

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ALESSANDRA CARLA MENDES

Estudo estrutural e óptico de pós e filmes do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  dopados com  $Er^{3+}$ : síntese via método dos precursores poliméricos e evaporação por feixe de elétrons

São Carlos  
2013



ALESSANDRA CARLA MENDES

Estudo estrutural e óptico de pós e filmes do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  dopados com  $Er^{3+}$ : síntese via método dos precursores poliméricos e evaporação por feixe de elétrons

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada  
Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos  
2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Mendes, Alessandra Carla

Estudo estrutural e óptico de pós e filmes do sistema Y2O3-Al2O3-SiO2 dopados com Er3+: síntese via método dos precursores poliméricos e evaporação por feixe de elétrons / Alessandra Carla Mendes; orientador Máximo Siu Li - versão corrigida -- São Carlos, 2013.

191 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

1. Método Pechini. 2. Aluminossilicatos de ítrio. 3. Filmes Finos. 4. Fotoluminescência. 5. Amplificadores Ópticos. I. Siu Li, Máximo, orient. II. Título.

Aos meus pais, Luiz Carlos e Martha, com muita admiração e gratidão pelo carinho,  
compreensão e apoio ao longo do  
período de elaboração deste trabalho.



## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Prof. Dr. Máximo Siu Li, meu orientador e psicólogo, cujo nome já resume tudo. Obrigada por ter me concedido a oportunidade de trabalhar ao seu lado e ter contribuído muito em minha formação. Agradeço pela sua paciência diante das minhas falhas e principalmente pelo grande incentivo.

Ao Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia, co-orientador deste trabalho, agradeço pela oportunidade em conhecer e fazer parte do Instituto de Física da UFG. Obrigada pelo apoio, incentivo e principalmente pela sua amizade. Não tenha palavras pra te agradecer pela ajuda na vida acadêmica e pessoal. Goiânia não seria a mesma sem você.

Ao Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho, por permitir a utilização dos laboratórios do Instituto de Física da UFG e ter me recebido tão bem no período em que estive em Goiânia. Agradeço pelo incentivo e oportunidades.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez, por permitir a utilização dos laboratórios e equipamentos do Grupo de Crescimento de Cristais.

Aos Profs. Drs. Cleber Renato Mendonça, Lino Misoguti e Sérgio Carlos Zílio, professores do mesmo grupo de pesquisa que permitiram a utilização da infra-estrutura e equipamentos do Laboratório de Óptica Linear do Grupo de Fotônica.

À Elaine Cristina Paris e Maria Inês Basso, pela grande ajuda na realização de medidas de DRX. Ao Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta, pela realização de medidas de FT-IR.

À Débora Balogue, por permitir o uso dos laboratórios do Grupo de Polímeros e realizar medidas de FT-IR e viscosidade. Ao Bruno Bassi Millan Torres, pela ajuda na realização dessas medidas. Aos técnicos do Grupo de Crescimento de Cristais, Cássio e Geraldo, pelo tempo dispensado quando precisei de ajuda. Ao Wagner, por ter disponibilizado horário para realização de medidas de MEV e EDX.

Aos meus amigos de grupo e do instituto, agradeço pelo apoio e amizade, dentre eles: Marcos Felipe, Blane, Jonathas, André, Regina, Tung, Rafaela, Marcão e PH. Obrigada por todos os momentos sérios e os de descontração também.

Ao Instituto de Física de São Carlos, pela oportunidade de realização da graduação, curso de mestrado e doutorado.

À Capes, pela concessão da bolsa e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao pessoal do serviço de Graduação e Pós-graduação e da Biblioteca, pela atenção e eficiência no atendimento. Obrigada Silvio e Ricardo. Desculpem-me pelos momentos de desespero.

Agradeço por todos aqueles que passaram em minha vida e que não tiveram seus nomes citados aqui. Se as contribuições foram boas ou não, me ajudaram a construir a personalidade que tenho hoje.

À Poliana, a amiga que a USP me deu de presente. Não tenho palavras para agradecer a sua amizade sincera, seu companheirismo e por todos os momentos de lamentações que passamos juntas. Com certeza a caminhada seria muito mais difícil sem você por perto.

Aos meus pais, Luiz Carlos (Tônico) e Martha. Posso dizer que são os melhores pais do mundo e agradeço por sempre estarem ao meu lado. Obrigada pela compreensão, paciência, ajuda financeira e principalmente pela força em me fazer acreditar que eu sou capaz. Além de agradecer, tenho que me desculpar pelas escolhas erradas que eu tenha feito em algum momento, que apesar do sofrimento do instante, me fizeram crescer como pessoa. Minha vida e realizações são dedicadas a vocês.

Aos meus irmãos, Sandro e Leandro e respectivas esposas, Toty e Lucinha, agradeço por fazermos parte da mesma família! Apesar de algumas briguinhas e discussões (muitas vezes por não compreenderem a vida acadêmica) a gente acaba se entendendo, porque no fundo a gente se ama! Ao Caio, o membro mais novo e mais fofo da família! Ao lado do mais novo, agradeço também o patriarca da família, Vô Heitor, que ao lado da Vó Nenê (em memória) foram capazes de construir essa família sólida que somos hoje. Onde quer que a senhora esteja vô, espero que esteja orgulhosa da sua “fia”.



"Não sei o que possa parecer aos olhos do mundo, mas aos meus pareço apenas ter sido um menino brincando à beira-mar, divertindo-me com o fato de encontrar de vez ou outra um seixo mais liso ou uma concha mais bonita que o normal, enquanto o grande oceano da verdade permanece completamente por descobrir à minha frente"

**Isaac Newton**



## RESUMO

MENDES, A.C. **Estudo estrutural e óptico de pós e filmes finos do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  dopados com terras raras para fotônica:** síntese via método dos precursores poliméricos e evaporação por feixe de elétrons. 2013. 191 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Com o objetivo de encontrar novas matrizes dopadas com terras raras para aplicação em dispositivos como amplificadores ópticos, o estudo da otimização da emissão dos íons de érbio ( $Er^{3+}$ ) no sistema  $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  foi realizado. Pós, cuja composição é dada por  $(100-x) Y_3Al_5O_{12} - (x) SiO_2$  (x varia de 0 a 70, considerando porcentagem em mol) e com concentração fixa de  $Er_2O_3$  igual a 1% em mol, foram sintetizados via método Pechini modificado e tratados termicamente a 900 e 1000 °C. Espectros de fotoluminescência (FL) na região do infravermelho próximo (transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$ ) e espectros de *up-conversion* na região visível ( $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} + ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) foram medidos considerando excitação em 980 nm. Técnicas de caracterização como TG, DSC, DRX e FT-IR foram utilizadas para avaliar a cristalização e evolução das fases cristalinas em função da concentração de sílica (x) e da temperatura de tratamento térmico. As análises foram baseadas na comparação entre os dois diferentes solventes usados na preparação das resinas poliméricas: água e etanol. As condições ótimas encontradas para etanol são diferentes das condições encontradas quando água é usada como solvente, confirmando que as propriedades de FL na região do infravermelho próximo são bastante sensíveis às mudanças na estequiometria da matriz e às condições de processamento. A maior intensidade da emissão em 1540 nm foi observada em pós com  $x = 30$  para etanol e  $x = 70$  para água, tratados a 900 e 1000 °C, respectivamente. Este resultado pode estar atribuído à combinação de baixa simetria e boa dispersão dos íons de  $Er^{3+}$  nestas matrizes. Os filmes foram preparados por evaporação por canhão de elétrons (PVD) a partir das pastilhas dos pós estudados. O estudo desses sistemas ainda é pouco reportado na literatura. A caracterização estrutural, morfológica e composicional dos filmes foi considerada com o intuito de avaliar a aplicação destes filmes como guias de ondas amplificadores. Além do elevado índice de refração, estes materiais também podem ser usados em estudos envolvendo efeitos fotoinduzidos.

Palavras-chave: Aluminossilicatos de ítrio. Método Pechini modificado. Fotoluminescência.

## ABSTRACT

MENDES, A.C. **Structural and optical study of powders and thin films of rare-earth doped  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  system:** synthesis by polymeric precursor method and electron beam evaporation. 2013. 191 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

In order to find a new Er-doped host for near infrared (NIR) optical amplifiers, a study on the optimization of the erbium emission ions in the  $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  system was performed.  $(100-x) Y_3Al_5O_{12} - (x) SiO_2$  powders ( $x$  varies from 0 to 70, in mol%) with a fixed  $Er_2O_3$  concentration of 1.0 mol% were synthesized by a modified Pechini method and heat-treated at 900 and 1000°C. The photoluminescence (PL) spectra at 1540 nm of the  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transition of  $Er^{3+}$  ions and the up-conversion spectra at visible region ( $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} + ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) upon 980 nm excitation were evaluated. Different techniques, such as thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray powder diffractometry (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were considered to evaluate crystallization and phase-evolution of the powders as a function of the silica content ( $x$ ) and annealing temperature. The analyses were based on the comparison between two different solvents used in the preparation of the polymeric resins: ethanol and water. The optimal conditions for ethanol are quite different than the conditions for water used as solvent, confirming that the PL properties at the NIR region are highly sensitive to the changes in the host stoichiometry and processing conditions. The highest emission intensity at 1540 nm was observed for  $x = 30$  for ethanol and  $x = 70$  for water, treated at 900 and 1000°C, respectively. This result could be attributed to the combination of low symmetry and good dispersion of the  $Er^{3+}$  ions in these hosts. The films were prepared by electron beam evaporation (PVD) from the pellets of the powders studied. The study of these systems is still little reported in the literature. The structural, morphological and compositional characterization of the films was considered in order to evaluate the application of these films as waveguide amplifiers. In addition to the high refractive index, these materials can also be used in conditions involving photoinduced effects.

Keywords: Yttrium aluminosilicates. Modified Pechini method. Photoluminescence.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - (a) Espectro de perda típico de fibras de SiO<sub>2</sub> na região do NIR (3) e (b) bandas de emissão de vários íons terras raras (4) ..... 28
- Figura 2 - Efeito do levantamento da degenerescência por vários tipos de interação nos níveis de mais baixa energia, mas comportamento semelhante é verificado nos demais níveis ..... 34
- Figura 3 - Alargamento das linhas de emissão/absorção.  $\Delta\nu$  corresponde à largura à meia-altura do espectro (FWHM)..... 39
- Figura 4 - Processos significantes nas transições entre os níveis de energia 1 e 2 após interação do sistema atômico com um quantum de radiação ..... 40
- Figura 5 - Diagramas hipotéticos de níveis para processo de transferência de energia: (a) por migração, (b) assistida por fônons e (c) por relaxação cruzada (RC) ou relaxação cruzada inversa (RCI)..... 45
- Figura 6 - Processos de absorção, emissão espontânea e emissão estimulada entre os níveis de energia envolvidos na emissão em 1540 nm dos íons de Er<sup>3+</sup> ..... 48
- Figura 7 - Mecanismo de conversão ascendente por absorção do estado excitado (ESA) e transferência de energia (ET) entre íons de Er<sup>3+</sup> no estado <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> com excitação em 980 nm. A emissão verde decorrente destes processos é um efeito parasítico da emissão no infravermelho próximo (NIR) ..... 50
- Figura 8 - Mecanismo de conversão ascendente por absorção do estado excitado (ESA) e transferência de energia (ET) entre íons de Er<sup>3+</sup> no estado <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> com excitação em 980 nm. A emissão vermelha decorrente destes processos é um efeito parasítico da emissão no NIR ..... 52
- Figura 9 -Efeito do alargamento não-homogêneo nos espectros de luminescência da transição <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> dos íons de Er<sup>3+</sup> em vidros de soda-lima (SL) e aluminossilicatos (AS) em comparação a um cristal de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 55
- Figura 10 -Representação esquemática da distribuição dos íons (a) na estrutura cúbica do tipo garnet e (b) na estrutura perovskita cúbica ideal ..... 61
- Figura 11 - Espectros de fotoluminescência da transição <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> dos íons de Er<sup>3+</sup> no monocristal (sc) e na cerâmica policristalina de YAG ..... 62
- Figura 12 - Espectro de fotoluminescência da transição <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> dos íons de Er<sup>3+</sup> em um monocristal de YAP..... 63
- Figura 13 - Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos (Pechini) ..... 70

Figura 14 -Visão geral do sistema de evaporação (a) Câmara de evaporação (b) Eletrodos para evaporação resistiva (c) Canhão de elétrons (d) Sistema de vácuo (e) Sistema para elevação da câmara .....	71
Figura 15 -Fluxograma representativo do processo de síntese dos pós via método Pechini modificado. Os números 1-4 indicam a sequência de adição dos precursores .....	79
Figura 16 -Micrografias obtidas por MEV-FEG dos pós (a) E(30) e (b) E(50) tratados termicamente a 700°C, (c) E(30) e (d) E(50) tratados a 1000°C.....	80
Figura 17 - Curvas de (a) DSC e (b) TG para pós pré-tratados a 400°C usando etanol como solvente para baixas concentrações de sílica ( $x = 0-30$ ) .....	82
Figura 18 - Curvas de (a) DSC e (b) TG para pós pré-tratados a 400°C usando etanol como solvente para altas concentrações de sílica ( $x = 50-70$ ) .....	83
Figura 19 -(a) e (b) representam as curvas DSC e TG, respectivamente, para pós pré-tratados a 400°C com baixas concentrações de sílica ( $x = 0-30$ ), enquanto que (c) e (d) mostram os resultados correspondentes para altas concentrações de sílica ( $x = 50-70$ ) .....	85
Figura 20 - Difratomogramas de DRX, em função de $x$ , de pós tratados (a) 900 e (b) 1000°C, sintetizados utilizando-se etanol como solvente. Os picos estão indexados por símbolos (para facilitar a visualização) e as fases cristalinas correspondentes estão listadas na Tabela 4.....	87
Figura 21 - Deconvolução do difratograma da amostra E(30) tratada a 900°C utilizando-se curvas gaussianas. A área integrada destas curvas (parâmetro chamado de “Área amorfa – A.A”) pode ser quantitativamente correlacionada à porção amorfa da amostra.....	89
Figura 22 - Difratomogramas de DRX para os pós A(0), A(30) e A(70) tratados a 1000°C. Os picos estão indexados por símbolos (para facilitar a visualização) e as fases cristalinas correspondentes estão listadas na Tabela 5.....	90
Figura 23 -Difratomogramas de pós sintetizados com (a) etanol e (b) água como solvente, considerando a mesma concentração de SiO <sub>2</sub> ( $x = 30$ ) e T variando de 700 a 1000°C.....	92
Figura 24 - Espectros de FT-IR dos pós com $x = 0, 30$ e $70$ tratados a 1000°C considerando (a) etanol e (b) água como solvente. O espectro de E(30)- 900°C também foi considerado .....	94
Figura 25 - Espectros de FL da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons de Er <sup>3+</sup> sob excitação a 980 nm para os pós E( $x = 0-70$ ) tratados termicamente a (a) 900 e 1000°C. As medidas foram feitas à temperatura ambiente. A seta indica o sentido de aumento da concentração de SiO <sub>2</sub> .....	96
Figura 26 - Valores de (a) I <sub>max</sub> e (b) FWHM em função da concentração de SiO <sub>2</sub> ( $x$ ) de pós sintetizados com etanol e tratados a 900 e 1000°C .....	97



Figura 27 - Dependência dos espectros de conversão ascendente com $x$ dos pós E( $x = 0-30$ ) tratados a $900^{\circ}\text{C}$ . Estes espectros foram medidos à temperatura ambiente, com excitação em $980\text{ nm}$ .....	98
Figura 28-Representação esquemática dos mecanismos (radiativos e não-radiativos) envolvidos no aumento ou diminuição da população do nível $^4\text{I}_{13/2}$ , a qual é parâmetro fundamental para aumentar o ganho óptico por emissão estimulada da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . CA corresponde ao processo de conversão ascendente, ESA à absorção do estado excitado, $\sigma_a$ à secção eficaz de absorção e $\sigma_e$ à secção eficaz de emissão estimulada .....	100
Figura 29 -Espectros de emissão na região visível dos pós E ( $x = 0, 30$ e $70$ ) tratados a $900^{\circ}\text{C}$ . Foi considerado $\lambda_{\text{exc}} = 380\text{ nm}$ , com energia suficiente para popular o nível $^4\text{G}_{11/2}$ dos íons de $\text{Er}^{3+}$ .....	104
Figura 30 - Espectros de FL da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons de $\text{Er}^{3+}$ sob excitação a $980\text{ nm}$ para os pós A( $x = 0-70$ ) tratados termicamente a (a) $900$ e (b) $1000^{\circ}\text{C}$ . As medidas foram feitas à temperatura ambiente. A seta indica o sentido de aumento da concentração de $\text{SiO}_2$ .....	105
Figura 31 - Valores de (a) $I_{\text{max}}$ e (b) FWHM em função da concentração de $\text{SiO}_2$ ( $x$ ) de pós sintetizados com água e tratados a $900$ e $1000^{\circ}\text{C}$ .....	106
Figura 32 - Dependência dos espectros de conversão ascendente com $x$ dos pós A( $x = 0-30$ ) tratados a $1000^{\circ}\text{C}$ . Estes espectros foram medidos à temperatura ambiente, com excitação em $980\text{ nm}$ .....	107
Figura 33 - Espectros de emissão na região visível dos pós A ( $x = 0, 30$ e $70$ ) tratados a $1000^{\circ}\text{C}$ . Foi considerado $\lambda_{\text{exc}} = 380\text{ nm}$ , com energia suficiente para popular o nível $^4\text{G}_{11/2}$ dos íons de $\text{Er}^{3+}$ .....	111
Figura 34 - Espectros de emissão (a) no NIR e (b) no visível para a amostras E(30)- $900^{\circ}\text{C}$ dopadas com diferentes concentrações de $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Em ambos os casos, foi considerada excitação em $980\text{ nm}$ de um laser de diodo.....	113
Figura 35- Espectros de emissão (a) no NIR e (b) no visível para as amostras A(70)- $1000^{\circ}\text{C}$ dopadas com diferentes concentrações de $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Em ambos os casos, foi considerada excitação em $980\text{ nm}$ de um laser de diodo .....	114
Figura 36- Espectros de emissão na região visível dos pós E( $x = 0 - 50$ )- $400^{\circ}\text{C}$ sob excitação UV ( $350\text{ nm}$ ) de um laser de $\text{Kr}^+$ .....	116
Figura 37 -Representação esquemática da taxa de variação da corrente do feixe de elétrons em função do tempo durante o processo de evaporação.....	120
Figura 38 -Filmes finos obtidos pela evaporação por canhão elétrons de pastilhas dos pós E(30) e A(70), tratados respectivamente a $900$ e $1000^{\circ}\text{C}$ , dopados com $1\%$ em mol de $\text{Er}_2\text{O}_3$ .....	121
Figura 39 - (a) e (b) representam as curvas DSC e TG, respectivamente, para pós pré-tratados a $700^{\circ}\text{C}$ com baixas concentrações de $\text{SiO}_2$ ( $0 - 30\%$ ), enquanto que	

