra	0.427[nm]	Ra	Ra	Ra
Rz	12.916[nm]	Rz	Rz	Rz
Rzjis	6.143[nm]	Rzjis	Rzjis	Rzjis
Rq	0.605[nm]	Rq	Rq	Rq
Rp	2.864[nm]	Rp	Rp	Rp
Rv	10.052[nm]	Rv	Rv	Rv

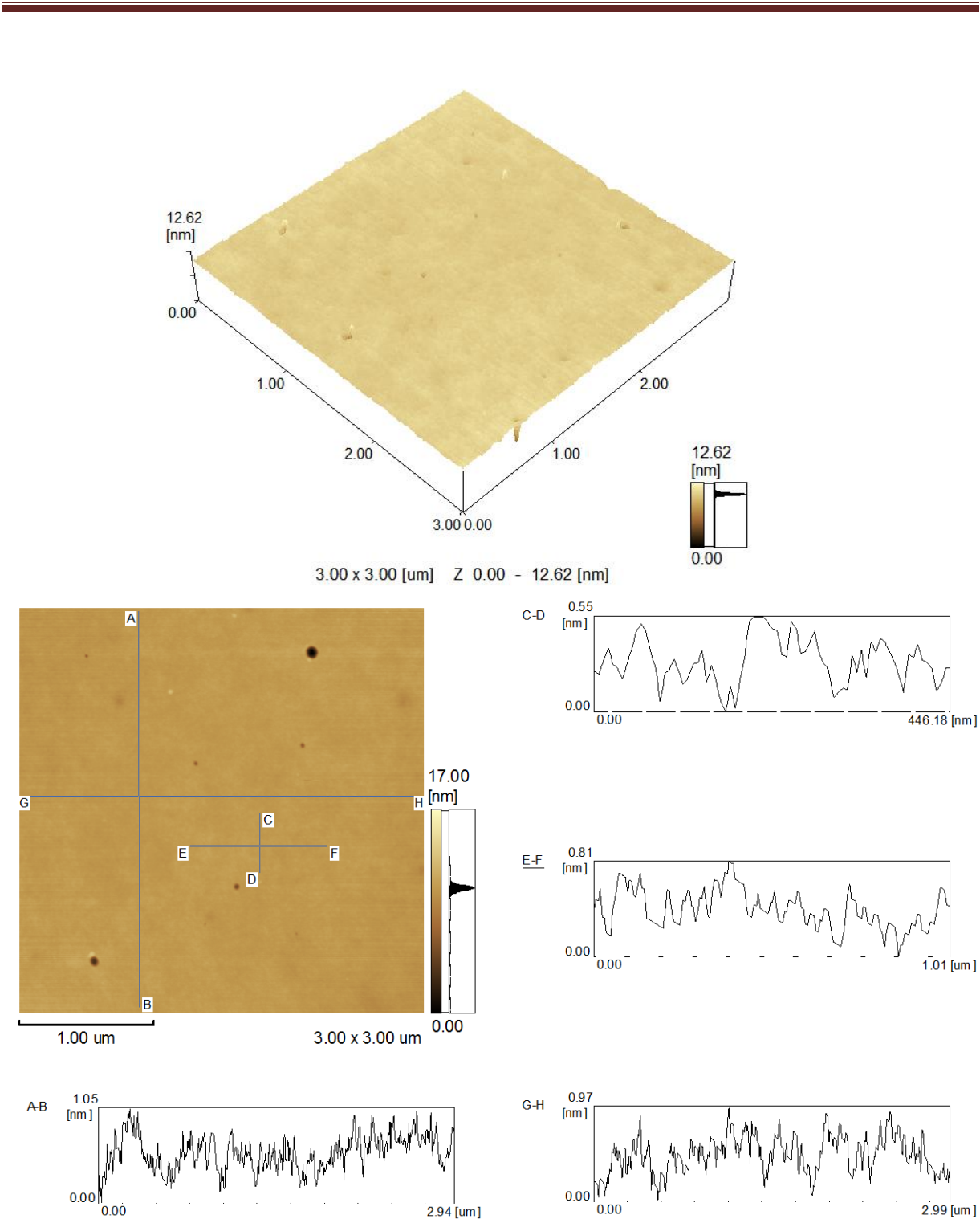


Figura 84. Imagens de AFM do filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 1% em mol de íons Er^{3+} .

A partir das medidas de AFM realizadas através do modo contato, foi possível estimar a rugosidade média superficial (Ra) para os filmes densificados dopados com 0,03 e 1% em mol de íons Er^{3+} , que apresentaram 0,205 e 0,427 nm, respectivamente.

Estes baixos valores de rugosidade apresentados podem ser atribuídos tanto aos parâmetros de síntese dos sóis, quanto à baixa velocidade de deposição das camadas do filme (30 mm/min) podendo ser um dos fatores determinantes para a deposição dos filmes, sobre a superfície limpa do substrato de SiO_2 sobre Si.

Koc *et al.* (2005), também obtiveram filmes à base de SiO_2 e Ta_2O_5 com diferentes relações entre Si e Ta pelo processo *sol-gel*. Suas respectivas superfícies, apresentaram uma rugosidade média em torno de 6 a 3 nm, sendo tais valores bem mais elevados que as rugosidades encontradas para nossos materiais. Desta maneira, as perdas por acoplamento assim como as perdas por espalhamentos na superfície dos filmes podem ser minimizadas, a partir das condições de deposição de filmes.

Foram traçadas linhas retas sobre as superfícies dos filmes, onde as mesmas apresentaram também, baixíssimos valores de rugosidade, sendo as regiões mais centrais dos filmes, as mais homogêneas e uniformes. Tal comportamento é muito importante para filmes com aplicação em guias de ondas planares pelo fato da baixa rugosidade contribuir, evitando perdas durante a propagação da luz nos filmes. Outro ponto que deve ser levado em consideração, é que durante o guiamento da luz dentro do filme há a reflexão interna total da luz na interface filme-substrato e filme-ar.

Especificamente na interface filme-ar, onde a rugosidade se faz presente, há espalhamento de luz que diminui quando um filme apresenta uma baixa rugosidade superficial, como no caso desse trabalho, o que contribui para um melhor desempenho na aplicação deste tipo de material.

A partir do modo dinâmico do microscópio de força atômica, foi possível analisar a coexistência e a distribuição da fase cristalina de Ta_2O_5 presente na superfície dos filmes através da diferença na viscoelasticidade que diferentes fases apresentam.

Na Figura 85 é apresentada uma imagem coletada a partir do modo dinâmico do filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+} .

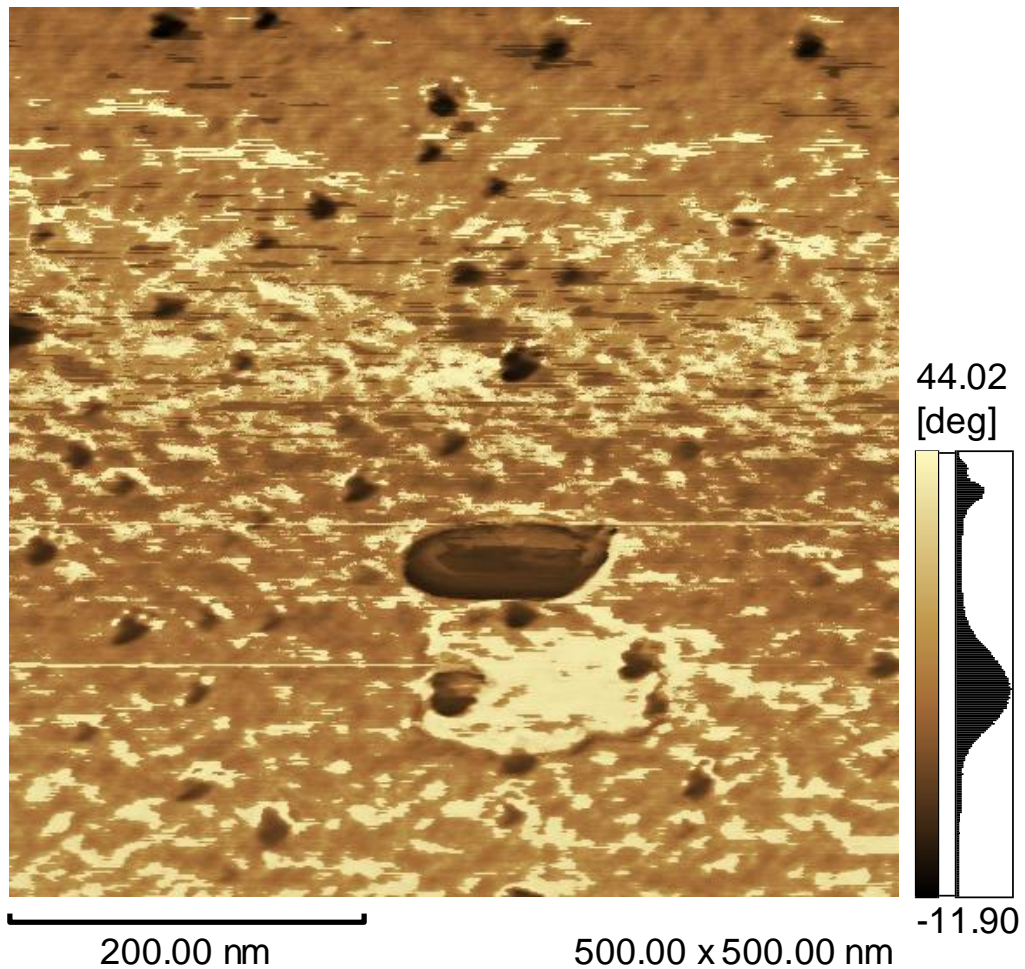


Figura 85. Imagem 2D gerada a partir do modo dinâmico do filme densificado à base de 70Si-30Ta, dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+} .

Analisando a Figura 85 é possível observar partículas e agregados de Ta_2O_5 dispersos na matriz amorfa de sílica, tal afirmação é válida tendo em vista que tal imagem é gerada a partir das diferenças entre viscoelasticidades no material. Sendo assim as manchas escuras na imagem são atribuídas à fase que apresenta menor elasticidade e viscosidade.

A Figura 86 apresenta uma análise realizada a partir do modo dinâmico utilizando a função cosseno, tal função é sensível a elasticidade do material, sendo o contraste de colorações da imagem fornecidos em função da elasticidade.