- (c) e (d) mostram os resultados correspondentes para altas concentrações (40 - 60%), mantendo a concentração molar de GeO<sub>2</sub> em torno de 30% .....125
- Figura 40 - Difratogramas de DRX para pós do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> dopados com 1% em mol de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com concentração molar fixa de 30% de GeO<sub>2</sub>, tratados (a) 800 e (b) 1000°C .....128
- Figura 41 - Difratogramas de DRX para pós do sistema Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> com baixa concentração de SiO<sub>2</sub> (0 - 30%), dopados com 1% em mol de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com concentração molar fixa de 30% de GeO<sub>2</sub>, tratados 900°C. Os picos foram indexados por símbolos para facilitar o reconhecimento das fases cristalinas ....129
- Figura 42 - Espectros de FT-IR dos pós do sistema com GeO<sub>2</sub>, tratados a (a) 900 e (b) 1000°C.....131
- Figura 43 - Espectros de FL da transição <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> dos íons de Er<sup>3+</sup> de pós do sistema Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>, com concentração molar fixa de aproximadamente 30% de GeO<sub>2</sub>, tratados a (a) 800, (b) 900 e (c)1000°C. As medidas foram feitas à temperatura ambiente com excitação de 980 nm de um laser de diodo. A seta indica o sentido do aumento da concentração de SiO<sub>2</sub> (x).....133
- Figura 44 - Valores de (a) I<sub>max</sub> e (b) FWHM em função da concentração de SiO<sub>2</sub> (x) de pós do sistema Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>, tratados a 800, 900 e 1000°C. As amostras para x ≤ 20 fundem para T= 1000°C .....134
- Figura 45- Dependência dos espectros de conversão ascendente com a concentração de SiO<sub>2</sub> (x) dos pós do sistema Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> tratados a 900°C. Estes espectros foram medidos à temperatura ambiente, com excitação em 980 nm ...135
- Figura 46 -Filmes finos obtidos pela técnica de PVD a partir de pastilhas dos pós do sistema (70-x)Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> – 30GeO<sub>2</sub> – (x)SiO<sub>2</sub> dopados com 5% em mol de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A concentração molar de SiO<sub>2</sub> (x= 0-60) representa a composição da pastilha usada na evaporação. Como não há controle de estequiometria durante a evaporação por canhão de elétrons, a composição do filme é diferente da composição do precursor.....140
- Figura 47 - Micrografias obtidas por MEV em diferentes regiões da superfície do filme SL-1A. Medidas de EDX foram realizadas nas regiões marcadas em vermelho .....142
- Figura 48 - Comparação da composição em diferentes regiões da superfície do filme SL-1A (as quais podem ser vistas na Figura 45) obtidas através de medidas de EDX ...143
- Figura 49 - Análise composicional por EDX no perfil lateral do filme SL-1A. É possível avaliar variações na composição ao longo da espessura. Os valores apresentados no eixo das abscissas estão em escala arbitrária. As linhas em amarelo delimitam a espessura do filme, composta por duas camadas com diferentes composições .....144
- Figura 50 - Micrografia obtida por MEV que mostra o perfil de uma “ilhota” (região com considerável concentração de Y, Al e Er) na superfície do filme SL-1A. Tais ilhotas são resultantes do processo de fagulhamento da pastilha durante o processo de evaporação por canhão de elétrons.....145

- Figura 51 -Imagem da superfície do filme *SL-2A* obtida por MEV no modo (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados em diferentes regiões da superfície do filme. Medidas de EDX foram realizadas nas regiões marcadas em (b)..... 146
- Figura 52 - Comparação da composição em diferentes regiões da superfície do filme *SL-2A* (as quais podem ser vistas na Figura 49) obtidas através de medidas de EDX... 147
- Figura 53 -Análise composicional por EDX no perfil lateral do filme *SL-2A*. É possível avaliar variações na composição ao longo da espessura. Os valores apresentados no eixo das abscissas estão em escala arbitrária. As linhas em amarelo delimitam a região do filme ..... 148
- Figura 54 - Micrografias obtidas por MEV em diferentes regiões da superfície do filme *SL-3A*. Em (a) é possível ver defeitos como buracos e em (b) destaque dado à região (ilhota) com alta concentração de  $Er^{3+}$  ..... 149
- Figura 55 -Análise composicional por EDX no perfil lateral do filme *SL-3A*. É possível avaliar variações na composição ao longo da espessura. Os valores apresentados no eixo das abscissas estão em escala arbitrária. As linhas em amarelo delimitam a região do filme ..... 149
- Figura 56 -Representação didática da análise composicional por EDX no perfil lateral dos filmes *SL-1*, *SL-2* e *SL-3*..... 151
- Figura 57 - (a) Difratomogramas dos filmes *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A* após tratamento térmico a 400°C durante 1h com taxa de aquecimento de 5°C/min. Em (b) é possível ver a contribuição da banda amorfa associada à fase rica em  $GeO_2$  (~ 32°) ..... 152
- Figura 58 - Imagem obtida por MEV da superfície do filme *S-2A* após tratamento térmico a 700°C. As “estrias” e trincas observadas na superfície podem estar associadas ao processo de cristalização..... 153
- Figura 59- Difrátograma do filme *S-2A* confirmando ocorrência de cristalização após tratamento térmico a 700°C. O pico que não foi indexado pode estar associado à fase YAG ..... 153
- Figura 60- Espectros de emissão no NIR dos filmes *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A* quando excitados em 980 nm por um laser de diodo ..... 155
- Figura 61 - Guia dielétrico planar..... 156
- Figura 62 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis dos filmes *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A*. Os filmes considerados não foram tratados termicamente..... 158
- Figura 63 -Índice de refração em 1540 nm em composições do sistema YAG -  $SiO_2$  -  $GeO_2$  em função da concentração de  $SiO_2$ . Os valores esperados para os filmes considerados estão sendo indicados..... 160
- Figura 64 -Distribuição quadrática dos campos elétrico (E) e magnético (H) obtidos a partir da simulação com bases nos resultados obtidos experimentalmente para o filme *SL-2A*. A escala em azul está associada ao índice de refração, onde tons mais escuros implicam em maiores valores deste parâmetro..... 161

- Figura 65 - Representação do coeficiente de absorção na forma  $(\alpha E)^2$  em função da energia do fóton ( $E$ ), de forma que a extrapolação da região linear permite determinar o *bandgap* óptico para o filme *SL-2A* antes e após tratamento térmico a 400°C ....162
- Figura 66 - Filmes depositados em substratos de sílica amorfa pela técnica de spin-coating a partir das resinas poliméricas compostas (em porcentagem molar) por 70  $Y_3Al_5O_{12} - 30 SiO_2$  (E30) e 40  $Y_3Al_5O_{12} - 30 GeO_2 - 30 SiO_2$  e dopadas com 1% em mol de  $Er_2O_3$  .....167
- Figura 67 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis para os filmes (a) *SPINI-Fo* e (b) *SPINI-Mi* após tratamento térmico em diferentes temperaturas .....167
- Figura 68 - Espectros de transmitância para os filmes (a) *SPIN2-Fo* e (b) *SPIN2-Mi*, após tratamento térmico com diferentes temperaturas .....169
- Figura 69 - Espectros de FT-IR obtidos para os filmes (a) *SPINI-Fo* e (b) *SPINI-Mi* tratados em diferentes temperaturas .....169
- Figura 70 - Difractogramas de DRX para os filmes (a) *SPINI* e (b) *SPIN2* tratados em diferentes temperaturas (900, 1000 e 1100°C). Para cada temperatura, foram considerados os dois tipos de tratamento térmico, usando forno e sistema de microondas .....170
- Figura 71 - (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do filme obtido pela evaporação da pastilha do pó E(30)-900°C. (b) Espectro de emissão no NIR deste filme quando excitado em 980 nm por um laser de diodo.....177
- Figura 72 - Espectro de emissão no NIR do filme evaporado a partir da pastilha E(30)-900°C quando excitado em 980 nm por um laser de diodo.....177

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Tempo de vida radiativo calculado pela teoria de Judd-Ofelt de alguns estados excitados dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  em cerâmica e monocrystal (sc) de YAG dopados com 50% (porcentagem atômica) de  $\text{Er}^{3+}$  ..... 62
- Tabela 2 - Composição nominal (% molar) das resinas e pós preparados via Método Pechini modificado. A letra E (ou A) refere-se ao uso de etanol (ou água) como solvente e o número entre parênteses indica a % molar aproximada de  $\text{SiO}_2$ ..... 77
- Tabela 3 - Valores de temperatura (estimados pelos resultados de DSC), em função da concentração de  $\text{SiO}_2$  e do tipo de solvente utilizado na síntese (água ou etanol), adequados para a obtenção de filmes amorfos do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ..... 86
- Tabela 4 - Evolução da cristalinidade (parâmetro A.A) e reconhecimento das fases cristalinas em função de  $x$  e  $T$  para as amostras sintetizadas com etanol como solvente. O parâmetro A.A está associado quantitativamente à porção amorfa da amostra..... 88
- Tabela 5 - Evolução da cristalinidade (parâmetro A.A) e reconhecimento das fases cristalinas em função de  $x$  e  $T$  para as amostras sintetizadas com água como solvente. O parâmetro A.A está associado quantitativamente à porção amorfa da amostra..... 91
- Tabela 6 - Energia máxima de fônon em função da concentração de  $\text{SiO}_2$  e do tipo de solvente utilizado na síntese dos pós (água e etanol). Tais valores foram estimados a partir dos espectros de FT-IR para cada uma das amostras tratadas a  $1000^\circ\text{C}$ ..... 95
- Tabela 7 - Tempo de vida do nível  $^4\text{I}_{13/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  ( $\tau$ ) para as amostras E(0 -70) tratadas a  $900^\circ\text{C}$ . Todas essas amostras são dopadas com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .. 99
- Tabela 8 - Tempo de vida do nível  $^4\text{I}_{13/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  ( $\tau$ ) para as amostras A(0 -70) tratadas a  $1000^\circ\text{C}$ . Todas essas amostras são dopadas com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 108
- Tabela 9 - Composição nominal (porcentagem molar) das resinas e pós preparados via Método Pechini modificado do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  ..... 123
- Tabela 10 - Intervalos de temperatura (estimados pelos resultados de DSC), em função da concentração de  $\text{SiO}_2$ , adequados para a obtenção de filmes amorfos do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ , considerando concentração molar fixa de  $\text{GeO}_2$  em torno de 30% ..... 127
- Tabela 11 - Evolução da cristalinidade (parâmetro A.A) e reconhecimento das fases cristalinas dos pós do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  com baixa concentração de  $\text{SiO}_2$  (0 - 30%) tratados a  $900^\circ\text{C}$ . O parâmetro A.A está associado quantitativamente à porção amorfa da amostra ..... 129

Tabela 12 - Energia máxima de fônon em função da concentração de SiO <sub>2</sub> para pós do sistema Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> (com 30% em mol de GeO <sub>2</sub> ) tratados a 800, 900 e 1000°C .....	132
Tabela 13 - Tempo de vida do nível <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> dos íons de Er <sup>3+</sup> (τ <sub>13/2</sub> ) para dos pós do sistema Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> , tratados a 900 e 1000°C. Todas essas amostras são dopadas com 1% em mol de Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	136
Tabela 14 - Composição estequiométrica (em porcentagem atômica) das pastilhas dos pós utilizados na obtenção de filmes finos pela técnica de PVD .....	140
Tabela 15 - Composição média (em porcentagem atômica) dos filmes <i>SL-1A</i> , <i>SL-2A</i> e <i>SL-3A</i> , determinada por medidas de EDX em várias regiões da superfície dos filmes.....	144
Tabela 16 - Valores da espessura e do índice de refração (em 1540 nm) dos filmes considerados ( <i>n<sub>filme</sub></i> ). Os valores de <i>n<sub>filme</sub></i> foram estimados a partir do método da envoltória e a espessura foi determinada através das imagens obtidas por MEV	159
Tabela 17 - Valores do índice de refração e espessura a partir do método da envoltória ( <i>T</i> = 900°C). A partir destes valores, a porosidade das amostras foi calculada. Os valores da energia de bandgap ( <i>E<sub>g</sub></i> ) foram calculados a partir dos espectros de transmitância ( <i>T</i> = 1100°C). A porosidade foi calculada com base na equação 37.....	168
Tabela 18 - Valores da espessura mínima ( <i>d<sub>m</sub></i> ) para um guia suportar pelo menos um modo de propagação TE e TM para cada um dos filmes estudados, considerando λ = 980 e 1540 nm.....	172

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	27
2	PRINCIPAIS OBJETIVOS .....	31
3	PRINCÍPIOS BÁSICOS DA AMPLIFICAÇÃO ÓPTICA .....	33
3.1	Terras raras: $\text{Er}^{3+}$ e suas propriedades espectroscópicas.....	33
3.2	Interação da luz com a matéria: Modelo de Einstein .....	35
	-Emissão estimulada.....	36
	- Emissão espontânea .....	36
	- Equações para as taxas de transição.....	37
3.2.1	Tempo de vida dos estados excitados.....	38
3.2.2	Alargamento das linhas de absorção/emissão.....	38
3.3	Ganho óptico: Inversão da população .....	40
3.3.1	Amplificação óptica .....	42
3.4	Desexcitação não-radiativa de energia .....	43
	- Decaimentos não-radiativos assistidos por fônons .....	44
	- Transferência de energia.....	44
3.5	Eficiência quântica.....	46
4	AMPLIFICADORES ÓPTICOS DOPADOS COM $\text{Er}^{3+}$ .....	47
4.1	Mecanismos de transição (radiativa e não-radiativa) dos íons de $\text{Er}^{3+}$ : Bombeio em 980 nm .....	47
	- Nível $^4\text{I}_{11/2}$ : Absorção e Conversão ascendente (CA) .....	48
	- Transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ .....	50
	- Transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1.54 $\mu\text{m}$ ) .....	51
5	ESCOLHA DA MATRIZ HOSPEDEIRA PARA ÍONS DE $\text{Er}^{3+}$ .....	57
5.1	Sílica.....	57
5.2	Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	58
5.3	Sistema $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	60
5.4	Sistema $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .....	64
6	TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	67
6.1	O processo sol-gel .....	67
6.2	Método dos precursores poliméricos ou Pechini .....	69
6.3	Deposição de filmes pela técnica de evaporação por canhão de elétrons (PVD).....	71

6.4	Deposição de filmes pela técnica de spin-coating.....	72
6.5	Análise térmica e termogravimétrica (TG e DSC) .....	73
6.6	Difração de raios-X pelo método do pó (DRX).....	74
6.7	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....	74
6.8	Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).....	74
6.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	75
6.9.1	Espectroscopia de dispersão de Raio-X (EDX) .....	76
6.10	Espectroscopia de absorção óptica no UV-VIS .....	76
7	PÓS E RESINAS POLIMÉRICAS DO SISTEMA $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ .....	77
7.1	Composições consideradas .....	77
7.2	Preparação das resinas e pós: Método Pechini modificado.....	78
7.3	Caracterização morfológica dos pós.....	79
7.4	Caracterização das propriedades térmicas por TG e DSC .....	81
7.5	Caracterização estrutural por DRX .....	87
7.6	Caracterização por espectroscopia vibracional no IR (FT-IR) .....	93
7.7	Caracterização óptica .....	96
7.7.1	Medidas de FL e tempo de vida: Etanol como solvente.....	96
7.7.2	Valores de FWHM: Etanol como solvente .....	103
7.7.3	Medidas de FL e tempo de vida: Água como solvente.....	105
7.7.4	Valores de FWHM: Água como solvente .....	109
7.7.5	Discussão mais detalhada dos resultados obtidos para $\tau$ .....	111
7.8	Efeito da concentração de íons de $Er^{3+}$ .....	113
7.9	Aplicação de pós do sistema $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ como fósforos.....	115
7.10	Conclusões parciais.....	116
8	FILMES FINOS DO SISTEMA $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ OBTIDOS PELA TÉCNICA DE PVD .....	119
8.1	Deposição dos filmes .....	119
8.2	Justificativa para a incorporação de $GeO_2$ ao sistema $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ .....	121
9	RESINAS E PÓS DO SISTEMA $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - GeO_2$ .....	123
9.1	Composições consideradas .....	123
9.2	Preparação das resinas e pós: Método Pechini modificado.....	124
9.3	Caracterização das propriedades térmicas por TG e DSC .....	124
9.4	Caracterização estrutural por DRX .....	127
9.5	Caracterização por espectroscopia vibracional no IR (FT-IR) .....	130
9.6	Caracterização óptica (Medidas de FL e tempo de vida).....	133



9.7 Mecanismos associados às variações de $I_{\max}$ .....	134
9.7.1 Valores de FWHM .....	137
9.7.2 Conclusões parciais .....	138
10 FILMES FINOS DO SISTEMA $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - GeO_2$ SINTETIZADOS POR PVD .....	139
10.1 Análise morfológica (MEV) e composicional (EDX) .....	141
10.2 Caracterização estrutural por DRX .....	151
10.3 Caracterização óptica dos filmes .....	154
10.3.1 Emissão dos íons de $Er^{3+}$ para amplificação óptica .....	154
10.3.2 Guias de onda ópticos .....	155
10.3.3 Determinação das constantes ópticas para aplicação como guias de onda .....	156
10.3.4 Método da envoltória .....	157
10.3.5 Energia do bandgap do material .....	161
11 Filmes obtidos pela técnica de spin-coating .....	165
11.1 Caracterização óptica e estrutural: Espectroscopia UV-Vis, FT-IR e DRX .....	167
12 CONCLUSÕES .....	173
REFERÊNCIAS .....	179



## 1 INTRODUÇÃO

De um modo geral, a óptica é o ramo da ciência que estuda os fenômenos associados à luz, envolvendo sua geração, propagação e detecção. As bases do que se entende hoje como “luz” e como controlá-la são conhecidas desde o século XVII, época em que Isaac Newton (1643-1727) havia observado e compreendido que feixes de luz podem ser confinados e guiados em um meio de maior índice de refração cercado por um material de menor índice. Da teoria à aplicação prática deste conceito muitos anos se passaram. A invenção do laser e das fibras ópticas por volta de 1960 deu início à era da comunicação óptica. A substituição de dispositivos eletrônicos a base de materiais semicondutores (como o silício, por exemplo) por dispositivos puramente ópticos permite aumentar em várias ordens de grandeza a velocidade de processamento de informações digitais e a capacidade de armazenamento em dispositivos mais compactos e de menor custo. Para se ter uma idéia, as fibras ópticas tinham capacidade de transportar informação 65000 vezes maior que os fios de cobre (utilizados antigamente em telefonia), de modo que logo foram adotadas no campo da telecomunicação e permitiram o desenvolvimento da Internet no início da década de 90 (1).

Apesar das inúmeras vantagens no uso de fibras ópticas, alguns efeitos limitam a transmissão de sinais em curtas e longas distâncias. A atenuação que o sinal óptico sofre ao percorrer a fibra é um deles, de modo que para compensar essa perda é necessário realizar a amplificação óptica deste sinal. A tecnologia de amplificação da luz sem a conversão luz/eletricidade/luz utilizou a propriedade da emissão estimulada das transições ópticas dos níveis  $4f$  de fibras dopadas com íons terras raras (2). O resultado desta dopagem é a amplificação do sinal com alto ganho e baixo ruído. Neste contexto, as fibras ópticas à base de sílica apresentam duas “janelas” de transmissão: uma de 1220-1350 nm e outra de 1450-1600 nm. Tais faixas de transmissão são decorrentes da combinação dos efeitos de perda por espalhamento Rayleigh, da absorção de grupos hidroxilas e da absorção no infravermelho de grupos Si-O (3) [Figura 1(a)]. A Figura 1(b) mostra o espectro de perda típico de uma fibra de  $\text{SiO}_2$  e as bandas de emissão de vários íons terras raras (4).