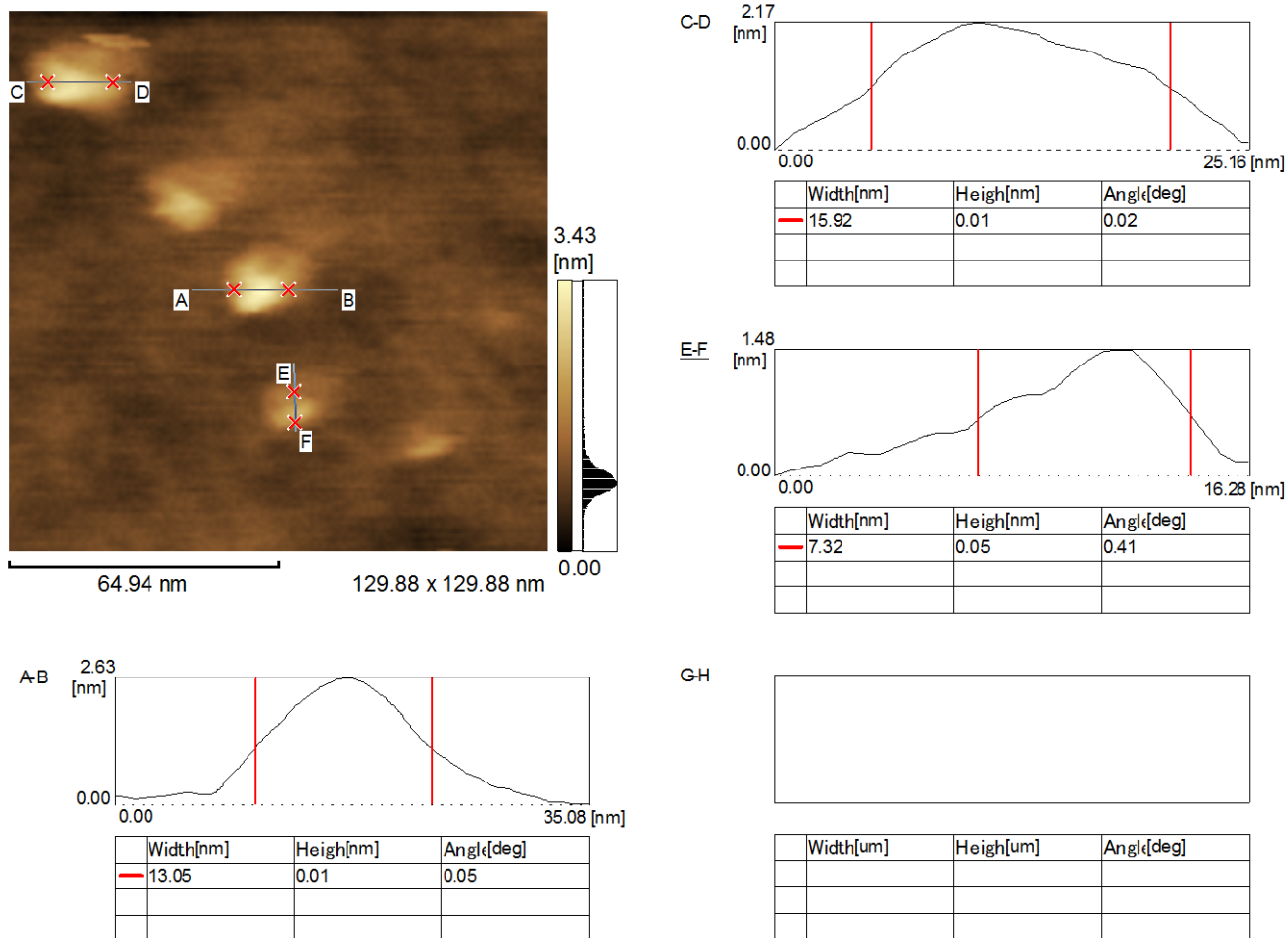


Figura 86. Imagem de microscopia de força atômica do filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,03% em mol de íons Er^{3+} .

De acordo com a função cosseno que rege a geração da imagem acima, as regiões mais escuras representam os locais que apresentam maiores valores de elasticidade nestes materiais. Sendo assim, analisando a Figura 86, podemos verificar a presença de regiões que apresentam menores valores de elasticidades, sendo provavelmente atribuídas à partículas ou agregados de Ta_2O_5 dispersos na matriz amorfa de sílica. A partir destas medidas, foram estimados os valores de diâmetros médios destas nanoestruturas, que apresentaram valores entre 7 e 16 nm.

Difração de raios X (DRX)

Filmes densificados à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} foram submetidos à análise de difração de raios X com o intuito de avaliar se o processo de densificação poderia ocasionar o início de cristalização de Ta_2O_5 na matriz amorfa de sílica, como pode ser observado na Figura 87.

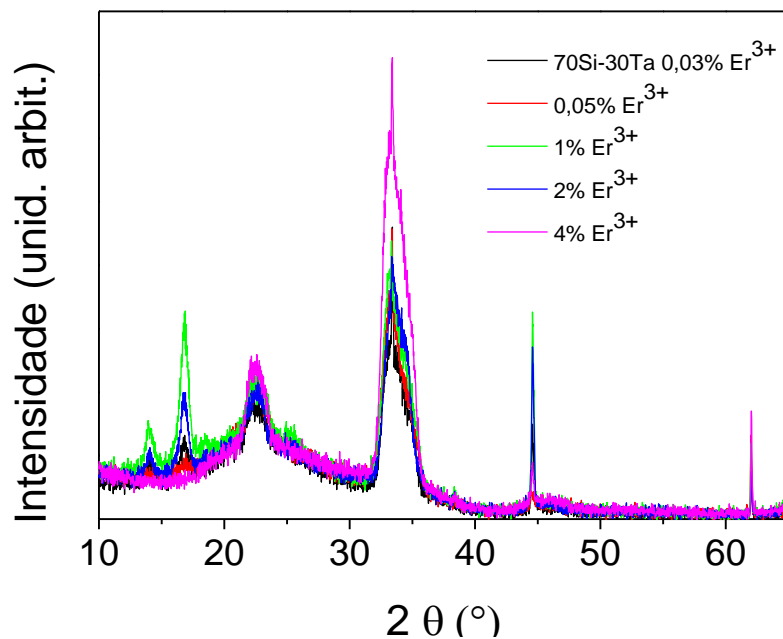


Figura 87. Difratogramas de filmes densificados à base de 70Si-30Ta dopados com 0,03; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} .

A partir da Figura 87, é possível verificar o sinal mais intenso atribuído à fase ortorrômbica de $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$, a difração dos planos (001) localizados em aproximadamente 23° . Os demais picos do Ta_2O_5 são pouco pronunciados, tendo em vista que tais materiais apresentam sinais muito intensos atribuídos à difração do substrato de sílica sobre silício. Embora tais sinais referentes ao Ta_2O_5 apresentem baixas intensidades, verifica-se que todas as amostras densificadas apresentaram o pico de difração referente ao conjunto de planos (001), sendo um indicativo de que esteja ocorrendo um início de cristalização do óxido de tântalo durante a densificação, como esperado.

É possível observar que os materiais na forma de filmes apresentam o mesmo perfil de difração de picos do Ta_2O_5 como os perfis destas amostras na forma de pós, como pôde ser verificado na Figura 23. Nota-se que à medida que é elevada a concentração de íons Er^{3+}

nestes sistemas, as intensidades dos picos diminuem, sendo um indício que tais dopagens proporcionam uma diminuição no grau de cristalinidade dos sistemas estudados, como já discutido anteriormente.

A Figura 88 apresenta o difratograma do filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er^{3+} juntamente com o difratograma de $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ puro na forma de pó.