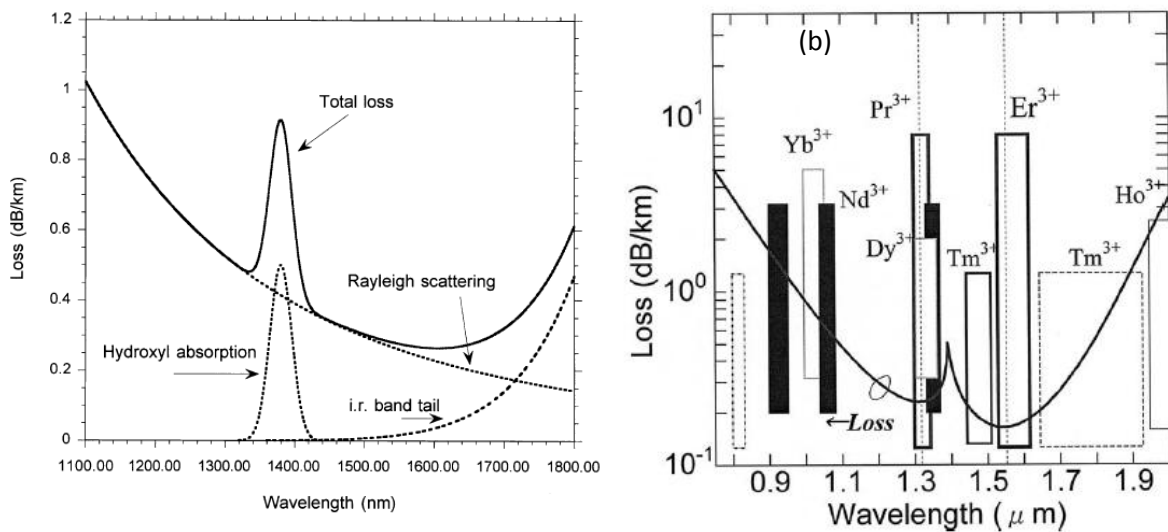


Figura 1 - (a) Espectro de perda típico de fibras de SiO<sub>2</sub> na região do NIR (3) e (b) bandas de emissão de vários íons terras raras (4)

É interessante observar na Figura 1 que a região em torno de 1500 nm corresponde à região de mínima perda do sinal, que coincide com o comprimento de onda da transição entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental dos íons de Er<sup>3+</sup>,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (~1540 nm). Além disso, a eficiência quântica desta transição é quase sempre alta em materiais óxidos com alta energia de fônon. Tendo em vistas todas essas vantagens, a partir de 1987 fibras ópticas à base de sílica dopadas com érbio (EDFA – “*Erbium-doped fiber amplifiers*”) passaram a ser usadas como amplificadores ópticos operando a 1.54 μm, sem a necessidade do dispendioso processo de conversão do sinal óptico em elétrico. No entanto, tais fibras apresentam uma estreita banda de emissão, com largura em torno de 30 nm. Com o intuito de aumentar esta largura espectral, assim como a intensidade desta emissão, aumentou-se a demanda por dispositivos ópticos ativos para serem utilizados em telecomunicações, que fez com que a pesquisa em materiais dopados com íons terras raras apresentasse um avanço significativo.

O uso das fibras ópticas juntamente com o desenvolvimento dos lasers impulsionou novos campos da Óptica, como: Fotônica (ciência básica que estuda a geração, controle e detecção de fótons) e a Óptica integrada (ciência aplicada associada à fabricação e integração de vários componentes ópticos). Como exemplo de componentes fotônicos, temos: acopladores, polarizadores, interferômetros, fontes, detectores, etc., que podem ser usados como blocos de construção para fabricar dispositivos ópticos mais complexos, como diodos emissores de luz (LEDs), lasers semicondutores, fotodiodos, sensores ópticos, entre outros. Em um sistema fotônico integrado o elemento chave é o guia de onda, responsável pela orientação, acoplamento, divisão e (de)multiplexação de sinais ópticos. Estes dispositivos variam de tamanho conforme a sua aplicação, podendo ter dimensões tão grandes quanto às

fibras ópticas que fazem conexão intercontinental, ou serem tão pequenos quanto necessário para formarem um “chip” óptico, mantendo o princípio básico de confinamento da luz (5).

Atualmente uma grande parte das pesquisas nesta área se concentra em sistemas compactos constituídos por guias de luz planares e de canais. Diferentes sistemas têm sido propostos na literatura com o intuito de aliar a redução das dimensões do meio amplificador de luz com o bombeio por diodos emissores de luz. Para a utilização de filmes como guias de onda, estes devem apresentar uma atenuação preferencialmente menor que 1dB/cm (6). A redução dos dispositivos gera algumas limitações quando comparados às fibras ópticas, já que a amplificação do sinal em apenas alguns centímetros exige elevada dopagem de íons terras raras. Em guias de onda planares amplificadores (POWA – *Planar-optical-waveguide amplifiers*) dopados com  $\text{Er}^{3+}$ , a concentração destes íons chega a ser 100 vezes maior que a concentração tipicamente usada em EDFA com bombeio em 980 nm (7). A elevada concentração destes íons pode levar a problemas de solubilidade e de interações não-radiativas entre os íons terras raras (8-10). É exatamente isso que ocorre em composições de  $\text{SiO}_2$  dopadas com érbio, pois a estrutura rígida e a covalência das ligações na estrutura dos silicatos dificulta a incorporação de íons terras raras (11). A concentração ótima de íons  $\text{Er}^{3+}$  em vidros de sílica obtidos por sol-gel é de 0.65 % em mol (12), um valor muito baixo e que limita a aplicação da sílica na região espectral do infravermelho próximo. A co-dopagem da sílica com outros óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , etc. pode aumentar a solubilidade dos íons terras raras nesta matriz (11). Em elevadas concentrações de  $\text{Er}^{3+}$ , processos que envolvem a interação entre estes íons, como o processo de conversão ascendente (CA, conhecido pela expressão em inglês *up-conversion*) e migração de energia para impurezas parasíticas (como a presença de grupos hidroxilas  $\text{OH}^-$ ), podem limitar a eficiência da luminescência da transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Estes processos não dependem apenas da concentração dos íons terras raras, mas também da distribuição destes íons na matriz hospedeira. Comumente tais íons estão distribuídos aleatoriamente na matriz, mas ocasionalmente uma fração destes íons pode formar “clusters”, nos quais a probabilidade de transferência de energia é maior em comparação a uma distribuição homogênea dos íons (13).

Aluminatos de ítrio são conhecidos pela habilidade em acomodar alta concentração de íons de érbio ativos e pela baixa energia de fônon (14). O sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  exibe um interessante comportamento estrutural, já que apresenta diferentes fases cristalinas variando-se a razão molar e as condições termodinâmicas. Tais fases são conhecidas como: aluminato de ítrio com estrutura *garnet* - YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , com  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:5$ ), com estrutura monoclinica - YAM ( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , com  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1$ ), com estrutura perovskita - YAP e

hexagonal - YAH ( $YAlO_3$ , ambos com  $Y_2O_3/Al_2O_3 = 1:1$ ). Neste último caso, uma estrutura cúbica também pode ser observada (15). A adição de sílica (típico formador vítreo) a este sistema pode modificar a estrutura local e significativamente alterar suas propriedades. Dessa forma, aluminossilicatos de ítrio (YAS), geralmente vidros, exibem elevado módulo de elasticidade, elevada dureza, excelente durabilidade química, alta temperatura de transição vítrea (insensível a variações de composição) e alto índice de refração (cujo valor aumenta rapidamente com a concentração de  $Y_2O_3$ ). Essas e outras propriedades não-usuais fazem deste sistema um ótimo candidato em aplicações como amplificadores ópticos.

Sistemas contendo  $GeO_2$  são promissores para aplicação em óptica integrada por apresentar baixas perdas de propagação na região do visível e infravermelho próximo (NIR) e pela possibilidade de fotogração de canais e redes de Bragg com radiação laser na região do ultravioleta (16).

O método Pechini é bastante conhecido e usado na síntese de materiais óxidos multicomponentes para aplicações em óptica. Este método combina a formação de complexos metálicos com a polimerização de orgânicos, freqüentemente usado como alternativa ao processo sol-gel baseado em alcóxidos metálicos (17). Dentre os vários métodos químicos, o Pechini é bastante vantajoso por permitir a síntese de composições com propriedades únicas, tanto na forma de pós quanto de filmes e monolitos (18), com boa homogeneidade química, partículas com menores tamanhos e baixas temperaturas de síntese. No entanto, este processo exibe algumas desvantagens intrínsecas, como a ocorrência de processos não-radiativos de perda de energia devido à presença de grupos hidroxilas (19).

## 2 PRINCIPAIS OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho consistem em avaliar a incorporação dos íons  $\text{Er}^{3+}$  em diferentes matrizes dos sistemas:

- $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
- $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$

visando encontrar uma composição que mantenha as propriedades ópticas destes íons otimizadas, ou seja, elevada emissão em 1540 nm, com largura e tempo de vida do nível  $^4\text{I}_{13/2}$  satisfatórios. É importante considerar que todas as análises serão realizadas levando em conta o papel da adição da  $\text{SiO}_2$  nas diferentes composições. Para tal, alguns objetivos específicos devem ser atingidos:

- Desenvolver uma rota de síntese de pós nanométricos dos sistemas considerados, dopados com  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , visando a maximização de suas propriedades estruturais e ópticas;
- No processo de otimização da emissão, largura e tempo de vida da transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (1540 nm), vários parâmetros devem ser levados em consideração: concentração de  $\text{SiO}_2$  ( $x$ ), temperatura de tratamento térmico (T) e tipo de solvente usado na preparação das resinas poliméricas (água e etanol);
- Para cada conjunto de parâmetros ( $x$ , T e tipo de solvente) devem ser realizadas medidas de análise térmica por TG/DSC, estrutural (DRX e FT-IR) e óptica (medidas de fotoluminescência no NIR e visível, considerando  $\lambda_{\text{exc}} = 980$  nm);
- Encontrar os valores ótimos de  $x$  e T para cada tipo de solvente e obter filmes finos a partir da evaporação por canhão de elétrons (PVD) de pastilhas dos pós sintetizados nas condições ótimas;
- Estudar as propriedades ópticas e estruturais relevantes para avaliar a aplicabilidade desses filmes em fotônica (guias de onda e/ou amplificadores ópticos);
- Sintetizar filmes, a partir das resinas poliméricas, usando a técnica de *spin-coating*. Nestes filmes, otimizar o processo térmico para densificação completa do material e acompanhar a evolução estrutural juntamente com as propriedades ópticas que sejam relevantes para avaliar a aplicabilidade desses filmes em fotônica (guias de onda e/ou amplificadores ópticos). Comparar os resultados encontrados com os resultados obtidos para pós;
- Comparar as propriedades ópticas que sejam relevantes para possível aplicabilidade em fotônica entre os filmes sintetizados por PVD e *spin-coating*.





### 3 PRINCÍPIOS BÁSICOS DA AMPLIFICAÇÃO ÓPTICA

#### 3.1 Terras raras: $\text{Er}^{3+}$ e suas propriedades espectroscópicas

A expressão “terras raras” é usada para designar os elementos lantanídeos com os números atômicos entre 57 e 71 (do lantânio – *La* ao lutécio – *Lu*) e também os elementos escândio (*Sc*) e ítrio (*Y*). O termo “terra rara” surgiu da difícil tarefa em separar os óxidos destes elementos (“terras”) dos diversos minerais que os contém. Existem mais de 150 minerais catalogados. Dentre os elementos, o mais abundante é o cério (*Ce*), tão comum quanto zinco e estanho, enquanto que o mais raro é o túlio (*Tm*).

São comuns como íons trivalentes, mas também são encontrados como bivalentes e monovalentes, quase sempre menos estáveis que os trivalentes. As características físicas e químicas dos íons terras raras derivam de suas configurações eletrônicas, que para o estado trivalente, são dadas por  $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$  para o *Sc*,  $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$  para o *Y* e  $[\text{Xe}] 4f^n$  (com  $n$  variando de 0 a 14) para a série do *La* ao *Lu*. Nesta série, os elementos são caracterizados pelo preenchimento progressivo da camada  $4f$  com elétrons. Dentre estes elementos, vamos dar ênfase aos íons de érbio (*Er*), elemento com número atômico 68 e freqüentemente encontrado em seu estado de oxidação  $\text{Er}^{3+}$  e com configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^{11}$ . Para compreender as propriedades espectroscópicas destes íons, o primeiro passo na determinação das posições dos níveis de energia dos orbitais  $4f$  é dado pela teoria de Russel-Saunders (20), onde os níveis de energia de átomos polieletrônicos em estados fundamentais, excitados ou híbridos dependem do:

L: número quântico momento angular orbital total do átomo

S: número quântico momento angular do spin total do átomo

J: número quântico angular total do átomo, com  $J = L + S, L + S - 1, \dots |L-S|$

Nesta teoria, cada nível de energia é designado pela notação:  $^{2S+1} L_J$ .

Se assumirmos que cada elétron se movimenta num potencial esféricamente simétrico formado pelo núcleo e o potencial médio dos demais elétrons (aproximação clássica do Hamiltoniano considerando apenas interação eletrostática), a subcamada  $4f^{11}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$

se desdobra nos seguintes níveis de energia:  $^4I$ ,  $^4G$ ,  $^4F$ ,  $^4D$ ,  $^4S$ ,  $^2L$ ,  $^2K$ ,  $^2I$ ,  $^2H$ ,  $^2G$ ,  $^2F$ ,  $^2D$  e  $^2P$ . Todos estes estados são degenerados e a degenerescência está associada aos possíveis valores que  $J$  pode assumir para cada valor do par  $L$  e  $S$ . A interação spin-órbita (interação entre o momento magnético de spin dos elétrons e o momento magnético orbital) é capaz de levantar esta degenerescência nos diferentes valores de  $J$ . A separação entre estes níveis é da ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  e cada um desses níveis exibe degenerescência igual a  $2J + 1$ .

É importante lembrar que na série dos lantanídeos, os elementos são caracterizados pelo preenchimento progressivo da camada  $4f$ , de modo que à medida que o número de elétrons na configuração destes íons aumenta, aumenta-se a atração destes elétrons pelo núcleo. O aumento desta atração causa uma redução no volume da configuração  $4f^n$ , efeito conhecido como “*contração lantanídica*”. Essa contração faz com que os elétrons dos orbitais  $4f$  sejam blindados pelos orbitais  $5s$  e  $5p$  (totalmente preenchidos), cujas funções de onda apresentam maior extensão radial. Essa blindagem impede que os elétrons  $4f$  sofram grande interação com o campo ligante ao redor do íon e, conseqüentemente, a perturbação de seus níveis de energia é pequena, resultando em transições eletrônicas discretas entre os níveis  $4f$ . Essa blindagem só é efetiva quando o campo ligante ao redor do íon apresenta simetria esférica. Para campos ligantes com baixa simetria, cada um dos estados  $^{2S+1}L_J$  são desdobrados em  $2J+1$  níveis de energia conhecidos como níveis Stark, já que este levantamento da degenerescência é resultado do *efeito Stark*, associado ao aparecimento de multipletos pela presença de um campo elétrico. Este campo elétrico é gerado pelos íons vizinhos ao íon considerado e é conhecido como *campo cristalino*, que existe tanto em matrizes cristalinas quanto amorfas. As correções nos níveis de energia devido ao campo cristalino da matriz hospedeira podem ser tratadas pela teoria de perturbação da mecânica quântica. A Figura 2 ilustra o efeito do levantamento da degenerescência por vários tipos de interação nos níveis de mais baixa energia, mas comportamento semelhante é verificado nos demais níveis (21).

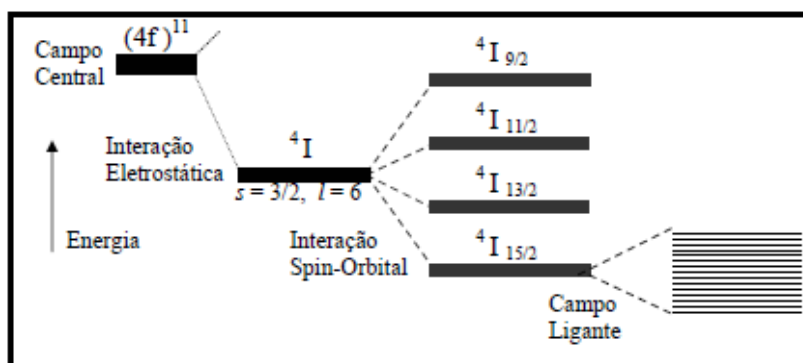


Figura 2 - Efeito do levantamento da degenerescência por vários tipos de interação nos níveis de mais baixa energia, mas comportamento semelhante é verificado nos demais níveis

Como estamos interessados em estudar emissões devido às transições  $4f - 4f$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , é interessante considerar as origens das intensidades dessas transições. No início dos estudos dos espectros de íons terras raras, por volta de 1937, estas emissões foram equivocadamente atribuídas a mecanismos de interação de dipolo elétrico. No entanto, já era sabido da Mecânica Quântica que, de acordo com a regra de seleção de Laporte (22), transições entre estados de mesma paridade (dentro de uma mesma configuração) são proibidas por dipolo elétrico. Estas transições violariam várias regras de seleção ( $\Delta S=0$ ,  $\Delta J=0$ ,  $\pm 1$ ) e, portanto, não deveriam ocorrer por dipolo elétrico entre estados  $4f$  puros. No entanto, as transições eram observadas e com altas intensidades. Exemplo dessas transições são:  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  ( $\Delta J=6$ ),  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  do  $\text{Tm}^{3+}$  ( $\Delta J=2$ ) e a  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\Delta J=4$ ). Anos mais tarde surgiram propostas bem sucedidas que consideravam que os estados  $4f$  dos íons terras raras trivalentes não seriam puros, mas sim seriam descritos como uma “mistura” de suas funções de onda com àquelas da configuração  $4f^{n-1} 5d$ . Dessa forma, a paridade dos estados resultantes dessa mistura não seria mais bem definida como para os estados puros e, assim, as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo elétrico forçado. Estas propostas resultaram no desenvolvimento da reconhecida teoria de Judd-Ofelt (23, 24).

### 3.2 Interação da luz com a matéria: Modelo de Einstein

Baseado na teoria de Planck da radiação de corpo negro, Einstein desenvolveu uma descrição quântica da absorção e emissão da radiação. Em sua análise introduziu a noção de emissão espontânea e emissão estimulada, a qual abriu caminho para o conceito de amplificação da luz. Nesta análise é considerada uma cavidade de corpo negro com uma população de átomos idênticos, com  $N_1$  átomos por unidade de volume com energia  $E_1$  e  $N_2$  átomos por unidade de volume com energia  $E_2$  (com  $E_1 < E_2$ ). Por questão de simplicidade, está sendo considerado um sistema atômico com apenas dois níveis de energia. A densidade de energia da radiação eletromagnética na cavidade é  $u(\nu_f)$ , onde  $\nu_f$  é a frequência do fóton da radiação, a qual coincide com a diferença de energia do sistema atômico:

$$\nu_f = \frac{(E_2 - E_1)}{h} \quad (1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck. Sob estas circunstâncias, três tipos de transições atômicas podem ocorrer: absorção, emissão estimulada e emissão espontânea.

### - Absorção:

Átomos com energia  $E_1$  podem absorver fótons da radiação e passam a ter energia  $E_2$ . O número de átomos que absorvem um fóton por unidade de tempo e por unidade de volume é dado por:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} N_1 u(\nu) \quad (2)$$

onde  $B_{12}$  [expresso em  $(J \cdot s)^{-1}$ ] é uma constante necessária para uma correta equação em termos de dimensão. O sinal negativo indica que a população do nível 1 diminui com o processo de absorção, populando o nível 2.

### -Emissão estimulada

O processo de emissão estimulada (ou induzida) é sem dúvida o menos intuitivo dos conceitos abordados até o momento. Entretanto, esse processo é a base de funcionamento dos sistemas de amplificação óptica bem como dos lasers. Um átomo no seu estado excitado pode ser estimulado pela radiação incidente a relaxar para o nível  $E_1$  via emissão de um fóton. Esta desexcitação é acompanhada da emissão de um fóton de características idênticas aquelas do fóton indutor: mesma frequência, mesma direção de propagação e mesmo estado de polarização.