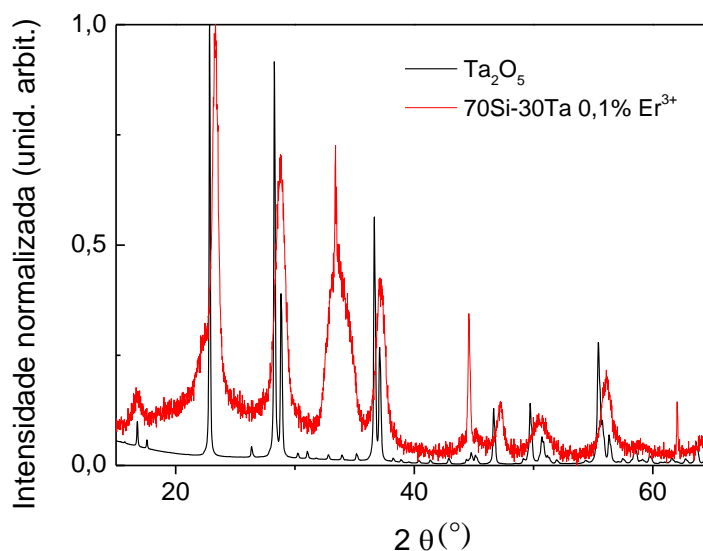


Figura 88. Difratogramas normalizados do filme densificado à base de 70Si-30Ta dopado com 0,1% em mol de íons Er^{3+} e do pó de $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ puro.

Analisando a Figura 88 pode-se afirmar que os filmes apresentam picos de difração atribuídos à fase $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ além de sinais referentes ao substrato, como o pico intenso em 33° . Foi observado também o mesmo perfil de deslocamento de picos para valores de 2θ maiores, como observado nos difratogramas dos nanocompósitos destes mesmos materiais.

Espectroscopia de Fotoluminescência

Na Figura 89 são apresentadas as curvas de decaimento do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} presentes nos filmes à base de 70Si-30Ta, dopados com 0,1; 0,3; 0,5; 1, 2 e 4 % em mol de íons Er^{3+} .

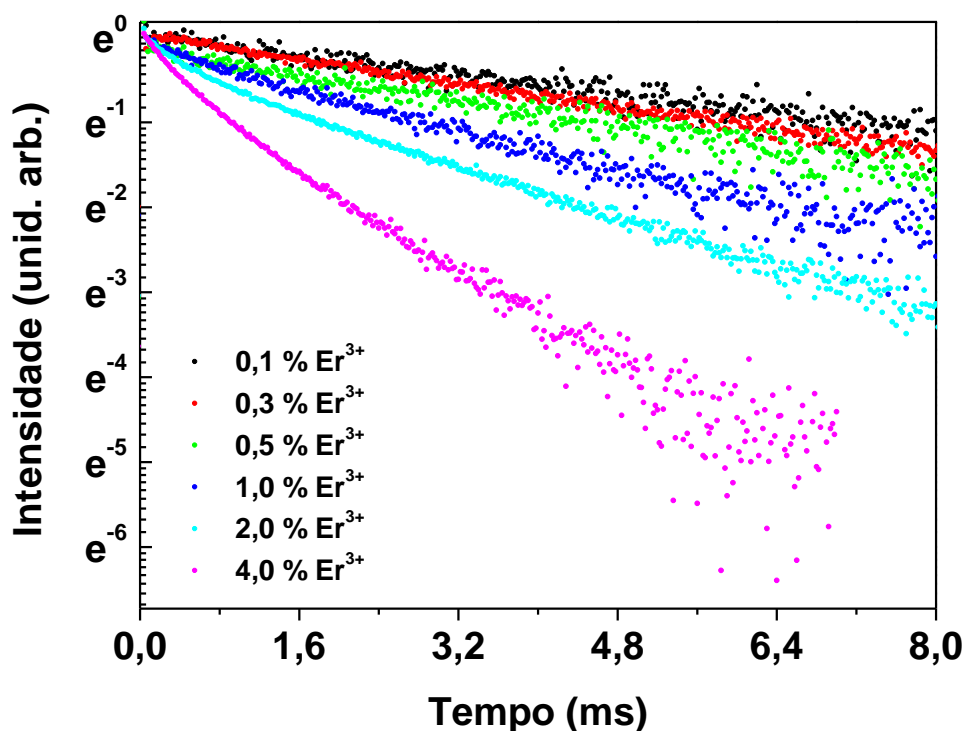


Figura 89. Tempos de vida de decaimento do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nos guias de onda à base de 70Si-30Ta dopados com 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} .

Tabela 10. Valores de tempos de vida para filmes à base de 70Si-30Ta dopados com 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} .

Amostra	$\tau_{1/e}$ (ms)	Exp/linear
0.1	6.9	6.9 L
0.3	5.9	5.9L
0.5	5.2	5.2L
1.0	2.8	2.7/3.4 Exp2
2.0	1.8	0.4/2.5 Exp2
4.0	0.93	0.3/1.3 Exp2

A partir da Figura 89 e dos valores de tempos de vida presentes na Tabela 10, é possível verificar que até a dopagem com 0,5% em mol de íons Er^{3+} nos sistemas à base de 70Si-30Ta, verifica-se um comportamento linear e após tal concentração é perceptível que ocorre um início de supressão de luminescência, que pode ser atribuída a alguma competição com algum processo não-radiativo.

Tal competição pode estar associada ao aparecimento de clusters de óxido de érbio, sendo tal supressão intimamente relacionada a elevada concentração de terras raras, por isso

foi usado o valor de $1/e$ para estimar a concentração de supressão usando a expressão apresentada na Equação 4.

A Figura 90 apresenta a relação do tempo de vida do estado metaestável ${}^4I_{13/2}$ em função do aumento da concentração de íons Er^{3+} , para filmes à base de 70Si-30Ta.

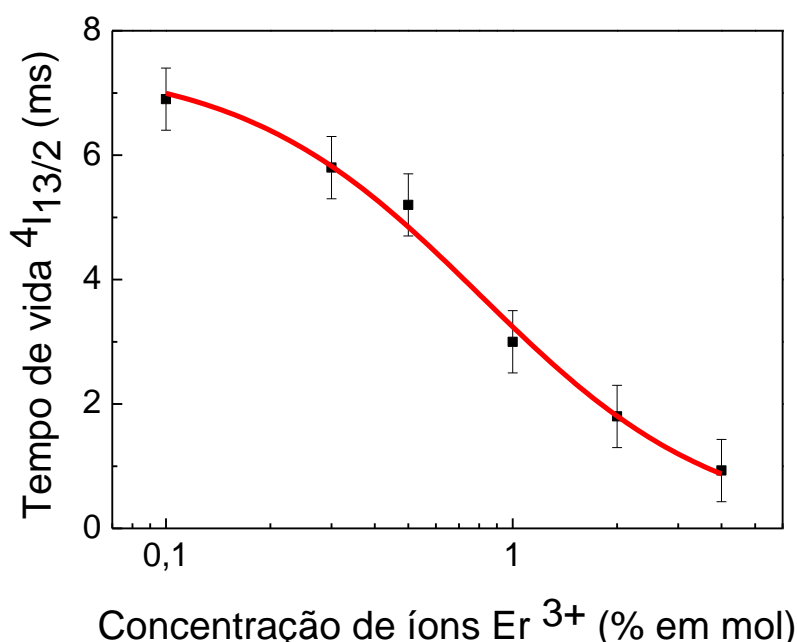


Figura 90. Tempo de vida do estado metaestável ${}^4I_{13/2}$ de guias de onda à base de 70Si-30Ta dopados com 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 e 4% em mol de íons Er^{3+} .

A partir da Figura 90 foi possível observar que, houve uma diminuição dos valores de tempo de vida do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ em função do aumento da concentração do íon Er^{3+} . No gráfico da figura acima, foi indicada uma linha vermelha que representa a melhor reta traçada a partir de dados provenientes da equação empírica apresentada na Equação 5. A partir desta equação empírica foram obtidos os seguintes parâmetros: $\tau_0 = 7,49$ ms, $Q = 0,81$ mol% e $p = 1,26$.

Embora tais sistemas na forma de filmes apresentem uma concentração de supressão menor que a apresentada para os mesmos sistemas na forma de pós, cerca de 0,81 % em mol de íons Er^{3+} ; considera-se tal concentração elevada, frente a outros sistemas discutidos anteriormente.

Tal diferença entre concentrações de supressão para nanocompósitos e guias de luz, está relacionada aos diferentes processos de densificação que tais materiais foram submetidos.

CONCLUSÕES

Os materiais obtidos neste trabalho apresentaram tanto emissão no infravermelho próximo como conversão ascendente de energia, quando excitados em 980 nm. Foi realizado um estudo sistemático da dependência dos processos fotoluminescentes em função da concentração de íons Er^{3+} , além de um minucioso estudo estrutural destes sistemas. Foi possível concluir que as dopagens dos íons Er^{3+} têm caráter tanto intersticial quanto substitucional ao metal Ta, tendo em vista que as dopagens propiciam modificação nos parâmetros de rede do óxido de tântalo; foi possível verificar também, que o aumento na concentração de íons Er^{3+} promove uma diminuição no tamanho dos cristalitos destes materiais. Para os materiais com concentração a partir de 0,3 mol % até 1,0 mol %, foi verificado potencial aplicação como amplificadores ópticos devido às suas largas e intensas emissões na região de 1550nm, tempos de vida de 5,6 a 0,5 ms e concentração de supressão de 1% em mol de íons Er^{3+} . Todos os materiais apresentaram conversão ascendente de energia, exceto a amostra contendo 0,01 mol % de íons Er^{3+} . A intensidade da emissão na região do verde e vermelho varia conforme a concentração, tratamento térmico e potência. Mesmo em baixas concentrações, verifica-se intensa emissão no visível, com intensidade máxima em amostras com 0,3 mol %, possivelmente devido ao processo de absorção do estado excitado (ESA) muito significativo, tornando-as promissores candidatos para possíveis aplicações como microlasers em circuitos de óptica integrada, além de poderem ser aplicados em sistemas de detecção na região do infravermelho. Para elevadas concentrações, ocorre uma diminuição significativa do processo de conversão ascendente, devido possivelmente a supressão por migração de energia, embora tais amostras apresentem processos de conversão ascendente por transferência de energia.

Materiais na forma de filmes apresentaram um aumento nos valores de índice de refração e diminuição nos valores de espessuras médias à medida que os mesmos foram densificados. Além disso, todas as razões apresentaram modos guiados tanto em 632, quanto em 1550 nm.

De maneira geral, pode-se afirmar que as superfícies dos filmes densificados apresentaram excelente regularidade superficial livre de trincas, além de baixos valores de rugosidade média contribuindo assim para a melhoria de propriedades ópticas e potencial aplicação destes materiais guias de onda como dispositivos ópticos em telecomunicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

AUZEL, F. *Spectral narrowing of excitation spectra in n-photons up-conversion processes by energy transfers*. **Journal of Luminescence**, v. 31&32, p. 759-761, 1984.

AUZEL, F. *Upconversion processes in coupled ion systems*. **Journal of Luminescence**, v. 45, p. 341, 1990.

AUZEL, F.; GOLDNER, P. *Towards rare-earth clustering control in doped glasses*. **Optical Materials**, v. 16, p. 93, 2001.

AUZEL, F.; PECILE, D. *Comparison and efficiency of materials for summation of photons assisted by energy transfer*. **Journal of Luminescence**, v. 8, p. 32-43, 1973.

AUZEL, F. **C. R. Sci.** v. 263, p. 819, 1966.

BARBOSA, A. J.; FILHO, F. A. D.; MAIA, L. J. Q.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; GONÇALVES, R. R. *Er³⁺ doped phosphoniobate glasses and planar waveguides: structural and optical properties*. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 285224, 2008.

BARBOSA, A. J.; FILHO, F. A. D.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; GONÇALVES, R. R.; LUTHI, S. R.; GOMES, A. S. L. *1.5µm Emission and infrared-to-visible frequency upconversion in Er³⁺/ Yb³⁺ - doped phosphoniobate glasses*. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352 p. 3636-3641, 2006.

BENATSOU, M.; CAPOES, B.; BOUAZAOU, M.; TCHANA, W.; VILCOT, J. P. *Preparation and characterization of sol-gel derived Er³⁺: Al₂SiO₂ planar waveguides*. **Applied Physics Letters**, v. 71, p. 428-430, 1997.