A variação da população do nível 2 (*por unidade de volume e tempo*) que sofre este tipo de processo é dada por:

$$\frac{dN_2^{Est}}{dt} = -B_{21} N_2 u(\nu) \quad (3)$$

onde  $B_{21}$  é um coeficiente análogo ao  $B_{12}$ ,  $N_2$  é a população dos átomos no nível 2 e  $u(\nu)$  é a densidade de energia da radiação.

### - Emissão espontânea

Os átomos podem decair do nível 2 para o nível 1 sem a presença de um campo eletromagnético externo (radiação). Dessa forma, os átomos excitados podem relaxar espontaneamente, sem perturbação externa, num processo que emite um único fóton com energia  $h\nu$ . A variação da população (*por unidade de volume e tempo*) por emissão espontânea é dada por:

$$\frac{dN_2^{Exp}}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (4)$$

onde  $A_{21}$  é o coeficiente de emissão espontânea (expresso em  $s^{-1}$  e conhecido como coeficiente de Einstein A). Como pode ser visto na equação (4), o processo de emissão espontânea é independente da densidade de radiação  $u(\nu)$ . Outro ponto importante é que a emissão espontânea é um processo totalmente aleatório. O fóton é emitido em uma direção aleatória e com polarização arbitrária.

### - Equações para as taxas de transição

Equações para as taxas de transição descrevem a mudança na população dos níveis 1 e 2 do sistema atômico e são dada por:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = A_{21}N_2 + B_{21}N_2 u(\nu) - B_{12}N_1 u(\nu) \quad (5)$$

onde o sinal negativo indica que o nível 2 perde população beneficiando o nível 1.

Em condições de equilíbrio estacionário ( $\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0$ ), temos que:

$$B_{12}N_1 u(\nu) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2 u(\nu) \quad (6)$$

A equação (6) mostra que o número de transições do nível 1 para o nível 2 (por absorção) é igual ao número de transições do nível 2 para o nível 1 (emissão espontânea + emissão estimulada). Resolvendo esta equação para  $u(\nu)$ , temos:

$$u(\nu) = \frac{A_{21}}{\frac{N_1}{N_2} B_{12} - B_{21}} \quad (7)$$

Pela distribuição de Boltzmann,  $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$  ( $k_B$  é a constante de Boltzmann),

assumindo que a degenerescência dos dois níveis de energia são iguais ( $g_1 = g_2$ ). Assim, a equação (7) pode ser escrita como:

$$u(\nu) = \frac{A_{21}}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} B_{12} - B_{21}} \quad (8)$$

Comparando a equação (8) com o resultado encontrado por Planck

$$u(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{e^{k_B T} - 1}, \text{ é possível concluir que:}$$

(i)  $B_{12} = B_{21}$  se  $g_1 = g_2$  (sendo que o parâmetro  $g$  indica o grau de degenerescência de cada um dos níveis), que mostra que os coeficientes para emissão estimulada e a absorção são iguais. Trata-se do mesmo processo, porém em direções opostas. Se  $g_1 \neq g_2$ ,  $g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$ ;

(ii)  $\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$ , resultado que indica que a emissão espontânea é muito mais provável que a emissão estimulada.

Alguns conceitos envolvidos no processo de emissão espontânea são fundamentais para o entendimento da amplificação óptica. Dentre eles, temos a definição de tempo de vida e alargamento da absorção/emissão.

### 3.2.1 Tempo de vida dos estados excitados

A equação diferencial (4) para a taxa de variação da população do nível excitado em decorrência do processo de emissão espontânea pode ser facilmente resolvida, de modo que:

$$N_2(t) = N_2(t=0)e^{-\frac{t}{\tau_{Esp}}} \quad (9)$$

com  $\tau_{Esp} = \frac{1}{A_{21}}$ , que corresponde ao tempo de vida radiativo da emissão espontânea. Trata-se do tempo necessário para a população decair de  $1/e$  de seu valor inicial.

### 3.2.2 Alargamento das linhas de absorção/emissão

Embora tínhamos assumido que as transições ocorrem quando  $\nu_f$  (equação 1), experimentos de absorção/emissão mostram que transições numa faixa de frequência ( $\Delta\nu$ ),

centrada em  $\nu_f$ , também podem ocorrer.  $\Delta\nu$  corresponde à largura da linha espectral e é definida pela largura à meia-altura do espectro (FWHM).

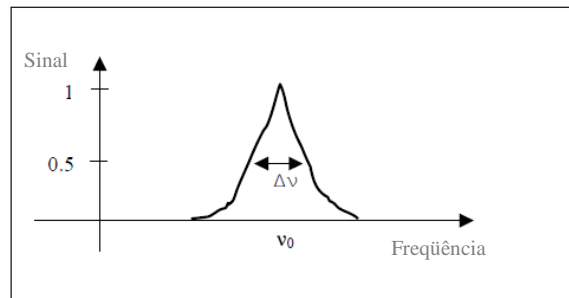


Figura 3 - Alargamento das linhas de emissão/absorção.  $\Delta\nu$  corresponde à largura à meia-altura do espectro (FWHM)

O  $\tau_{Esp}$ , determinado para as transições espontâneas, é crucial para a chamada largura natural da linha espectral. Com base na mecânica quântica, há sempre uma incerteza nos valores da energia dos níveis atômicos relacionada ao tempo que o átomo gasta naquele estado de energia. De acordo com o princípio da incerteza:

$$\Delta E \Delta t \approx \frac{h}{2\pi} \quad (10)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\Delta E$  e  $\Delta t$  correspondem à incerteza na energia e tempo, respectivamente. Portanto, para o tempo de vida  $\tau_{Esp}$  de um nível de energia,  $\Delta E \approx \frac{h}{2\pi \tau_{Esp}}$

corresponde à largura natural da linha espectral. Sendo assim, transições são possíveis quando a energia absorvida ou o fóton emitido se encontram dentro da largura natural da transição. Este efeito é pequeno se comparado a outros efeitos de alargamento.

O alargamento da transição é geralmente classificado em duas categorias: **alargamento homogêneo e não-homogêneo**.

O **alargamento homogêneo** ocorre quando os átomos de um dado sistema interagem de maneira idêntica com a radiação eletromagnética. Em outras palavras, todos os átomos emitem ou absorvem radiação da mesma forma. Não há distinção entre os átomos do mesmo sistema. Este alargamento pode ser resultado, por exemplo, do tempo de vida finito das transições (alargamento natural). Pode ser encontrado também em sólidos cristalinos regulares, nos quais os átomos ocupam sítios semelhantes na rede. As interações com a rede cristalina geram alargamentos dos níveis de energia bem mais consideráveis que o natural, mas só é homogêneo se os sítios da rede forem simétricos.

Já o **alargamento não-homogêneo** ocorre quando cada átomo do sistema interage de forma diferente com a radiação. É resultado da sobreposição do alargamento homogêneo de cada átomo individual. Nos sólidos, este alargamento está principalmente relacionado às variações locais na vizinhança dos átomos ativos. Estas variações locais do campo cristalino conduzem a uma perturbação das posições energéticas dos subníveis devido ao efeito Stark e influenciam diretamente na frequência das transições atômicas. A distribuição da frequência dos átomos segue uma lei gaussiana. A largura não homogênea depende diretamente do grau de não homogeneidade dos sítios atômicos no material.

Um outro caso de alargamento não homogêneo nos sólidos está relacionado à temperatura. A população dos subníveis Stark varia em função da temperatura segundo a estatística de Boltzmann. Um espectro contínuo decorrendo do recobrimento dos níveis discretos pode ser obtido se a energia de agitação térmica  $k_B T$  for suficientemente grande. À temperatura ambiente, esta energia corresponde a  $\sim 210 \text{ cm}^{-1}$  que é da ordem de grandeza da diferença entre dois níveis Stark [ $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ] (9).

### 3.3 Ganho óptico: Inversão da população

Para entender as condições de inversão da população, vamos considerar a interação do sistema atômico de dois níveis com radiação de frequência ( $\nu$ ) e intensidade  $I(\nu)$ , que permite a população dos níveis excitados de energia. Transições espontâneas podem ocorrer na ausência da radiação, enquanto que a absorção e emissão estimulada só ocorrem diante da interação com a radiação. A Figura 4 mostra os processos que são significantes nas transições entre os níveis 1 e 2.

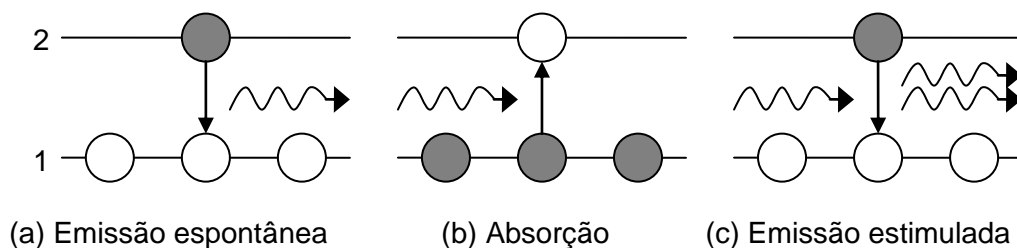


Figura 4 - Processos significantes nas transições entre os níveis de energia 1 e 2 após interação do sistema atômico com um quantum de radiação



O número de átomos por unidade de volume e tempo que sofre cada um dos processos é dado por:

- *Absorção*:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sigma_a \phi N_1 = -\sigma_a \frac{I}{h\nu} N_1 \quad (11)$$

onde  $\sigma_a$  é a secção eficaz de absorção e possui dimensão de área. É uma grandeza característica do sistema atômico. Intuitivamente, pode ser pensada como uma área alvo que intercepta perpendicularmente um fluxo de fótons e captura os fótons que passam por ela.  $\phi$  representa o fluxo de fótons, grandeza proporcional ao número de fótons por unidade de área e tempo (expresso em  $s^{-1}m^{-2}$ ). A intensidade  $I$  é definida como o produto do fluxo de fótons pela energia de um fóton (expressa em  $W/m^2$ ).

- *Emissão estimulada*:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\sigma_e \phi N_2 = -\sigma_e \frac{I}{h\nu} N_2 \quad (12)$$

onde  $\sigma_e$  é a secção eficaz de emissão estimulada e também possui dimensão de área.

- *Emissão espontânea*:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} N_2 \text{ sendo } A_{21} = \frac{1}{\tau_{Esp}} \quad (13)$$

onde  $A_{21}$  é o coeficiente de emissão espontânea (expresso em  $s^{-1}$  e conhecido como coeficiente de Einstein A).

Como os processos de absorção e emissão estimulada são induzidos pela interação com a radiação eletromagnética, a *densidade de energia por unidade de tempo* (representada por  $W_{Pot}$ , expressa em unidades de potência e dada pelo produto da energia de um fóton pela taxa de variação temporal da densidade da população) transferida da radiação para o material é dada pela diferença entre  $W_{Pot}^{abs}$  (*densidade de energia por unidade de tempo* absorvida pelo material) e a  $W_{Pot}^{est}$  (*densidade de energia por unidade de tempo* emitida devido à emissão estimulada).

$$W_{Pot} = I(\sigma_a N_1 - \sigma_e N_2) \quad (14)$$

Uma análise da equação (14) revela que:

- Para  $\sigma_a N_1 > \sigma_e N_2 \Rightarrow W_{Pot} > 0$ , ou seja, o material absorve a radiação. Usando a relação entre secção eficaz de absorção e emissão:

$$\sigma_a = \frac{g_2}{g_1} \sigma_e \quad (15)$$

temos que para  $W_{Pot} > 0$  é necessário que  $N_1 > \frac{g_1}{g_2} N_2$ . Este resultado mostra que quando o nível de menor energia é mais populado que o de maior energia (situação de equilíbrio térmico), o material absorve energia da radiação.

- Para  $\sigma_e N_2 > \sigma_a N_1 \Rightarrow N_2 > \frac{g_2}{g_1} N_1 \Rightarrow W_{Pot} < 0$ . Este resultado mostra que existe um fluxo de energia do material para o meio, implicando num aumento da intensidade da radiação (ganho óptico). Portanto, o material precisa estar em um estado de não-equilíbrio, onde o nível de maior energia é mais populado que o nível de menor energia (inversão da população) para garantir um ganho óptico.

A inversão da população em um sistema pode ser atingida utilizando-se um mecanismo de bombeio, o qual é responsável pela manutenção do estado de não-equilíbrio do sistema. Dependendo das características do material a ser usado como amplificador, várias técnicas de bombeio podem ser utilizadas (excitação óptica, descargas elétricas, feixes de íons, etc.). Em materiais dielétricos a técnica mais usada é o bombeamento óptico utilizando-se radiação monocromática e coerente de lasers.

### 3.3.1 Amplificação óptica

A equação (14) pode ser reescrita em função de alguns parâmetros bastante conhecidos na área de amplificação óptica:

-*Coeficiente de absorção* [ $\alpha(\nu)$ , expresso em  $\text{cm}^{-1}$ ]

$$\alpha(\nu) = N_1 \sigma_a(\nu) - N_2 \sigma_e(\nu) \quad (16)$$

-*Coeficiente de ganho* [ $\gamma(\nu)$ , também expresso em  $\text{cm}^{-1}$ ]

$$\gamma(\nu) = N_2 \sigma_e(\nu) - N_1 \sigma_a(\nu) \quad (17)$$

onde  $\sigma_a$  e  $\sigma_e$  são as secções eficazes de absorção e emissão estimulada, respectivamente.  $N_1$  e  $N_2$  representam o número de átomos por unidade de volume em cada um dos respectivos níveis de energia 1 e 2.

Considerando novamente o sistema de átomos de dois níveis de energia. Na presença de uma onda eletromagnética propagando na direção do eixo  $Oz$  e cuja distribuição espectral está centrada sobre a transição do nível 2 para o nível 1. A evolução da intensidade luminosa  $I(\nu)$  em função da propagação segundo o eixo  $Oz$  é dada pela seguinte equação (9):

$$\frac{dI(\nu)}{dz} = \gamma(\nu)I(\nu) - \alpha(\nu)I(\nu) \quad (18)$$

onde  $\gamma(\nu)$  e  $\alpha(\nu)$  são dados pelas equações (16) e (17), respectivamente. Além da absorção do material, fenômenos de difusão (difusão Rayleigh intrínseca, difusão devido as inhomogeneidades e difusão da superfície no caso de filmes finos) podem também causar a atenuação da intensidade luminosa.

Podemos concluir que, para ocorrência de amplificação óptica, alguns requisitos são fundamentais:

- inversão da população;
- minimização das perdas por atenuação;
- maximização do coeficiente de ganho  $\gamma(\nu)$ .

### 3.4 Desexcitação não-radiativa de energia

No modelo de Einstein para os mecanismos envolvendo os processos de interação entre um sistema atômico com dois níveis de energia e um quantum de energia (absorção, emissão estimulada e emissão espontânea) eram radiativos, ou seja, todas as transições envolviam absorção ou emissão de fótons. Além disso, tratava-se de uma condição de equilíbrio estacionário, onde o número de transições do nível 1 para o nível 2 (por absorção) é igual ao número de transições do nível 2 para o nível 1 (emissão espontânea + emissão estimulada). No entanto, transições podem ocorrer sem a emissão de fótons e são conhecidas como processos de relaxação.

### - Decaimentos não-radiativos assistidos por fônons

Interações entre um átomo no estado excitado com fônons da rede cristalina, ou modos vibracionais das ligações moleculares da estrutura e/ou impurezas presentes na matriz hospedeira, podem levar à relaxação não-radiativa do átomo. Na maior parte dos casos, na região de interesse (do visível e infravermelho próximo), a energia das transições eletrônicas entre o estado excitado e o estado fundamental é maior que aquela dos fônons mais energéticos. A desexcitação não radiativa por fônons é, portanto, um processo multi-fônon. Considerando o caso onde um só fônon de frequência  $\omega$  é usado, a taxa de transição não radiativa  $W_{nr}$  será (9):

$$W_{nr} = Ae^{-B\Delta E/h\nu} \quad (19)$$

onde A e B são constantes dependentes do material e  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os dois níveis da transição. A taxa de transição decresce rapidamente quando o número de fônons necessários  $n = \Delta E / \hbar\omega$  cresce. Ela varia muito de um material a outro pelo fato dos modos vibracionais variarem enormemente.

### - Transferência de energia

As interações dipolo-dipolo entre um átomo excitado (doador) e um outro átomo no estado fundamental (aceitador), conduzem igualmente a uma desexcitação não-radiativa dos níveis excitados. Esta interação conduz a uma transferência de energia do doador ao aceitador. Este mecanismo foi estudado de maneira detalhada nos sólidos por Dexter (25).

Para uma descrição detalhada dos processos de transferência de energia, considere dois átomos, um que absorve a radiação eletromagnética, denominado de sensibilizador ou doador, e um outro, denominado de aceitador, ambos com diagrama de níveis representados na Figura 5.

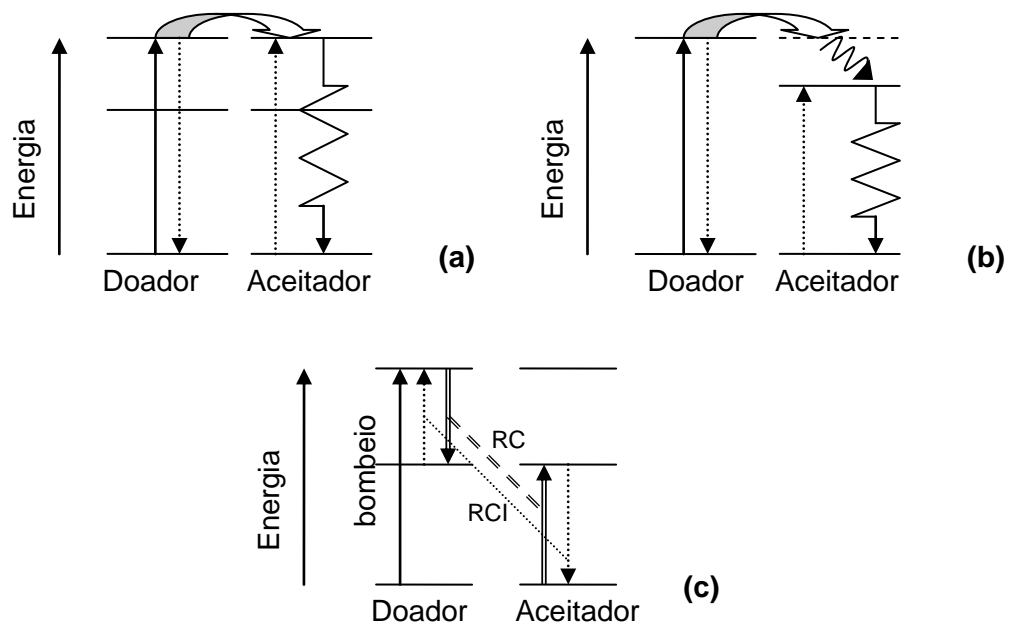


Figura 5 - Diagramas hipotéticos de níveis para processo de transferência de energia: (a) por migração, (b) assistida por fônons e (c) por relaxação cruzada (RC) ou relaxação cruzada inversa (RCI)

Na Figura 5(a) um átomo doador absorve a radiação de bombeio e a transfere para outro átomo próximo (aceitador) que emite o sinal fotoluminescente. A Figura 5(b) ilustra a excitação de um átomo doador, transferindo energia para um outro átomo com a ocorrência de processos não-radiativos (assistidos por fônons e/ou modos vibracionais e/ou impurezas da matriz hospedeira).

Outro processo de transferência de energia é o de relaxação cruzada, conforme esquematizado na Figura 5(c). Este ocorre quando a diferença de energia entre dois estados de dois átomos próximos é igual ou muito próxima. Neste processo, o átomo doador em um estado excitado transfere parte de sua energia para o átomo aceitador, decaindo para um estado intermediário. O átomo aceitador é então excitado para o nível intermediário. Este tipo de interação ocorre entre átomos do mesmo tipo e é chamado de relaxação cruzada (RC). No caso do átomo doador ser diferente do aceitador, a nomenclatura utilizada é a de transferência de energia. Entretanto, pode ocorrer o processo inverso onde o átomo aceitador decai do nível intermediário para o nível fundamental. Neste caso ocorre a elevação do átomo doador do nível intermediário para o nível superior, sendo este processo de transferência de energia chamado de relaxação cruzada inversa. Ambos processos de relaxação podem levar a aumento ou decréscimo da emissão luminescente de certas transições.

Estes processos podem ser eficazes para a emissão fotoluminescente ou podem levar a perdas significativas conhecidas como a supressão da luminescência (“*quenching*”). O “*quenching*” da luminescência pode ocorrer por relaxação de um nível para outro, com redução da intensidade da luminescência devido ao decaimento não-radiativo entre níveis. Esse processo pode ocorrer também pela transferência de energia para impurezas e migração de energia entre átomos de mesma espécie, seguida da transferência de energia para defeitos.

### 3.5 Eficiência quântica

Levando em conta os processos radiativos e não-radiativos, a evolução do nível excitado 2 de um átomo de dois níveis pode ser descrita como (25):

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} N_2 = -\left(\frac{1}{\tau_{\text{esp}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nr}}}\right) N_2 \quad (20)$$

onde  $\tau_{\text{exp}}$  é o tempo de vida medido experimentalmente,  $\tau_{\text{esp}}$  é o tempo de vida radiativo da emissão espontânea definido anteriormente e  $\tau_{\text{nr}}$  é o tempo de vida não-radiativo. A evolução temporal de  $N_2(t)$  segue, portanto, a lei exponencial:

$$N_2(t) = N_2(t=0)e^{-t/\tau_{\text{exp}}} \quad (21)$$

A eficiência quântica é definida como a relação entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons inicialmente excitados ao nível 2, ou seja:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{esp}}} \quad (22)$$

Para otimizar as propriedades de um material ativo, para uma mesma composição e uma mesma microestrutura, é importante maximizar o tempo de vida do nível excitado de forma a aproximar a eficiência quântica a 1 (maximização de processos radiativos).

## 4 AMPLIFICADORES ÓPTICOS DOPADOS COM $\text{Er}^{3+}$

Materiais dopados com terras raras têm sido extensivamente usados em comunicações ópticas. Longo tempo de vida dos estados metaestáveis (dezenas de  $\mu\text{s}$  a poucos  $\text{ms}$ ) e linhas estreitas de absorção e emissão no NIR são as principais características das transições espectroscópicas envolvendo íons terras raras. Estas características são ideais para a amplificação óptica. Os comprimentos de onda mais utilizados para transmissão e amplificação de sinais ópticos se encontram na faixa de  $1.3 - 1.5 \mu\text{m}$ . A emissão estimulada em  $1.5 \mu\text{m}$  pode ser atingida por materiais dopados com  $\text{Er}^{3+}$  com bombeamento de baixa potência na região do NIR usando lasers semicondutores de diodo.

### 4.1 Mecanismos de transição (radiativa e não-radiativa) dos íons de $\text{Er}^{3+}$ : Bombeio em 980 nm

Materiais dopados com  $\text{Er}^{3+}$  para amplificação óptica requerem alta eficiência radiativa da transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . Para este propósito, o estado  ${}^4\text{I}_{13/2}$  pode, em princípio, ser diretamente excitado. No entanto, a excitação do estado  ${}^4\text{I}_{11/2}$  (980 nm) por lasers de diodo é também um esquema prático de excitação e permite a inversão de população dos estados  ${}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{I}_{13/2}$ . Com base nas considerações de relaxação por fônons em vidros à base de sílica, é evidente que a excitação do estado  ${}^4\text{I}_{11/2}$  é bastante eficiente para popular os multipletos do estado  ${}^4\text{I}_{13/2}$ .

Considerando os processos de absorção, emissão estimulada e emissão espontânea, a Figura 6 mostra os processos que são significantes nas transições entre os níveis envolvidos na emissão em  $1540 \text{ nm}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ .

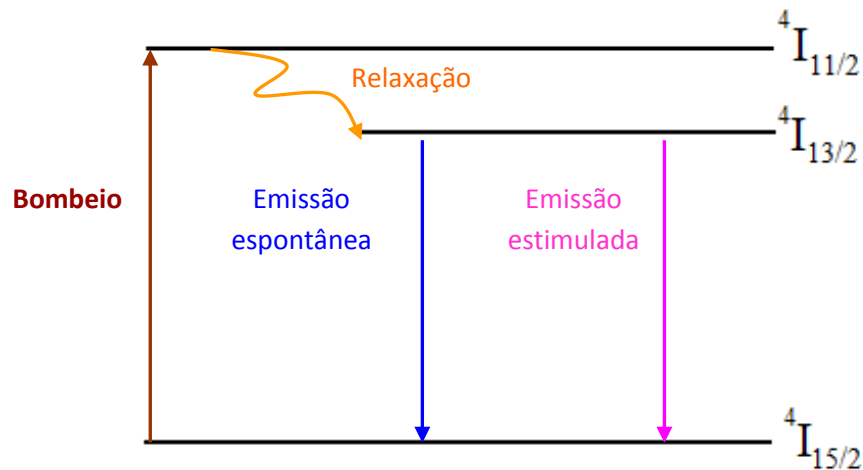


Figura 6 - Processos de absorção, emissão espontânea e emissão estimulada entre os níveis de energia envolvidos na emissão em 1540 nm dos íons de  $\text{Er}^{3+}$

A condição básica para aumentar o ganho óptico por emissão estimulada da transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  é aumentar a população do nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$ . Dessa forma, vamos avaliar a taxa de variação temporal da população em cada um dos níveis de energia envolvidos nos processos de transição.

#### - Nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ : Absorção e Conversão ascendente (CA)

O aumento da população (*por unidade de volume*) do nível  ${}^4\text{I}_{11/2}$  ( $N_{11/2}$ ) ocorre pelo processo de absorção, já que a energia do bombeio é ressonante com a transição  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ . Sendo assim, é válido que:

$$\frac{dN_{11/2}}{dt} = \sigma_a \frac{I}{h\nu} N_{15/2} \quad (23)$$

onde  $\sigma_a$  é a secção eficaz de absorção da matriz em 980 nm,  $I/h\nu$  é o fluxo de fótons do bombeio (número de fótons por unidade de área e por unidade de tempo). Matrizes com maior  $\sigma_a$  absorvem maior número de fótons, aumentando a eficiência do bombeio em aumentar a população do nível  ${}^4\text{I}_{11/2}$ . Processos não-radiativos por conversão ascendente podem diminuir a população deste nível.

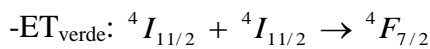
A conversão ascendente (CA) corresponde ao processo de geração de luz visível ou ultravioleta a partir de radiação com menor energia através da dopagem de uma matriz de estado sólido com íons terras raras. Dentre estes íons, o érbio tem mostrado elevada eficiência



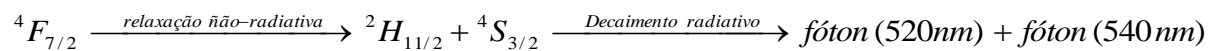
em aplicações para CA, pois sua estrutura de níveis favorece tais processos. Uma variedade de mecanismos deste tipo é conhecida para sistemas dopados com  $\text{Er}^{3+}$ . No entanto, a relaxação multifônica para a maioria dos estados excitados em materiais à base de sílica garante uma considerável simplificação na dinâmica dos estados excitados. A emissão luminescente por conversão ascendente no azul e verde tem sido observada em cristais de YAG, YAP,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{KYF}_4$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$  (26-28).

Vários processos são conhecidos por aumentar a população de estados excitados cuja energia é maior que a do bombeio (29, 30): absorção do estado excitado (ESA, do inglês *excited-state absorption*) e transferência de energia (ET, do inglês *energy transfer*) entre os íons de  $\text{Er}^{3+}$  (31, 32). Se o tempo de vida dos estados envolvidos for longo, o processo de CA por ESA se torna bastante provável. Normalmente, silicatos exibem o  $\tau_{11/2}$  da ordem de dezenas de microsegundos (33). Já no processo de transferência de energia entre íons (ET), um íon excitado transfere sua energia para um íon vizinho também excitado, promovendo-o para estados com maior energia. O efeito de conversão ascendente não depende somente da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ , mas também da distribuição destes íons na matriz.

Os mecanismos de conversão ascendente para emissão verde na faixa de 520-570 nm (devido à transição  ${}^2\text{H}_{11/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) estão ilustrados no diagrama de níveis de energia da Figura 7. Com excitação em 980 nm, os níveis  ${}^4\text{I}_{11/2}$  são populados após absorção de energia pelo estado fundamental (processo conhecido como GSA, *ground-state absorption*). Quando ocorre uma segunda excitação do nível  ${}^4\text{I}_{11/2}$ , por ESA ou ET, ocorre emissão verde dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , representada esquematicamente como se segue:



Então,



É importante observar que para cada fóton emitido no verde, a população do nível  ${}^4\text{I}_{11/2}$  perde dois íons (com gasto de dois fótons do bombeio), tanto no processo de ET quanto no de ESA. Portanto, a intensidade de CA exhibe dependência quadrática com a potência do bombeio.

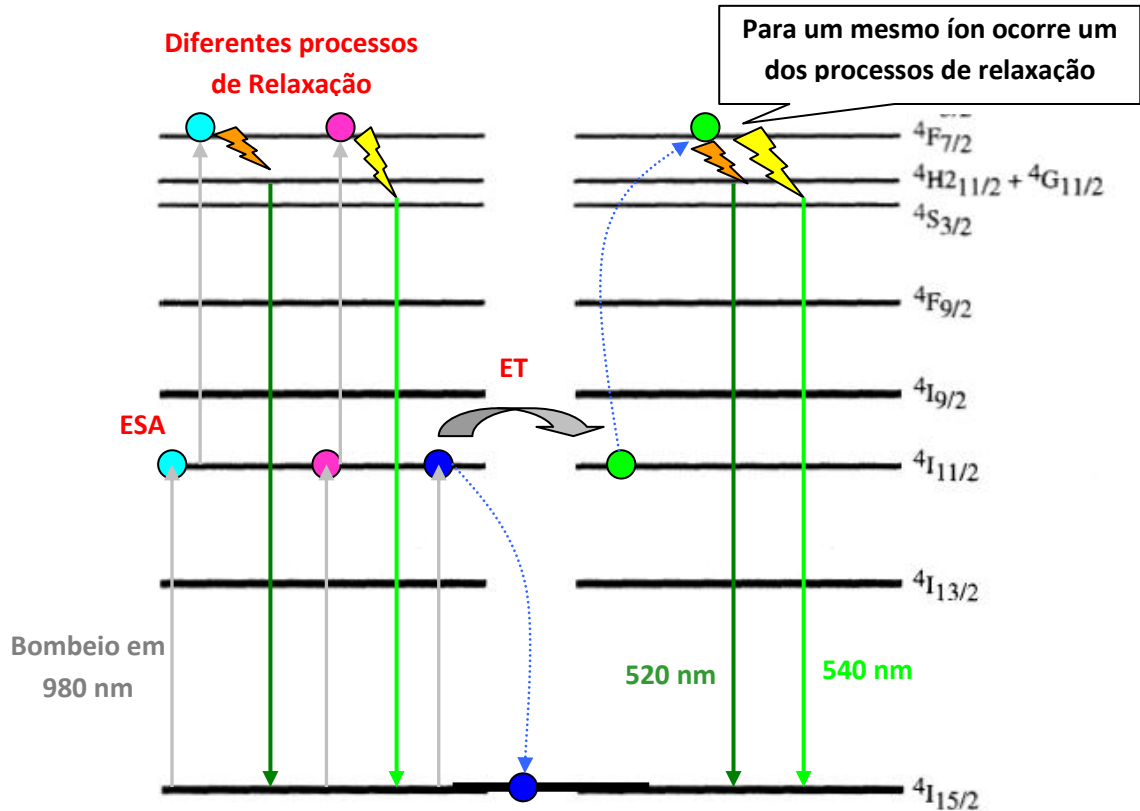


Figura 7 - Mecanismo de conversão ascendente por absorção do estado excitado (ESA) e transferência de energia (ET) entre íons de  $\text{Er}^{3+}$  no estado  $4I_{11/2}$  com excitação em 980 nm. A emissão verde decorrente destes processos é um efeito parasítico da emissão no infravermelho próximo (NIR)

Resumidamente, os requisitos básicos para que o bombeio em 980 nm popule eficientemente o nível  $4I_{11/2}$  são:

- Matrizes com maior seção eficaz de absorção ( $\sigma_a$ );
- Redução da emissão verde por conversão ascendente.

#### - Transição $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{13/2}$

A eficiência da emissão do material muitas vezes é limitada pela dinâmica do íon dopante, a qual depende da energia de fônon da matriz. É bem estabelecido que na fotoluminescência de íons terras raras as máximas energias de fônon da matriz hospedeira são responsáveis por decaimentos não-radiativos de energia (34). Quanto menor a energia de fônon da matriz, maior é o número de fônons necessários para superar o “gap” de energia (entre o nível emissor e o próximo nível de menor energia) e, conseqüentemente, menor é a probabilidade de ocorrer relaxação não-radiativa assistida por fônons.

Embora muitas vezes a ocorrência de processos de decaimentos não-radiativos não seja vista com bons olhos, a relaxação da população do nível  ${}^4I_{11/2}$  é desejável neste caso, pois está diretamente correlacionada com o aumento da população em  ${}^4I_{13/2}$ . Para ocorrer esta relaxação, é preciso ocorrer perda de energia para os modos vibracionais da rede. As altas energias vibracionais ( $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ ) da unidade tetraédrica estrutural  $[\text{SiO}_4]$  em materiais à base de sílica fazem com que a relaxação não-radiativa dos estados excitados do érbio por relaxação multifônon seja altamente provável. Portanto, o principal efeito do aumento da energia de fônon é a diminuição do tempo de vida do estado  ${}^4I_{11/2}$ , de modo que a transferência de população  $N_{11/2} \rightarrow N_{13/2}$  tende a ser rápida e efetiva. Em materiais com elevados valores de  $\tau_{11/2}$ , a transferência da população  $N_{11/2} \rightarrow N_{13/2}$  deixa de ser efetiva e a emissão verde por conversão ascendente passa a ser beneficiada, diminuindo a emissão no NIR.

#### - Transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1.54 $\mu\text{m}$ )

Após a descrição dos processos envolvidos no aumento da população do nível  ${}^4I_{13/2}$  por excitação indireta do nível  ${}^4I_{11/2}$ , vamos considerar os processos envolvidos na transição de interesse para emissão em 1540 nm. Dois processos radiativos estão envolvidos nesta transição: emissão espontânea e emissão estimulada. A probabilidade de ocorrer cada um desses processos (a qual está associada à taxa de variação temporal da população neste nível,  $N_{13/2}$ ) é dada por:

-Emissão estimulada:

$$\frac{dN_{13/2}}{dt} = -\sigma_e \phi N_{13/2} \quad (24)$$

onde  $\sigma_e$  é a secção eficaz de emissão estimulada da matriz,  $\phi$  é o fluxo de fótons a ser amplificado e que estimula a transição. Pela equação (24), é fácil observar que o aumento do ganho óptico por emissão estimulada depende da  $\sigma_e$  da matriz e da população no nível  ${}^4I_{13/2}$ .

- Emissão espontânea

$$\frac{dN_{13/2}}{dt} = -\frac{1}{\tau_{13/2}} N_{13/2} \quad (25)$$

onde  $\tau_{13/2}$  é o tempo de vida do nível  ${}^4I_{13/2}$ . Embora este processo seja radiativo, não é interessante para amplificação óptica, pois trata-se de um processo totalmente aleatório. O

fóton é emitido em uma direção aleatória e com polarização arbitrária. Portanto, para favorecer a ocorrência de amplificação óptica por emissão estimulada, é preciso diminuir a perda da população do nível  ${}^4I_{13/2}$  por emissão espontânea. É neste contexto que consideramos a influência do  $\tau_{13/2}$ . De acordo com a equação (25), o aumento deste tempo de vida diminui a probabilidade da ocorrência de emissão espontânea.

Não podemos deixar de considerar os processos de decaimento não-radiativos que levam à diminuição da população  $N_{13/2}$ , como é o caso da conversão ascendente com emissão vermelha na faixa de 640-685 nm (devido à transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ). Neste processo, os íons excitados que se encontram no nível  ${}^4I_{13/2}$  podem sofrer uma segunda excitação, por ESA ou ET, populando níveis de maior energia (Figura 8). Esquemáticamente temos:

- ESA<sub>vermelho</sub>:  ${}^4I_{13/2} + \text{fóton}(980\text{ nm}) \rightarrow {}^4F_{9/2}$

- ET<sub>vermelho</sub>:  ${}^4I_{13/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$

Então,  ${}^4F_{9/2} \xrightarrow{\text{Decaimento radiativo}} \text{fóton}(640-685\text{ nm})$

Assim como ocorre na emissão verde, para cada fóton emitido no vermelho, a população do nível  ${}^4I_{13/2}$  perde dois íons, tanto no processo de ET quanto no de ESA.  $\tau_{13/2}$  mais longos favorecem a ocorrência de ESA, enquanto que o processo de CA por ET é mais provável com o aumento da interação íon-íon (efeito de concentração ou dispersão dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ ).

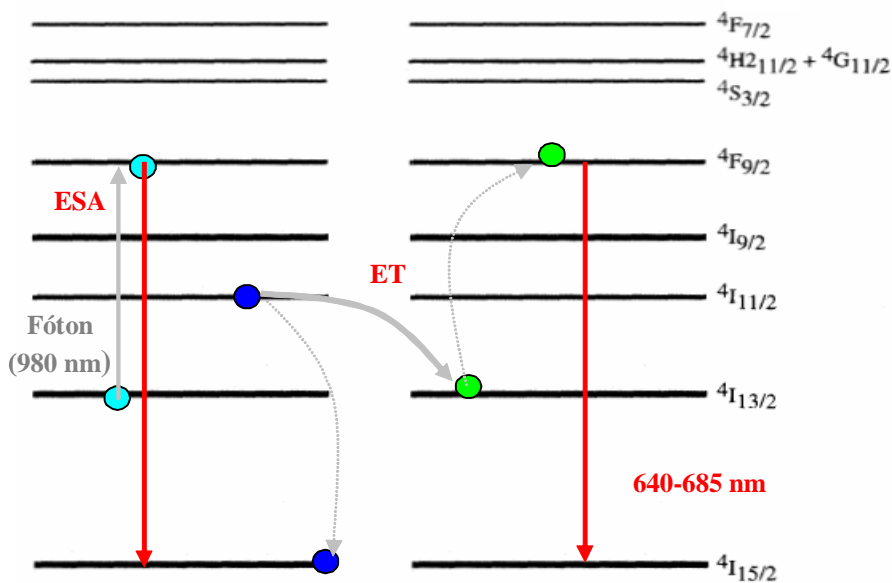


Figura 8 - Mecanismo de conversão ascendente por absorção do estado excitado (ESA) e transferência de energia (ET) entre íons de  $\text{Er}^{3+}$  no estado  ${}^4I_{13/2}$  com excitação em 980 nm. A emissão vermelha decorrente destes processos é um efeito parasítico da emissão no NIR. dois íons excitados no estado  ${}^4I_{13/2}$  que popula o nível  ${}^4I_{9/2}$ , o qual é eficientemente suprimido por relaxação multifônon.