BHANDARKAR, S. *Sol–Gel Processing for Optical Communication Technology*. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87 n. 7, p. 1180-1190, 2004.

BOULC'H, F.; DJURADO, E. *Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zircônia solid solution*. **Solid State Ionics**, v. 157 p. 335-340, 2003.

CALLISTER, W. D. *Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada*. LTC, Rio de Janeiro, 2ª Edição, 2006.

CAVALLI, E.; BOVERO, E.; VOLKOVA, E. A.; RAMPONI, R.; LEONYUK, N. I. *Optical spectra of flux grown $Nd^{3+}:YTa_7O_{19}$ and $Nd^{3+}:LaTa_7O_{19}$ crystals*. **Optical Materials**, v. 28, p. 1235-1237, 2006.

CAVALLI, E.; VOLKOVA, E.; CALESTANO, G.; LEONYUK N. *Structural and morphological characterization off luz grow YTa_7O_{19} , $Nd:YTa_7O_{19}$, $Nd:LaTa_7O_{19}$ and $NdTa_7O_{19}$ crystals*. **Materials Research Bulletin**, v. 44, p. 1127-1131, 2009.

CHANELIERE, C.; AUTRAN, J. L.; DEVINE, R. A. B. BALLAND, B. *Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films for advanced dielectric applications*. **Materials Science and Engineering**, v. 22, p. 269, 1998.

CONSENTINO, I. C.; MUCCILO, R. *Lattice parameters of thoria-ytria solids solutions*. **Materials Letters**. v. 48, p. 253-257, 2001.

COTTON, S.F.A. *Chemical Applications of Group Theory*. **Wiley-Interscience**, Nova Iorque, 3ª Edição, 1990.

DIEKE, G.H. In *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals* Ed. por H.M.Crosswhite e H.Crosswhite, **Wiley Interscience**, New York, 1968.

DOBAL, P. S.; KATIYAR, R. S.; JIANG, Y.; GUO, R.; BHALLA, A. S. *Structural modifications in titania-doped tantalum pentoxide crystals: a Raman scattering study*. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3 p. 135-142, 2001.

DWIVEDI, Y.; RAI, A.; RAI, S. B. *Energy transfer in Er:Eu:Yb co-doped tellurite glasses: Yb as enhancer and quencher*. **Journal of Luminescence**, v. 129, p. 629-633, 2009.

FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; MAIA, L. J. Q.; RIBEIRO, S. J. L.; GONÇALVES, R. R. *Structural and Spectroscopic Properties of Luminescent Er³⁺ - Doped SiO₂-Ta₂O₅ Nanocomposites*. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 1230-1237, 2011.

FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; MAIA, L. J. Q.; RIBEIRO, S. J. L.; GOMES, A. S. L.; GONÇALVES, R. R. *Broadband NIR Emission in Sol-gel Er³⁺ - Activated SiO₂-Ta₂O₅ Glass Ceramic Planar and Channel Waveguides for Optical Application*. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.10 p. 1-5, 2010.

FERRARI, J. L. *Propriedades ópticas, espectroscópicas e estruturais de filmes óxidos dopados com íons Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺ preparados via sol-gel*. Ribeirão Preto-SP. 2010. Tese (Doutorado em química), **Departamento de Química – FFCLRP- USP**, Ribeirão Preto, 2010.

FERRARI, J. L.; PIRES A. M.; DAVOLOS, M. R. *The effect of Eu³⁺ concentration on the Y₂O₃ host lattice obtained from citrate precursors*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113 p. 587-590, 2009.

FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; PECORARO, E.; SÁ FERREIRA, R. A.; CARLOS, L. D.; GONÇALVES, R. R. *Color tenability of intense upconversion emission from Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SiO₂-Ta₂O₅ glass ceramic planar waveguides*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p 9901-9908, 2012.

FISCHER, S.; GOLDSCHMIDT, J. C.; LOPER, P.; BAUER, G. H.; BRUGGEMANN, R.; KRAMER, K.; BINDER, D.; HERMLE, M.; GLUNZ, S. W. *Enhancement of silicon solar cell efficiency by upconversion: Optical and electrical characterization*. **Journal of Applied Physics**, v. 108, 2010.

GONÇALVES, R. R.; CARTURAN, G.; ZAMPEDRI, L.; FERRARI, M.; MONTAGNA, M.; CHIASERA, A.; RIGHINI, G. C.; PELLI, S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADEQ, Y. *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, 2002.

GONÇALVES, R. R.; CARTURAN, G.; ZAMPEDRI, L.; FERRARI, M.; CHIASERA, A.; MONTAGNA, M.; RIGHINI, G. C.; PELLI, S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. *Infrared to visible CW frequency upconversion in erbium activated sílica-hafnia waveguides prepared by sol-gel route.* **Journal of non-crystalline solids**, v. 322, p. 306, 2003.

GONÇALVES, R. R.; CARTURAN G.; MONTAGNA, M.; FERRARI, M.; ZAMPEDRI, L.; PELLI, S.; RIGHINI, G. C.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. *Erbium-actived HfO₂-based waveguides for photonics.* **Optical Materials**, v. 25, p. 131-139, 2004.

GONÇALVES, R. R.; OLIVEIRA, D. C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. *Spectroscopic Study of Sol-gel Europium Gadolinium Tantalite's.* Simpósio A- Síntese e caracterização de nanopartículas e nanocompósitos, **Brazilian MRS Meeting 2004 – III Encontro da SBPMat – Sociedade Brasileira de pesquisa em Materiais** (2004) 10 a 13 de outubro de 2004, em Foz do Iguaçu.

GONÇALVES, R.R.; MESSADDEQ, Y.; ATIK, M.; RIBEIRO, S.J.L. *Optical properties of ZrO₂, SiO₂ and TiO₂-SiO₂ xerogels and coating doped with Eu³⁺ and Eu²⁺.* **Materials Research**, v. 2, p. 11, 1999.

GOUVEIA-NETO, A. S.; BUENO, L. A.; COSTA, E. B.; SILVA, E. A.; FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; GONÇALVES, R. R. *Generation of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders.* **Journal of Applied Physics**, v. 107, 2010.

GOUVEIA-NETO, A. S.; BUENO, L. A.; COSTA, E. B.; SILVA, E. A.; FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; GONÇALVES, R. R. *Generation of wide color gamut visible light in NIR-excited thuliumholmium-ytterbium codoped tantalum oxide nanopowders.* **Proceedings of SPIE**, v. 7589, 2009.

GUIU, G.; GRANGE, P. *Acidic and Catalytic properties of SiO₂-Ta₂O₅ Mixed Oxides Prepared by the Sol-Gel Method.* **Journal of Catalysis**. v. 156, p. 132-138, 1995.

HARI PRASAD RAO, P. R.; RAMASWAMY, A. V.; RATNASAMY, P. **Journal of Catalysis**, v. 137, p. 225, 1992.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. **Bookman**, São Paulo, 6ª edição, 2009.

HONMA, T.; TODA, K.; YE, Z.; SATO, M. *Concentration quenching of the Eu^{3+} - activated luminescence in some layered perovskites with two-dimensional arrangement*. **J. Phys. Chem Solids**, v. 59, p. 1187-1193, 1998.

HU, Z.; WANG, Y.; MA, E., CHENG, D., BAO, F. *Microstructures and upconversion luminescence of Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass ceramics*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 101, p. 234-237, 2007.

KOC, K.; TEPEHAN, F.Z.; TEPEHAN, G. G. *Antireflecting coating from Ta_2O_5 and SiO_2 multilayer films*. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 1336, 2005.

KUBOTA, S.; ENDO, T.; TAKIZAWA, H.; SHIMADA, M. *Luminescence properties of $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$* . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 210, p. 103-108, 1994.

KUMAR, G.A.; PORKHREL, M.; MARTINEZ, A.; DENNIS, R. C.; VILLEGAS, I. L.; SARDAR, D. K. **Journal Alloys and Compd.**, v. 513, 559, (2012).

LAHOZ, F.; HASSAN, M. A. *Upconversion rate in Nd-doped Ta_2O_5 waveguides and influence on the cw laser performance*. **Chemical Physics Letters**, v. 426, p. 135-140, 2006.

LAHOZ, F.; MARTIN, I. R.; SHEPHERD, D. P.; WILKINSON, J. S.; HASSAN, M. A. *Room temperature infrared-laser-induced upconversion in Nd^{3+} doped Ta_2O_5 waveguides*. **Chemical Physics Letters**, v. 421, p. 198-204, 2006.

LAHOZ, F.; SHEPHERD, D. P.; WILKINSON, J. S.; HASSAN, M. A. *Efficient blue upconversion emission due to confined radiative energy transfer in Tm^{3+} - Nd^{3+} co-doped Ta_2O_5 waveguides under infrared-laser excitation*. **Optics Communications**, v. 281, p. 3691-3694, 2008.

LAZARO, S. R.; LONGO, E.; BELTRAN, A.; SAMBRANO, J. R. *Propriedades eletrônicas e estruturais do PbTiO₃: Teoria do funcional de densidade aplicada a modelos periódicos*. Química Nova, v. 28, p.10-18, 2005.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. Blucher, São Paulo, 5ª Edição, 1999.

LI, Y.; ALMEIDA, R.M. *Preparation and optical properties of sol-gel derived thick YAG:Ce³⁺ phosphor film*. **Optical Materials**, v. 34, p. 1148-1154, 2012.

LIANG, X. F.; HUANG, X. Y.; ZHANG, Q. Y. *Gd₂(MoO₄)₃:Er³⁺ nanophosphors for an enhancement of silicon solar-cell near-infrared response*. **Journal of Fluorescence**, v. 19, p. 285-289, 2009.

LIU, H.Q.; WANG, L.L.; CHEN, S. *Effect of Yb³⁺ concentration on the upconversion of Er³⁺ ion doped La₂O₃ nanocrystals under 980 nm excitation*. **Materials Letters**, v. 61, p. 3629, 2007.

LOU, L.; BOYER, D.; BERTRAND-CHADEYRON, G.; BERSTEIN, E.; MAHIOU, R.; MUGNER, J. *Sol-gel waveguide thin film of YBP₃: preparation and characterization*. **Optical Materials**, v. 15, p. 1, 2000.

MAIA, L. J. Q. *Síntese e Caracterização de Filmes Finos do Sistema Y₂O₃-Er₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ para Aplicação como Amplificadores ópticos Planares*. São Carlos, 2006. Tese (Doutorado em Física), **Universidade de São Paulo**, São Carlos, 2006.

MARTENS, J. A.; BUSKENS, P.; JACOBS, P. A.; VAN DER POL, A.; VAN HOOFF J. H. C.; FERRINI, C.; KOUWENHOVEN, H. W.; KOOYMAN, P. J.; VAN BEKKUM, H. **Appl. Catal. A: General**, v. 99, p. 71, 1993.

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

MIYASAKI, S. *Characterization of high-k gate dielectric/silicon interfaces*. **Applied Surface Science**, v. 190, p. 66-74, 2002.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. *Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”*. **Química Nova**, v. 26, p. 674-677, 2003.

NIYAMA, E.; ALENCAR, A. C.; VILA, L. D.; STUCCHI, E. B.; DAVOLOS, M. R. *Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio*. **Química Nova**, v. 27, p. 183-187, 2004.

OKAMOTO, K. *Fundamentals of Optical Waveguides*. **Elsevier Academic Press**: San Diego, 2ª Edição, 2005.

OLIVEIRA, G. M. *Espectroscopia vibracional: sistemática para o cálculo dos estiramentos CO de complexos carbonílicos e determinação da sua atividade IV e Raman*. **Química Nova**, v. 25, p. 648-656, 2002.

ORIGNAC, X.; BARBIER, X. M.; DU, R. M.; ALMEIDA, O.; MCCARTY, E.; YEATMAN, E. **Optical Materials**, v. 12, 1999.

PARRAUD, S.; HUBERT, L. G.; FLOCH, H. G. *Stabilization and Characterization os Nanosized Niobium and Tantalum Oxide Sols – Optical Applications for High-Power Lasers*. **Journal American Ceramic Society**, v.75, p. 2289-2292, 1992.