O decaimento radiativo do estado  ${}^4I_{13/2}$  pode ser totalmente suprimido através da perda da energia em íons coordenados por grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ). A transição tem energia comparável ao segundo harmônico da vibração de estiramento da ligação – OH (35). Embora esse processo seja ativo para uma minoria de íons de érbio, ele se torna significativo com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ . Acima de 0.2 % em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , a migração de energia do estado  ${}^4I_{13/2}$  para sítios  $\text{Er}^{3+} - \text{OH}^-$  se torna eficiente (36). Íons de érbio coordenados por hidroxilas são armadilhas efetivas da excitação do estado  ${}^4I_{13/2}$  e significativamente diminuem a sua eficiência quântica. Portanto, a concentração de  $\text{OH}^-$  é um parâmetro essencial na preparação de dispositivos amplificadores em 1.54  $\mu\text{m}$ .

Resumidamente, os requisitos básicos para aumentar a emissão estimulada da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  são:

- Matrizes com maior seção eficaz de emissão estimulada ( $\sigma_e$ );
- Diminuição da emissão estimulada com aumento de  $\tau_{13/2}$ ;
- Redução da emissão vermelha por conversão ascendente;
- Baixa concentração de grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ).

#### 4.2 Alargamento não-homogêneo da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

É de consenso mundial que o sistema de telecomunicações do futuro utilizará a tecnologia WDM (*Wavelength Division Multiplexing*) por permitir maior capacidade de informação em larga escala. A habilidade em amplificar mais do que um comprimento de onda ao mesmo tempo acaba com a necessidade em ter um regenerador de sinal para cada canal. Para que as fibras ópticas dopadas com érbio possam ser utilizadas em um sistema WDM é necessário aumentar o seu ganho espectral. Do ponto de vista prático, o ganho do amplificador não pode sofrer grandes variações em função do comprimento de onda. Encontrar uma matriz para os íons de  $\text{Er}^{3+}$  que satisfaça estes requisitos é atualmente um grande desafio.

Para uma determinada temperatura, a transição óptica é determinada pelo levantamento da degenerescência (“*split*”) dos respectivos multipletos causado pelo campo cristalino (força do oscilador), alargamento homogêneo e não-homogêneo (principalmente devido à desordem à curta distância na matriz).

Dos possíveis meios utilizados para a dopagem com íons terras raras, destacam-se as matrizes vítreas e cristalinas. A diferença fundamental entre elas é a ausência de periodicidade de longo alcance dos meios amorfos quando comparados aos cristalinos. Isto reflete nas propriedades das emissões dos íons terras raras. Para uma transição específica de um determinado íon, a fotoluminescência deste comporta-se de forma diferenciada quando o íon faz parte de um cristal ou de uma matriz vítrea: a periodicidade dos cristais é refletida em uma grande secção de choque e estreita largura de linha de emissão/absorção (3). Em contrapartida, a aleatoriedade dos íons terras raras em meios amorfos reduz a amplitude da secção de choque da transição, mas por outro lado aumenta consideravelmente a largura de banda de emissão/absorção. Este efeito de alargamento pode ser um fator fundamental na escolha da matriz para o uso dos íons terras raras como amplificadores ópticos com a tecnologia WDM para a multiplexação de vários canais.

Os vários picos da transição dada pelos números quânticos  $|S L J\rangle \rightarrow |S' L' J'\rangle$  correspondem às transições individuais causadas pelo campo cristalino. Em vidros, o alargamento não-homogêneo pode ser comparável ou maior que o “split” dos  $^{2S+1}L_J$  multipletos causados pelo campo cristalino. A Figura 9 ilustra o efeito do alargamento não-homogêneo em vidros de soda-lima e aluminosilicatos em comparação a um cristal de  $Y_2O_3$  dopado com  $Er^{3+}$  (36). Sendo assim, o alargamento não-homogêneo influencia a estrutura espectral da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  em torno de  $1.54 \mu m$ , pois determina o número e os comprimentos de onda de canais que podem ser operados dentro do perfil de ganho de um amplificador óptico planar. O formato dos espectros na região do NIR é bastante sensível ao meio local do íon terra rara. Modificações nos espectros são decorrentes das mudanças nos sítios de  $Er^{3+}$ . O ordenamento da estrutura cristalina limita o alargamento não-homogêneo, de modo que a largura diminui.

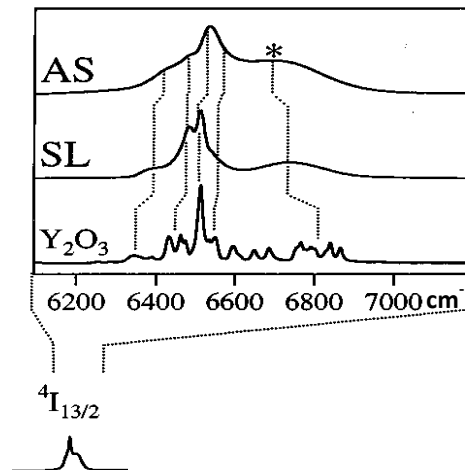


Figura 9 - Efeito do alargamento não-homogêneo nos espectros de luminescência da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  em vidros de soda-lima (SL) e aluminosilicatos (AS) em comparação a um cristal de  $\text{Y}_2\text{O}_3$





## 5 ESCOLHA DA MATRIZ HOSPEDEIRA PARA ÍONS DE Er<sup>3+</sup>

A eficiência da emissão em 1.54  $\mu\text{m}$  é fortemente influenciada por fatores como a simetria local dos sítios de Er<sup>3+</sup> na matriz hospedeira, concentração dos efeitos de supressão e a quantidade de impurezas no material. Resumidamente, o ambiente químico dos íons de Er<sup>3+</sup> na matriz afeta a eficiência da luminescência. A performance do material crucialmente depende da matriz hospedeira, a qual determina a estrutura atômica em torno dos íons de Er<sup>3+</sup>.

Com base na literatura, vários artigos reportam o estudo do ambiente químico em torno dos íons de Er<sup>3+</sup> em diferentes matrizes, como a sílica [sintetizada por implantação iônica, sol-gel e deposição química a vapor (37-39), vidros silicatos [obtidos por implantação iônica, fusão, sol-gel e troca iônica (38, 40, 41), vidros fosfatos e teluretos [obtidos por fusão (42). Uma excelente revisão bibliográfica sobre a pesquisa desenvolvida em vidros dopados com érbio para amplificação óptica foi publicada por Miniscalco em 1991 (43).

Dentre as várias matrizes óxidas conhecidas com potencial aplicação em amplificação óptica, vamos dar destaque às matrizes descritas a seguir.

### 5.1 Sílica

Do ponto de vista da optoeletrônica, a sílica (SiO<sub>2</sub>) é uma matriz hospedeira de grande interesse principalmente por ter sido empregada na tecnologia de fibras ópticas e devido à importância da emissão do Er<sup>3+</sup> em 1.5  $\mu\text{m}$  na área de telecomunicações. Embora a aplicação deste tipo de material esteja voltada para a tecnologia de fibras ópticas, há um grande interesse no desenvolvimento de guias de onda planares para serem usados em circuitos ópticos integrados. No entanto, os efeitos de concentração limitam a quantidade de íons opticamente ativos que podem ser incorporados à matriz de sílica. Por esta razão, a pesquisa neste campo tem sido focada em otimizar a solubilidade e a emissão dos íons de érbio em materiais à base de sílica, tanto na forma de fibras quanto em guias de onda planares. É geralmente muito difícil fazer fibras com materiais cristalinos, de modo que esta é uma das razões de vidros serem usados como amplificadores ópticos.

Como a sílica tem uma estrutura covalentemente ligada, há a necessidade de uma certa concentração de grupos de oxigênios não-ligantes para que o material possa incorporar íons terras raras, os quais atuam como modificadores de rede. Vidros de  $\text{SiO}_2$  pura exibem uma rígida estrutura e, conseqüentemente, há uma falta de grupos  $\text{Si} - \text{O}^-$ , dificultando a coordenação dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ . Sendo assim, a solubilidade dos íons terras raras na sílica é limitada devido à grande tendência à formação de clusters destes íons e o aumento da interação íon-íon. Muitos pesquisadores têm usado a co-dopagem com  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{P}^{3+}$  em silicatos com o intuito de aumentar o número de espécies de oxigênios não-ligantes e então reduzir o efeito de formação de clusters (11, 44-46).

A interação entre íons de érbio com clusters e o acoplamento entre clusters adjacentes acarreta num rápido decaimento não-radiativo do nível  $^4\text{I}_{13/2}$ . Isso limita severamente a intensidade da luminescência e o tempo de vida deste estado metaestável. Em baixas concentrações esse tempo de vida pode chegar a 12 ms, como consequência da baixa secção de choque de absorção e emissão dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  na sílica. Além disso, a banda de emissão fotoluminescente é muito estreita [ $\sim 11$  nm (47)], com um pico em torno de 1535 nm e “ombro” em 1550 nm, caracterizando um ganho não-uniforme ao longo da banda. Essa característica limita sua aplicação na tecnologia de multiplexação de canais.

Sistemas silicatos sintetizados por sol-gel contendo diferentes óxidos de terras raras exibem aplicações em vários campos da tecnologia, incluindo laser e guias de onda para aplicações em telecomunicações, microeletrônica e catálise, possuindo alta estabilidade química e térmica (48). Sílica dopada com érbio pode ser usada para preparar filmes a partir de uma grande variedade de métodos. Dentre eles, o método sol-gel tem recebido atenção especial por ser um método de baixo custo (49-52). Esta técnica tem sido utilizada na síntese de filmes com elevada concentração de  $\text{Er}^{3+}$  (porcentagem atômica de 6%) com potencial aplicação como guias de onda amplificadores (53).

## 5.2 Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

O óxido de alumínio (alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é empregado em inúmeros sistemas devido à sua alta condutividade térmica, excelentes propriedades mecânicas e alta resistividade elétrica. Também apresenta excelentes propriedades ópticas, como alto índice de refração

(~1.78) e ampla região de transparência, que se estende do ultravioleta ao infravermelho próximo. Sua energia máxima de fônons (~870  $\text{cm}^{-1}$ ) (54) é inferior a dos sistemas silicatos (~1100  $\text{cm}^{-1}$ ) (55), propriedade que torna a alumina uma candidata potencial para aplicações como amplificadores ópticos.

A unidade básica estrutural dos silicatos é o tetraedro  $(\text{SiO}_4)^-$ . O número de coordenação do silício é 4, independentemente da composição. Cada uma dessas unidades tetraédricas pode ter 1, 2, 3, 4 ou nenhum oxigênio ligado. O papel estrutural do  $\text{Al}^{3+}$  depende fortemente da composição e pode ter coordenação 4, 5 ou 6. Em aluminosilicatos os íons de alumínio podem substituir os átomos de silício da estrutura tetraédrica  $(\text{SiO}_4)^-$ . Portanto, a estrutura, nesse caso, é dada por ligações  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ,  $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$  e  $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$ . Estudos neste tipo de vidro eram limitados a estruturas contendo íons modificadores monovalentes e bivalentes, ou seja, íons de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos. Neste modelo, estes íons atuam como compensadores de carga dos tetraedros  $(\text{AlO}_4)^-$ . No entanto, quando se tratam de modificadores de rede trivalentes, como o  $\text{Er}^{3+}$ , o balanceamento de carga se torna mais complicado, já que três tetraedros de alumínio são necessários para manter a neutralidade local na ausência de oxigênios não-ligantes. Neste caso, os íons de alumínio são forçados a assumir estados com maior coordenação (5 e 6), formando uma camada de coordenação em torno dos íons terras raras. Tal efeito previne a formação de clusters dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e, conseqüentemente, aumenta a solubilidade destes íons na matriz de sílica, de forma que a intensidade da luminescência pode ser aumentada (44-46). Em vidros de  $(100-x) \text{SiO}_2 - x \text{Al}_2\text{O}_3$ , a máxima intensidade da transição  $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$  foi obtida para amostras com 65% em mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com largura da banda de emissão de 59.5 nm (56).

Além da co-dopagem da sílica com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a dopagem com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é também um método eficiente para aumentar a intensidade da emissão em 1.54  $\mu\text{m}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ . Como  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  exibem mesma valência e raio iônico semelhantes ( $\text{Y}^{3+} = 0,0892$  e  $\text{Er}^{3+} = 0,0881$  nm), um pode ser substituído pelo outro. Sendo assim, a dopagem da  $\text{SiO}_2:\text{Er}$  com  $\text{Y}^{3+}$  pode aumentar a distância entre os íons de  $\text{Er}^{3+}$  e aumentar o número de grupos com oxigênios não-ligantes, aumentando a dispersão destes íons e reduzindo a formação de clusters. Pós de  $\text{SiO}_2$  sintetizados por sol-gel e co-dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  exibiram máxima intensidade da emissão em 1.54  $\mu\text{m}$  com composição de 10% em mol de  $\text{Er}^{3+}$  e 50% em mol de  $\text{Y}^{3+}$  (47).

### 5.3 Sistema $Y_2O_3 - Al_2O_3$

Dentre os aluminatos, um dos mais conhecidos é o aluminato de ítrio YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ , Yttrium Aluminum Garnet), utilizado como luminóforo em tubos de raios catódicos e como matriz hospedeira para lasers de estado sólido dopados com neodímio (57-59). Possui baixo coeficiente de dilatação térmica, elevada condutividade térmica, isotropia térmica e óptica (60, 61) e não apresenta birrefringência, parâmetros fundamentais na escolha de um cristal laser.

Além do YAG, que apresenta estrutura cúbica do tipo *garnet* rica em alumínio, o sistema cerâmico ítria - alumina ( $Y_2O_3 - Al_2O_3$ ) apresenta mais duas fases cristalinas estáveis: YAP ( $YAlO_3$ ) com estrutura perovskita ortorrômbica com razão Y/Al de 1:1 e YAM ( $Y_4Al_2O_9$ ) com estrutura monoclinica rica em ítrio (62). A Figura 10 ilustra como os íons estão distribuídos (a) na estrutura cúbica garnet e (b) na estrutura perovskita. Na estrutura do YAG, os íons de ítrio ocupam sítios dodecaédricos, coordenados por oito íons de oxigênio enquanto que os íons de alumínio podem ocupar sítios tetraédricos e octaédricos. Portanto, a estrutura *garnet* pode ser vista como uma estrutura formada por tetraedros  $AlO_4$  compartilhados pelo vértice, octaedros  $AlO_6$  e dodecaedros  $YO_8$ . Já a estrutura do YAP consiste em quatro distorcidas “pseudo-células” perovskita [como a vista na Figura 10(b)] em uma célula ortorrômbica.

Além dessas fases estáveis, existe uma fase metaestável hexagonal que pode ser formada durante a síntese de YAG e YAP por métodos químicos. Esta fase hexagonal apresenta a mesma estequiometria que o YAP, mas é tabelada por YAH.

Dentre os íons terras raras, o  $Er^{3+}$  permite aplicações que se estendem desde lasers de estado sólido operando no infravermelho até emissões na região visível por mecanismos de conversão ascendente. Significantes pesquisas têm sido realizadas com relação às propriedades espectroscópicas destes íons em matrizes de YAG e YAP (63). É importante considerar que a máxima energia de fônon dessas matrizes é da ordem de  $700\text{ cm}^{-1}$  (64, 65), um valor baixo em relação ao *gap* de energia da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $1.54\ \mu\text{m}$ ) dos íons de  $Er^{3+}$ . Nessas matrizes, os íons  $Er^{3+}$  ocupam os sítios dos íons de ítrio, pois estes íons apresentam raios iônicos similares ( $Y^{3+} = 0,0892$  e  $Er^{3+} = 0,0881$  nm) e  $Y_2O_3/Er_2O_3$  apresentam praticamente a mesma estrutura cristalina e mesmo parâmetro de rede.

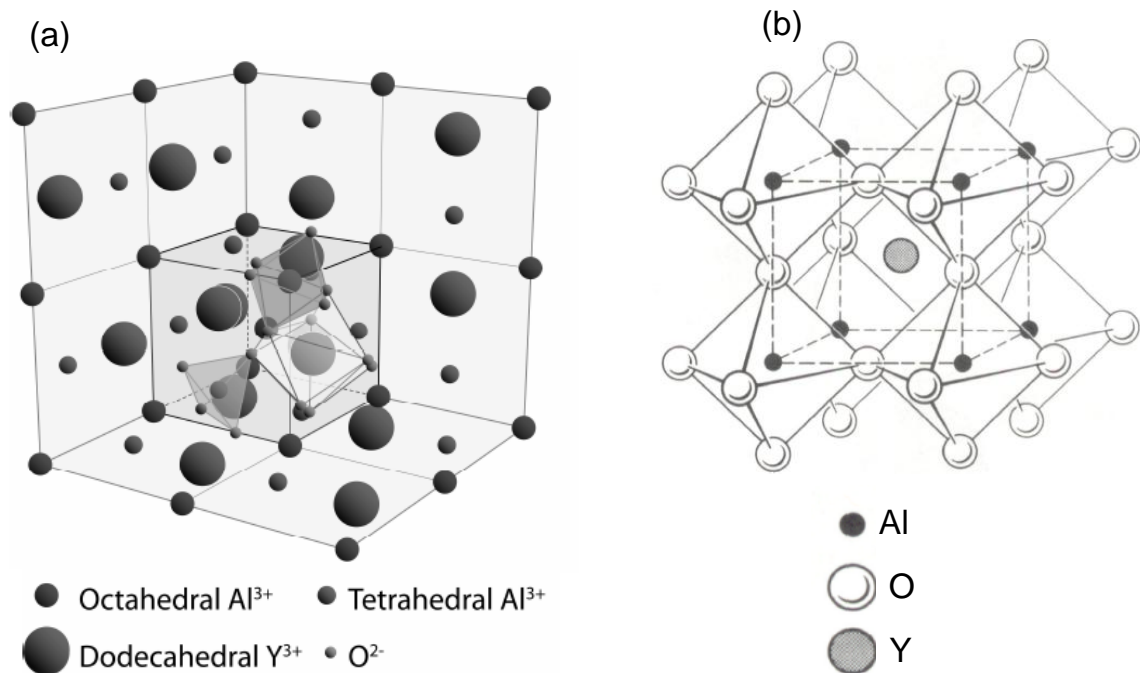


Figura 10 - Representação esquemática da distribuição dos íons (a) na estrutura cúbica do tipo garnet e (b) na estrutura perovskita cúbica ideal

Uma análise detalhada do efeito do campo cristalino nos níveis de energia dos íons de Er<sup>3+</sup> em diferentes matrizes *garnet* foi realizada por Gruber et al. (66, 67). Embora exista uma pesquisa significativa das propriedades espectroscópicas destes íons em monocristais, pouco é reportado sobre resultados em cerâmicas de YAG. As referências (24) e (68) reportam que as energias de transição dos íons de Er<sup>3+</sup> na cerâmica de YAG são comparáveis às do monocristal. As propriedades físicas, ópticas e térmicas são também comparáveis (67, 68), com a vantagem de que materiais cerâmicos podem ser obtidos na forma de pós e filmes, além do método de obtenção ser economicamente mais viável (63, 67).

A Figura 11 mostra os espectros de fotoluminescência da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  dos íons de Er<sup>3+</sup> no monocristal e na cerâmica policristalina de YAG, os quais exibem níveis Stark bem definidos. Com base nos níveis de energia dos íons de Er<sup>3+</sup> em um cristal de YAG, 56 transições são possíveis, com comprimentos de onda de emissão variando de 1454 a 1673 nm. Devido à vibração térmica da rede cristalina à temperatura ambiente, o alargamento homogêneo dos espectros pode ser verificado. A Tabela 1 mostra a comparação dos resultados obtidos para o tempo de vida de alguns estados excitados dos íons de Er<sup>3+</sup> em um monocristal e cerâmica policristalina de YAG (68).

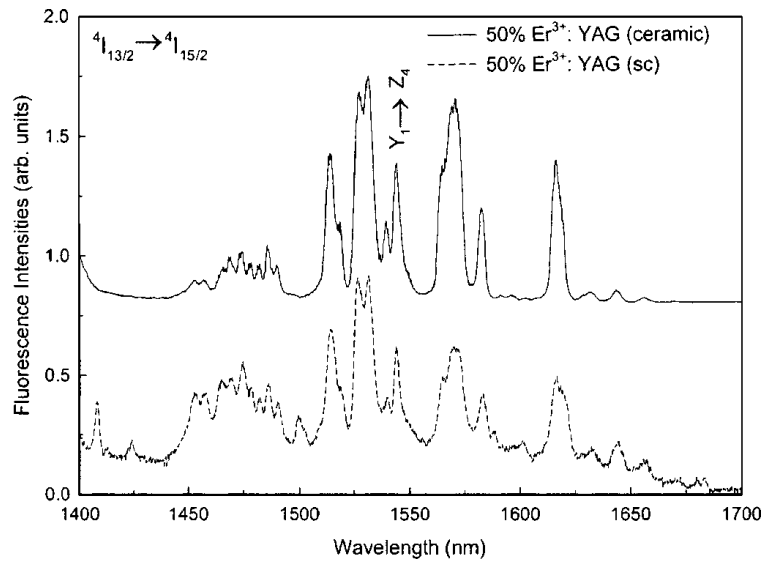


Figura 11 - Espectros de fotoluminescência da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  no monocristal (sc) e na cerâmica policristalina de YAG

Tabela 1 - Tempo de vida radiativo calculado pela teoria de Judd-Ofelt de alguns estados excitados dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  em cerâmica e monocristal (sc) de YAG dopados com 50% (porcentagem atômica) de  $\text{Er}^{3+}$

Excited states	YAG (ceramic)	YAG (sc)
	$\tau_{\text{rad}}$ (ms)	$\tau_{\text{rad}}$ (ms)
${}^4I_{13/2}$	10.98	10.50
${}^4I_{11/2}$	7.93	7.51
${}^4I_{9/2}$	10.69	10.62
${}^4F_{9/2}$	1.16	1.14
${}^4S_{3/2}$	0.61	0.58
${}^2H_{11/2}$	0.60	0.51
${}^4F_{7/2}$	0.36	0.35
${}^2G_{9/2}$	0.43	0.39

Monocristais de YAP são considerados uma das mais eficientes matrizes para laser. Quando dopados com íons de érbio exibem emissões que variam de 510 a 2.7  $\mu\text{m}$  (69). Quando entram neste tipo de matriz, os íons de  $\text{Er}^{3+}$  substituem os íons de  $\text{Y}^{3+}$ , de modo que não é necessário compensação de carga. Desde que a simetria do grupo nestes sítios é baixa, transições radiativas entre todos os níveis da configuração  $4f^{11}$  são permitidas (70). A Figura 12 mostra o espectro de fotoluminescência da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  em um monocristal de YAP.

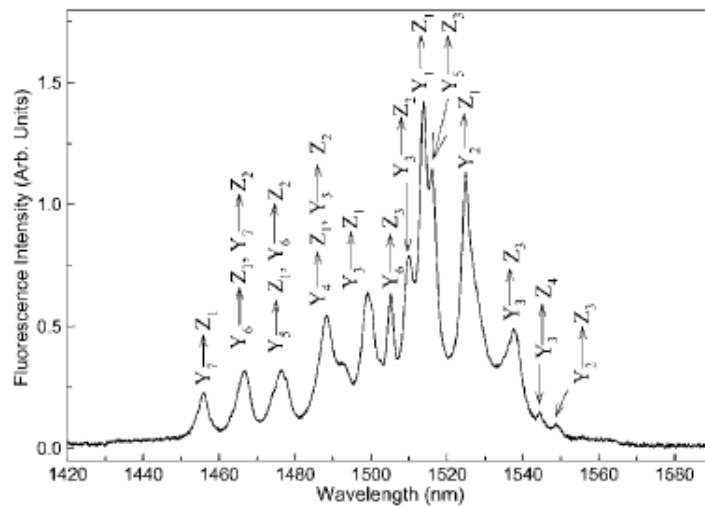


Figura 12 - Espectro de fotoluminescência da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  em um monocristal de YAP

Quando comparamos a Figura 11 com a Figura 12, é fácil verificar que as propriedades de emissão dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  exibem forte dependência com a composição e estrutura da matriz hospedeira. Conforme a escolha da matriz, os sítios dos íons terras raras podem variar significativamente, implicando em diferentes propriedades fotoluminescentes (71). Tais propriedades são altamente sensíveis a mudanças na composição do dopante, na estequiometria da matriz e nas condições de processamento (72).

Matrizes de YAG aparecem como boas candidatas na produção de guias de onda amplificadores em decorrência de suas propriedades de guiamento. Devido ao elevado índice de refração, YAG pode ser facilmente combinado com materiais de índice de refração mais baixo para a obtenção de guias de onda com elevada abertura numérica. Vários métodos têm sido utilizados na obtenção de filmes finos de YAG com potencial aplicação para amplificação óptica: implantação iônica (73), sputtering (74), deposição química a vapor (75) e deposição por laser pulsado (76).

O método de síntese de filmes é importante para controlar suas propriedades, custo e possíveis aplicações. Wu *et al.* reportou a síntese de filmes de YAG pelo método sol-gel usando acetatos e alcóxidos como precursores (77). Jia *et al.* reportou a síntese de filmes por *dip-coating* a partir de resinas sintetizadas pelo método Pechini usando ácido cítrico e polietilenoglicol (78).

#### 5.4 Sistema $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$

Vidros do sistema  $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  têm sido bastante estudados nos últimos anos. Tal fato é resultado da importância tecnológica dessas composições no campo da fotônica, além de terem um papel importante em elucidar princípios de formação de vidros e estruturas.

Aluminossilicatos de ítrio (YAS) exibem elevado módulo de elasticidade e elevada dureza (79, 80), excelente durabilidade química (81), alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que é insensível a variações de composição (82) e alto índice de refração ( $\sim 1.71$ ), cujo valor aumenta rapidamente com a concentração de  $Y_2O_3$  (83). Essas propriedades não-usuais fazem deste sistema um ótimo candidato para aplicações em lasers e amplificadores ópticos. Embora estas propriedades estejam relacionadas com a estrutura atômica, a explicação destas características é complicada, já que a estrutura destes vidros ainda é pouco compreendida.

A estrutura destes vidros é não-convencional, com elevada concentração de íons de alumínio com coordenação 5 e 6, capazes de compensar a carga dos íons de  $Y^{3+}$  e reduzir a formação de clusters (84-86). Medidas de espectroscopia Raman (87, 88) mostraram que a energia máxima de fônon é de  $950\text{ cm}^{-1}$ , valor menor que a de vidros de  $SiO_2$ . A complexidade da estrutura destes vidros torna a relação entre suas propriedades e estrutura bastante difícil.

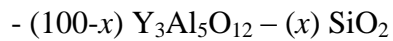
A formação de vidros no sistema envolvendo  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  tem sido observada para concentrações de  $Y_2O_3$  variando de 10 a 25%, em porcentagem molar (89, 90). Grande parte dos trabalhos publicados envolvendo composições de YAS leva em conta elevadas concentrações de sílica (80), característica que favorece a formação vítrea. Devido à alta concentração de  $SiO_2$  (30-82 % em mol), as características ópticas são determinadas pela estrutura dos silicatos. Pouco é conhecido em composições com baixa concentração de sílica, mas é de se esperar que as propriedades sejam diferentes em estruturas dominadas por aluminatos.

Segundo a literatura, vidros com 26.25%  $Al_2O_3 - 26.25\% Y_2O_3 - 47.5\% SiO_2$  (porcentagem molar) exibem secção de choque de emissão de  $0.7 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$  em 1534 nm (similar a de outros vidros aluminossilicatos), largura da banda de emissão de 46 nm [comparável à de outros vidros à base de sílica (91)] e tempo de vida da ordem de 7 ms (com tempo de vida radiativo 6.8 ms). Já vidros com composição dada por  $(100 - x) SiO_2 - x Al_2O_3$



– y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.65 % em mol Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibem emissão em 1.54 μm com largura de 59.5 nm e tempo de vida do estado <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> igual a 7.4 ms.

O efeito da sílica (formador vítreo tradicional) na estrutura de sistemas de aluminatos de ítrio tornou-se assunto de grande interesse, devido à habilidade destes compostos em acomodar elevadas concentrações de íons terras raras ativos, além de apresentarem baixa energia de fônon. Por esta razão, as seguintes composições foram escolhidas para serem estudadas neste trabalho:



onde  $x$  representa a composição de SiO<sub>2</sub> (em porcentagem molar) e varia de 0 a 70. Para estudo sistemático em função da composição, as amostras foram dopadas com 1% em mol de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Até o momento, o estudo sistemático de pós e filmes de YAG-SiO<sub>2</sub>, em função da composição de sílica, não havia sido reportado na literatura.



## 6 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Convencionalmente, a síntese de aluminatos é feita através do método de reação de estado sólido que requer elevadas temperaturas de tratamento térmico (1600 - 1800 °C) (92). Recentemente, vários métodos químicos têm sido utilizados, como método da co-precipitação (92), spray pirólise (93), síntese hidrotermal (94), sol-gel (95), etc. Dentre eles, o método sol-gel e Pechini permitem a obtenção de fases puras, com boa cristalinidade e homogeneidade em temperaturas relativamente baixas. As etapas e os fundamentos destes métodos estão descritos a seguir.

### 6.1 O processo sol-gel

O processo sol-gel, com suas inúmeras variações, vem sendo amplamente utilizado na obtenção de amostras na forma de pós e filmes finos. É considerado um método apropriado principalmente do ponto de vista de controle preciso da composição e da relativa facilidade e simplicidade na deposição de filmes (25).

Sol-gel é um método no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional. Após a transição, a rede sólida permanece porosa e permeada pela fase líquida.

Para a obtenção de filmes finos, o processo sol-gel consiste basicamente na síntese de uma rede inorgânica a partir de reações químicas à baixa temperatura (geralmente a temperatura ambiente). Este processo envolve a preparação de um sol coloidal ou polimérico, o qual é depositado sobre um substrato. A rápida taxa de evaporação durante o espalhamento do sol sobre o substrato conduz a transformação do gel na forma de filme fino que após a pirólise e densificação, transforma-se em um filme fino óxido.

A obtenção de materiais pelo método sol-gel é fortemente influenciada por alguns parâmetros físico-químicos como, por exemplo: o pH, a temperatura, a concentração, o tipo de precursor e a razão molar entre eles. Materiais silicatos sintetizados por sol-gel são sensíveis a muitos fatores, como: razão H<sub>2</sub>O/TEOS, razão solvente/TEOS, pH, aditivos ou

condições térmicas durante a transição de sol para gel, sendo TEOS [*tetraetil-ortosilicato*,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ] comumente usado como material precursor.

A química do método sol-gel está baseada em reações de polimerização que dependem do tipo de precursor usado. Definem-se duas rotas de preparação de géis (96):

- *Rota inorgânica*: Emprega soluções aquosas de sais inorgânicos. Após a reação de hidrólise do íon metálico e subsequente condensação de espécies hidratadas, obtém-se uma dispersão coloidal que gelatiniza devido a alteração de parâmetros físico-químicos do meio;

- *Rota orgânica*: Emprega-se alcóxidos ou quelatos como precursores. Dependendo das condições do meio (pH e concentração dos reagentes) pode-se ter a formação de partículas coloidais ou cadeias poliméricas, podendo-se formar longas cadeias lineares que interagem para formação do gel.

As reações químicas envolvidas no método sol-gel podem ser descritas da seguinte forma (97):

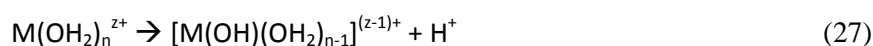
- Hidrólise do precursor

A hidrólise leva à formação de ligações M–OH. A hidroxilação de precursores inorgânicos é obtida principalmente pela modificação do pH das soluções aquosas. O que resulta em:

- Protonação de oxo-íons aniônicos:



- Deprotonação de aquo-íons catônicos:



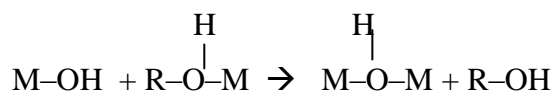
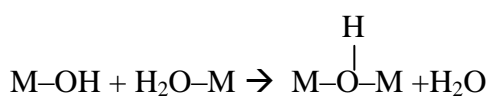
No caso de precursores alcóxidos, a hidroxilação é realizada pela adição de água:



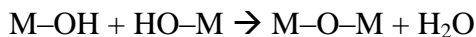
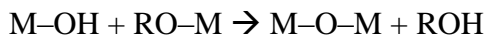
- Reações de condensação

Em ambas as rotas, a etapa seguinte envolve reações de condensação que podem ser processadas por:

- Olação:



- Oxolação:



A condensação pela oxolação envolve a reação de hidróxido- ou aquo-íons do tipo  $[M(OH)_x(OH_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$ , com  $x < n$ , correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual  $M-OH$  é o nucleófilo e o ligante é removido da esfera de coordenação.

A condensação através da oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvendo a reação de oxo-hidróxido-íons,  $[MO_x(OH_2)_{n-x}]^{(n+z-x)+}$ . Quando a esfera de coordenação do metal está saturada, pode ocorrer a substituição nucleofílica. Neste caso, os grupos ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente. No caso em que a esfera do metal está completamente saturada, pode ocorrer um mecanismo de substituição nucleofílica que compreende, numa primeira etapa, a adição com formação de pontes OH instáveis, seguida de eliminação do grupo de saída,  $H_2O$ . Estas etapas podem ser catalisadas por ácidos ou bases, o que torna a cinética de oxolação fortemente dependente do pH.

Em muitos casos, as reações representadas acima ocorrem simultaneamente, podendo, entretanto, ser controladas pela adição de agentes complexantes como a acetilcetona, permitindo obter um sol estável que pode ser utilizado por um longo período de tempo (98, 99) para a deposição de filmes.

## 6.2 Método dos precursores poliméricos ou Pechini

O método dos precursores poliméricos ou Pechini é baseado na quelatação ou a complexação de cátions metálicos por um ácido carboxílico como, por exemplo, o ácido cítrico (AC). O processo de quelatação ocorre quando os sais e os ácidos carboxílicos estão em fase aquosa [Figura 13(a)]. A esta solução é posteriormente adicionado um poliálcool como, por exemplo, o etilenoglicol (EG) e a temperatura desta solução é elevada em uma faixa de 90 a 100 °C. Uma reação de poliesterificação ocorre entre o citrato de íon metálico e o EG [Figura 13(b)]. Com isso obtém-se um poliéster com os íons metálicos distribuídos de forma homogênea.

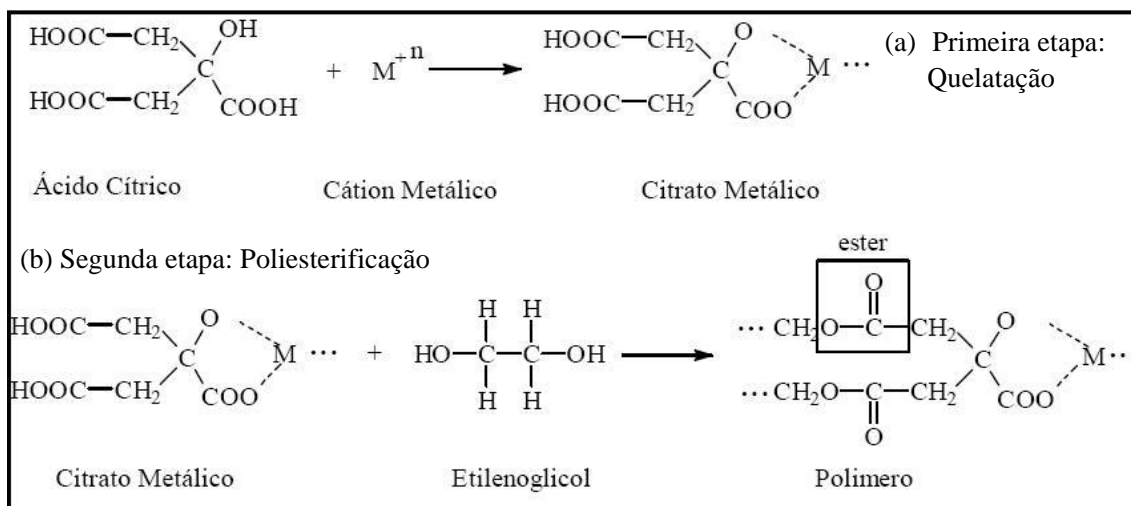


Figura 13 - Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos (Pechini)

Na sequência do método, a resina polimérica é aquecida em temperaturas relativamente baixas, geralmente entre 300 e 400°C, para promover a pirólise do material e liberar compostos orgânicos e água. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica, o material resultante é submetido a tratamentos térmicos posteriores para a eliminação completa da matéria orgânica residual e consequente obtenção do óxido metálico desejado, de forma que as temperaturas envolvidas nesta etapa variam de acordo com os íons metálicos em questão.

Tal método apresenta diversas vantagens como a homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, tamanho uniforme das partículas, simplicidade e versatilidade do processamento e custo relativamente baixo em comparação a outros métodos de síntese.

É muito importante salientar que este método vem sendo largamente empregado com sucesso na preparação de pós nanométricos e monofásicos de diversos óxidos policatiônicos, mostrando também versatilidade na obtenção de filmes finos cerâmicos com composição homogênea.

### 6.3 Deposição de filmes pela técnica de evaporação por canhão de elétrons (PVD)

A técnica de evaporação por canhão de elétrons é considerada um processo físico de deposição (*Physical Vapour Deposition*-PVD) que permite a evaporação de materiais com diferentes temperaturas de fusão. Nesta técnica, os elétrons são emitidos por um filamento aquecido e acelerados por uma grande diferença de potencial entre o filamento e o alvo. O direcionamento e a focalização do feixe de elétrons sobre o material a ser evaporado (material alvo) dependem da aplicação de um campo magnético que faz com que o feixe de elétrons emitido pelo filamento percorra uma trajetória circular (270°) atingindo o material alvo. Então, este é aquecido e sofre vaporização.

O sistema de evaporação dos filmes foi basicamente desenvolvido em nossos laboratórios, com exceção dos dispositivos que foram importados, como: canhão de elétrons, bomba turbomolecular e mecânica. Tal sistema está esquematizado na Figura 14 e pode ser dividido em duas partes principais: 1) a câmara de evaporação e 2) sistema de vácuo.