PATRA, A.; FRIEND, C. S.; KAPOOR, R.; PRASAD, P. N. *Upconversion in Er^{3+} :ZrO₂ Nanocrystals*. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, 2002.

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

PING, H.; CHEN, D.; YU, Y.; WANG, Y. *Judd-Ofelt analyses and luminescence of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped transparent glass ceramics containing NaYF₄ nanocrystals*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, p. 74, 2010.

POLLNAU, M.; GAMELIN, D. R.; LUTHI, S. R.; GUDEL, H. U. **Physical Review B**. v.61, 3337 (2000).

POLMAN, A. *Erbium implanted thin film photonic materials*. **Applied Physics Reviews**, v. 82, p.1, 1997.

RAMPRASAD, R. *First principles study of oxygen vacancy defects in tantalum pentoxide*. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 5609-5612, 2003.

RONCHIN, S.; ROLLI, R.; MONTAGNA, M.; DUVERGER, C.; TIKHOMIROV, V.; JHA, A.; FERRARI, M.; RIGHINI, G. C.; PELLI, S.; FOSSI, M. *Erbium-activated aluminum fluoride glasses: optical and spectroscopic properties*. **Journal of Non-Crystalline**, v. 284, p. 243-248, 2001.

SATOH, S.; SUSAKI, K.; MATSUYAMA, I. Sol-gel preparation and optical properties of SiO₂-Ta₂O₅ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 306, p. 300-308, 2002.

SECU, M.; SECU, C. E.; POLOSAN, S.; ALDICA, G.; GHICA, C. *Crystallization and spectroscopic properties of Eu-doped CaF₂ nanocrystals in transparent oxyfluoride glass-ceramics*. **Journal of Non-Crystalline Solids**, V. 355 p. 1869-1872, 2009.

SHACKELFORD, J. F. *Ciência dos materiais para engenheiros*. **Pearson Prentice Hall**, São Paulo, 6ª Edição, 2008.

SHEN, X.; NIE, Q.; XU, T.; DAI, S.; WANG, X. *Temperature dependence of upconversion luminescence in erbium-doped tellurite glasses*. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 1353-1356, 2010.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. **Bookman**, São Paulo, 3ª edição, 2003.

SINGH, S.K.; KUMAR, K.; RAI, S. B. *Er³⁺/Yb³⁺ codoped Gd₂O₃ nano-phosphor for optical thermometry*. **Sensors and Actuators A**, v. 149, p. 16-20, 2009.

SLOOFF, L.H.; DOOD, M.J.A.; BLAADEREN, A.V.; POLMAN, A. *Effects of heat treatment and concentration on the luminescence properties of erbium-doped silica sol-gel films*. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 296, p. 158, 2001.

SOKOLNICKI, J. *Upconversion luminescence from Er³⁺ in nanocrystalline Y₂Si₂O₇:Er³⁺ and Y₂Si₂O₇:Yb³⁺,Er³⁺ phosphors.* **Materials Chemistry and Physics**, v. 131, p. 306-312, (2011).

SONG, T. K.; KIM, J.; KWUN, S.I. *Size effects on the quantum paraelectric SrTiO₃ nanocrystals.* **Solid State Communications**, v. 97, p. 143, 1996.

STEPHENSON, N. C., ROTH, R. S. *Strutural Systematics in the Binary System Ta₂O₅-WO₃. V. The Struture of the Low-Temperatura Form of Tantalum Oxide L-Ta₂O₅.* **Acta Crystallographica**, v. B27, p. 1037- 1044, 1971.

TERUI, H.; KOBAYASHI, M. *Refractive-index-adjustgale SiO₂-Ta₂O₅ films for integrated optical circuits.* **Applied Physics Letters**, v. 32, p. 666, 1978.

UNAL, B.; NETTI, M. C.; HASSAN, M. A.; AYLIFFE, P. J.; CHARLTON, M. D. B.; LAHOZ, F.; PERNEY, N. M. B.; SPHERD, D. P.; TAI, C. Y.; WILKINSON, J. S.; PARKER, G. J. *Neodymium-doped tantalum pentoxide waveguide lasers.* **Journal of Quantum Electronics**, v. 41, p. 1565-1573, 2005.

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

ZAMPEDRI, L.; RIGHINI, G. C.; PORTALES, H.; PELLI, S.; CONTI, G. N.; MONTAGNA, M.; MATTARELLI, M.; GONÇALVES, R. R.; FERRARI, M.; CHIASERA, A.; BOUAZAOU, M.; ARMELLINI, C. *Sol-gel derived Er-actived SiO₂-HfO₂ planar waveguides for 1,5 μm application.* **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345, p. 580, 2004.

ZHANG, X.; ZHAO, Z.; QIAN, M.; LEE, S. Y.; CHIN, M. K.; ZENG, X.; LOW, D. K. Y.; LU, A. C. W.; PLANTE, P. *Planar waveguide devices based on sol-gel derived photopatternable hybrid material.* **Journal of Crystal Growth**, v. 288, p. 176-179, 2006.

YAN, Y. *Optical Waveguide Amplifiers Based on Er-doped Phosphate Glasses.* Tese (Doutorado em Química), **Technische Universiteit Eindhoven**, China, 1997.

YANG, J.K.; KIM, W.S.; PARK, H.H. *Chemical bonding states and energy band gap of SiO₂-incorporated La₂O₃ films on n-GaAs (001)*. **Thin Solid Films**, v. 494, p. 311, 2006.

WADA, N.; KUBO, M.; MAEDA, N.; AKIRA, M.; KOJIMA, K. *Fluorescence property and dissolution site of Er³⁺ in Ta₂O₅ film prepared by sol-gel method and dip-coating technique*. **Journal of Materials Research**, v. 19, p. 667, 2004.

WANG, Y.; JIANG, Y. *Composition dependence of dielectric properties of (Ta₂O₅)_{1-x}(TiO₂)_x polycrystalline ceramics*. **Materials Science and Engineering**, v. B99, p. 221-225, 2003.

WILLIE, A. B. *Manual de Espectroscopia Vibracional*. **Editora McgrawHill**, São Paulo, 1990.