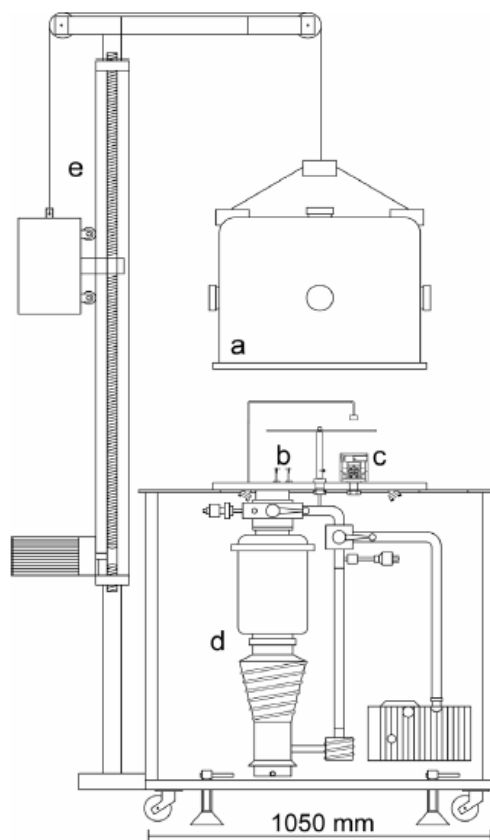


Figura 14 - Visão geral do sistema de evaporação (a) Câmara de evaporação (b) Eletrodos para evaporação resistiva (c) Canhão de elétrons (d) Sistema de vácuo (e) Sistema para elevação da câmara

1) A campânula da câmara de evaporação é feita com chapa de aço inox e possui cinco janelas que permitem o monitoramento da evaporação. O canhão de elétrons (*Telemark- modelo 231*) é refrigerado com água e a emissão de elétrons é feita a partir do aquecimento de um filamento de tungstênio. A corrente máxima de alimentação do filamento é de 50 A com 12V de tensão. O feixe de elétrons é então acelerado por uma voltagem de 4 a 10 kV, de forma que a corrente máxima do feixe pode atingir 500mA para uma pressão de  $10^{-7}$  Torr no interior da campânula. O ajuste da tensão e da corrente do feixe que acionam o canhão de elétrons é feito através de um módulo de controle. A posição, amplitude e a frequência de varredura são controladas por um módulo de varredura (lateral e longitudinal).

2) O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica (*DUO 008B da Balzers-Pfeiffer*) e uma bomba turbomolecular (*TMH521 da Pfeiffer Vacuum*), sendo que a última está conectada a um reservatório de nitrogênio líquido. Tal sistema permite trabalhar com pressões no interior da campânula na ordem de  $10^{-7}$  Torr ou melhor.

#### **6.4 Deposição de filmes pela técnica de spin-coating**

Filmes finos foram também obtidos pela técnica “*spin-coating*” (considerada de baixo custo) utilizando as resinas previamente preparadas pelo processo método Pechini modificado. A técnica de *spin-coating* consiste, basicamente, em depositar uma pequena quantidade de um líquido (resina) com certa viscosidade sobre um substrato, submetendo o sistema a uma rotação controlada sobre um suporte perpendicular ao eixo de rotação. A resina é espalhada sobre a superfície do substrato formando uma película fina e uniforme. A espessura dessa película está diretamente relacionada à viscosidade do líquido e à velocidade de rotação desse sistema.



## 6.5 Análise térmica e termogravimétrica (TG e DSC)

Dentre as várias técnicas de análise térmica existentes, a calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) são as mais empregadas no estudo das propriedades térmicas dos mais variados tipos de materiais.

A técnica de DSC é uma técnica que registra o fluxo de energia necessário para estabelecer uma diferença de temperatura igual a zero entre uma amostra a ser analisada e um material de referência. O material de referência pode ser um material inerte para o intervalo de temperatura de análise ou um porta-amostra vazio. As medidas são realizadas em função do tempo ou da temperatura quando a amostra e o material de referência são submetidos a regimes idênticos de temperatura, utilizando-se uma taxa de aquecimento ou resfriamento controlada. A curva representa o fluxo de calor  $dH/dt$  (quantidade de calor aplicada por unidade de tempo). Já a técnica de DTA registra a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre o material analisado e o material de referência. Ambas as técnicas fornecem informações comparáveis nos seguintes processos: mudança de fase; mudança de estrutura cristalina; fusão, evaporação, sublimação e vaporização; reações de desidratação; reações de decomposição e dissociação; reações de oxidação e redução e outras reações químicas.

A análise conhecida como termogravimétrica (TG), refere-se à determinação da variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou do tempo. Uma curva de TG fornece informação a respeito da estabilidade térmica da composição inicial da amostra, dos compostos intermediários que podem ser formados e da composição do resíduo, se houver.

Análise termogravimétrica e medidas de DSC foram realizadas nos pós tratados a 400°C (700°C para amostras com GeO<sub>2</sub>) utilizando-se o equipamento Netzsch Cell-STA409, o qual permitiu obter curvas a partir da temperatura ambiente até 1100 °C. As amostras foram colocadas em cadinhos de  $\alpha$ -alumina e aquecidas à taxa de 10°Cmin<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético. Em todas as medidas, a mesma quantidade de amostra foi considerada.

## 6.6 Difração de raios-X pelo método do pó (DRX)

Com o intuito de avaliar a cristalinidade e reconhecer as fases cristalinas dos pós, utilizou-se a técnica de DRX em um difratômetro Rigaku Rotaflex modelo RU 200 B. O equipamento operou em 5000 W, 50 kV, 100 mA. Este equipamento possui um tubo com filamento de tungstênio, um ânodo rotatório posicionado no cobre (emitindo a linha  $K_{\alpha}$  de 1,54 Å), um monocromador (dois cristais de silício orientados na direção [001]) e um detector, que gira de 5° a 120°, em passos de 0,02° com velocidade de 2°/minuto, considerando a geometria  $\theta$ -2 $\theta$ . As fases foram indexadas através das fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

## 6.7 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

É uma das poucas técnicas que fornece informação a respeito de ligações químicas em um material, pois sempre que átomos ligantes vibram, absorvem energia no infravermelho (IR). O objetivo principal deste tipo de experimento é determinar mudanças na intensidade de um feixe de radiação infravermelha (4000 – 200  $\text{cm}^{-1}$ ) após a interação com a amostra.

Os espectros IR foram obtidos utilizando um sistema FT-IR da *Smiths Detection* no modo de reflexão interna (ATR) que permite obter espectros na faixa de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 10  $\text{cm}^{-1}$  e não exige nenhuma preparação prévia das amostras.

## 6.8 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

Esta técnica, associada às outras técnicas de caracterização estrutural, permitiu uma avaliação do grau de ordem e desordem das amostras e, conseqüentemente as propriedades fotoluminescentes dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  nas amostras estudadas. Utilizou-se um laser de diodo para

excitação com  $\lambda_{\text{exc}} = 980$  nm. Para  $\lambda_{\text{exc}} = 350$  nm, foi utilizado um laser multilinhas de  $\text{Kr}^+$  disponível em nossos laboratórios.

Os espectros de emissão dos pós e filmes foram coletados por uma montagem usual de luminescência, a qual consiste de um monocromador, uma fotomultiplicadora para região visível (e um detector de Ge foi utilizado para obtenção de espectros na região do infravermelho) e um lock-in, conectados a um microcomputador através de uma interface serial operando com um programa de aquisição que controla o monocromador e o lock-in. Tomamos o cuidado de realizar as medidas utilizando-se sempre a mesma configuração e mesma potência do laser de excitação, com o intuito de fazer uma comparação quantitativa dos espectros em relação à largura da banda e a intensidade da FL das diferentes amostras.

O tempo de vida ( $\tau_{13/2}$ ) do nível  $^4\text{I}_{13/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  foi medido utilizando-se o detector de germânio e um osciloscópio digital. Nestas medidas consideramos apenas excitação a 980 nm de um laser de diodo cujo feixe foi modulado por um *chopper*. O valor de  $\tau_{13/2}$  foi determinado através do ajuste da curva de decaimento por uma função exponencial.

Medidas de luminescência com  $\lambda_{\text{exc}} = 380$  nm foram feitas em um fluorímetro (HORIBA JOBIN – YVON Fluorolog), com lâmpada de xenônio de 450 W e fotomultiplicadora para detecção no visível.

## 6.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Essa técnica permite caracterizar a superfície dos materiais, sua topografia, homogeneidade e dispersão das partículas. O microscópio eletrônico emite um feixe de elétrons que varre a superfície do material analisado. Parte desses elétrons é espalhada por choques elásticos (elétrons retro-espalhados) ou inelásticos (com a consequente emissão de elétrons secundários). Os elétrons espalhados são captados por detectores que associam a energia dos elétrons com os átomos da superfície da amostra, de modo que é possível obter imagens com alta ampliação e resolução.

### 6.9.1 Espectroscopia de dispersão de Raio-X (EDX)

Quando os átomos de um material são bombardeados por uma radiação de alta energia eles sofrem ionização e emitem raios-X característicos. A técnica de EDX é justamente baseada na coleta e dispersão da energia dos raios-X característicos emitidos pelos átomos do material quando bombardeados por um feixe de elétrons com alta energia (~20 keV). O espectrômetro de EDX geralmente é acoplado abaixo do canhão de elétrons do MEV. Os raios-X emitidos entram num detector de Si(Li) e são convertidos em sinais que podem ser processados com um histograma de energia de raios-X. Um espectro de raios-X apresenta uma série de picos que é característica do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. As linhas conhecidas como  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$  e  $L_{\beta}$  correspondem às emissões de raio-X mais intensas em decorrência das transições eletrônicas nas camadas K e L.

Para a caracterização morfológica dos pós foi usado um FEG-MEV Jeol JSM-7500F no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica & Cerâmicas da Unesp- Campus Araraquara. Para a caracterização morfológica e composicional dos filmes foi usado um MEV-FEG Inspect F-50 (FEI) equipado com detector de elétrons secundários (Everhart-Thornley), detector de elétrons retroespalhados e dispositivo para medidas de EDX. Tal equipamento faz parte do laboratório de microscopia eletrônica do Centro de Tecnologia de Materiais Híbridos (CTMH) no campus 2 da USP/São Carlos.

### 6.10 Espectroscopia de absorção óptica no UV-VIS

A absorção óptica é fenômeno em que parte da luz que atravessa um material de determinada espessura é absorvida, diminuindo a intensidade do feixe transmitido. Os resultados fornecidos por esta técnica podem ser apresentados na forma gráfica de absorção ou transmitância ( $I / I_0$ ), onde  $I_0$  é a intensidade da luz inicial incidente sobre a amostra e  $I$  é a intensidade transmitida.

Os espectros dos filmes foram medidos num espectrofotômetro UV-1800 da Shimadzu, em colaboração com o Laboratório de Óptica Não-linear do Grupo de Fotônica – IFSC. Tal equipamento permite obter espectros na faixa de 200 a 1100 nm.

## 7 PÓS E RESINAS POLIMÉRICAS DO SISTEMA $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$

### 7.1 Composições consideradas

Resinas e pós foram sintetizados com a seguinte composição:  $(100-x) Y_3Al_5O_{12} - (x) SiO_2$ , com uma concentração molar fixa de  $Er_2O_3$  igual a 1%. A concentração de sílica ( $x$ , também em % molar) variou sistematicamente de 0 a 70 e a razão molar  $Y_2O_3/Al_2O_3$  foi mantida constante e igual a 3:5. Esta razão molar é a que possui menor energia de ativação na obtenção da fase cristalina YAG (100). As composições nominais das amostras estão listadas na Tabela 2. Nesta tabela, para facilitar o reconhecimento da composição dos pós, a seguinte notação foi usada: a letra E (ou A) refere-se ao uso de etanol (ou água) como solvente na preparação das resinas e o número entre parênteses que segue a letra E (ou A) indica a porcentagem molar aproximada de  $SiO_2$  (representada também por  $x$ ). Há uma pequena variação no valor de  $x$  em relação a real quantidade de  $SiO_2$  quando se consideram os cálculos estequiométricos. No entanto, para facilitar as discussões vamos associar a concentração de sílica com os valores de  $x$ .

Tabela 2 - Composição nominal (% molar) das resinas e pós preparados via Método Pechini modificado. A letra E (ou A) refere-se ao uso de etanol (ou água) como solvente e o número entre parênteses indica a % molar aproximada de  $SiO_2$

Etanol	Água	% $Y_2O_3$	% $Al_2O_3$	% $SiO_2$	% $Er_2O_3$
E(0)	A(0)	37.125	61.875	0	1
E(10)	A(10)	32.76	54.61	11.65	0.98
E(20)	A(20)	28.57	47.61	22.85	0.96
E(30)	A(30)	24.53	40.88	33.64	0.94
E(50)	A(50)	16.89	28.15	54.05	0.91
E(60)	A(60)	13.27	22.12	63.71	0.89
E(70)	A(70)	9.78	16.30	73.04	0.88

## 7.2 Preparação das resinas e pós: Método Pechini modificado

Os pós foram sintetizados através do método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, baseado na complexação de cátions metálicos por um ácido carboxílico (ácido cítrico) seguido por um processo de polimerização usando um poliálcool (etilenoglicol – EG) para formar uma estrutura polimérica. De acordo com a estequiometria do YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ , Tabela 1), quantidades adequadas de nitratos de  $Y^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $Er^{3+}$  ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , Aldrich 99.9% -  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , Aldrich 98% -  $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , Aldrich 99.9%) foram dissolvidas em solução alcoólica (ou aquosa) de ácido cítrico anidro ( $C_6H_8O_7$ , Qhemis 99%). Foi usada a proporção em massa de ácido cítrico / metal igual a 3:1. TEOS [*tetraetil-ortossilicato*,  $Si(OC_2H_5)_4$ , Aldrich 98%] foi usado como precursor do alcóxido de silício, característico de um processo sol-gel. Por este motivo classificamos o método de síntese utilizado como um método Pechini modificado, por adicionar uma etapa de processo sol-gel ao processo Pechini tradicional. Separadamente, TEOS foi misturado à água deionizada (razão molar de TEOS /  $H_2O$  = 1:2) e, somente após a sua pré-hidrólise, foi adicionado à solução de citratos metálicos (alcoólica ou aquosa). EG foi adicionado considerando a razão em massa de ácido cítrico / EG igual a 3:2. Esta solução foi mantida em agitação constante à temperatura ambiente para garantir grau suficiente de hidrólise e policondensação do TEOS. Após esse processo, a solução foi mantida em repouso por um dia e então, colocada novamente em agitação, só que dessa vez aquecida a 80 – 90°C a fim de promover a reação de poliesterificação e evaporação do excesso de solvente. A resina resultante foi calcinada a 150°C/12h, 400°C/6h e então a 700°C/12h, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O pó resultante foi dividido em porções, as quais foram tratadas termicamente a 900 e 1000°C em forno convencional. Uma representação esquemática do processo de síntese pode ser vista na Figura 15.

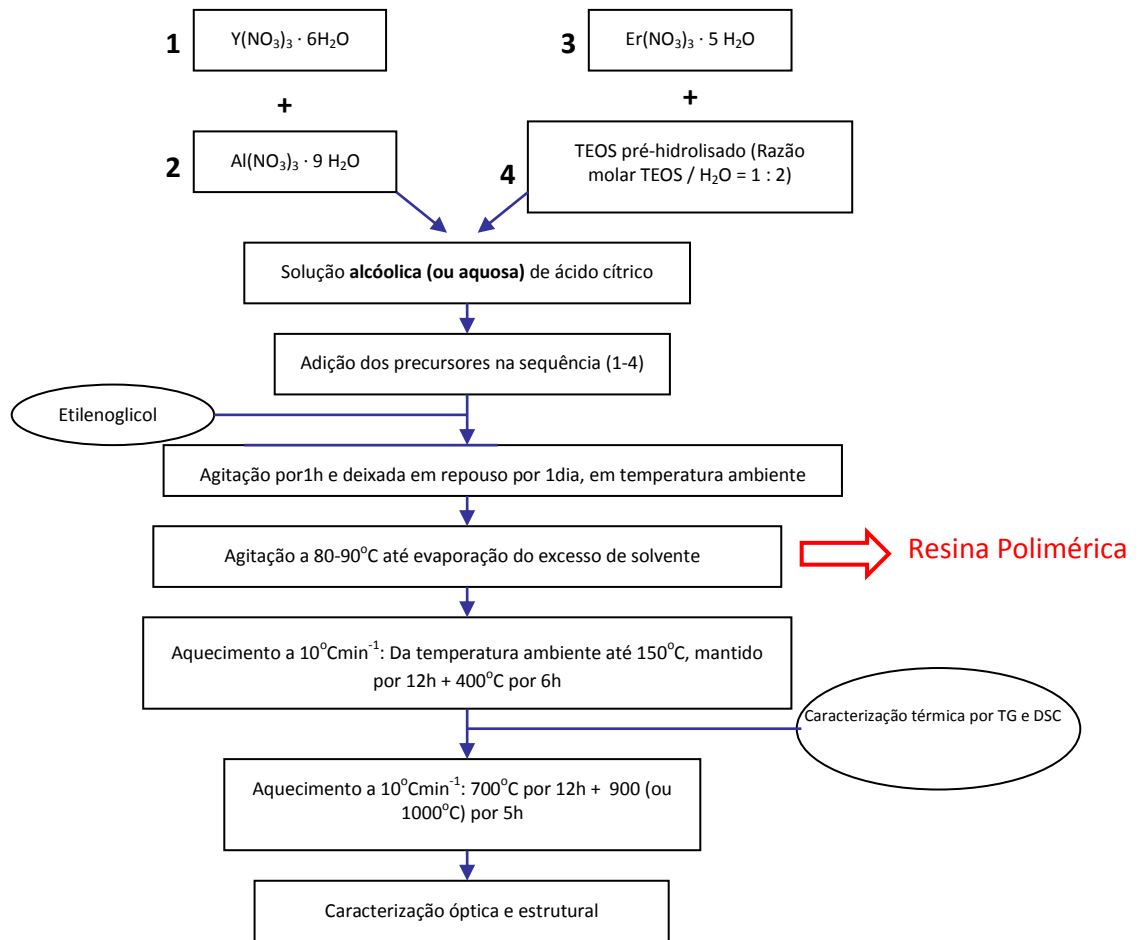


Figura 15 - Fluxograma representativo do processo de síntese dos pós via método Pechini modificado. Os números 1-4 indicam a sequência de adição dos precursores

### 7.3 Caracterização morfológica dos pós

Um enorme interesse em materiais nanoestruturados para aplicações em fotônica tem emergido no novo milênio. Uma classe desses materiais é representada pelas nanopartículas dopadas com terras raras para aplicações em amplificadores, lasers e dispositivos optoeletrônicos (37). Quando nanocristais são ativados com íons de  $\text{Er}^{3+}$ , novas propriedades são esperadas (88), como:

- Baixa energia de fônons do meio cristalino dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , característica que pode reduzir a perda por decaimento não-radiativo assistido por fônons;
- Aumento da secção eficaz de absorção/emissão da transição óptica dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , o qual pode aumentar a intensidade de fotoluminescência;

- Diminuição da probabilidade de formação de “clusters” dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , já que estes ficam limitados a uma simetria típica de materiais nanocristalinos. Para aplicações em filmes finos, o tamanho dos nanocristais deve ser limitado para que a perda por espalhamento da luz pelas partículas seja minimizada.

Iremos apresentar amostras onde os íons de  $\text{Er}^{3+}$  estão embebidos em nanocristais de óxidos co-dopantes, os quais estão dispersos em  $\text{SiO}_2$ . Este método permite aumentar o campo cristalino em torno dos íons terras raras e aumentar a solubilidade destes íons, como veremos mais adiante.

Para confirmar a nanoestrutura dos pós estudados, a Figura 16 mostra as micrografias obtidas por MEV-FEG dos pós E(30) e E(50) após tratamento térmico a 700 e 1000°C. As micrografias revelam nanocristalitos fortemente aglomerados, característica típica do método Pechini. Para os pós tratados a 700 °C, as micrografias [Figura 16(a) e (b)] mostram partículas agregadas com tamanho médio da ordem de 30 nm. A agregação aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como resultado da intensa combustão de orgânicos usados na síntese da resina. É interessante notar na Figura 16(d) a estrutura porosa do pó E(50) tratado a 1000°C. Essa porosidade é resultado da remoção do álcool e água resultantes do processo de hidrólise e policondensação do TEOS.

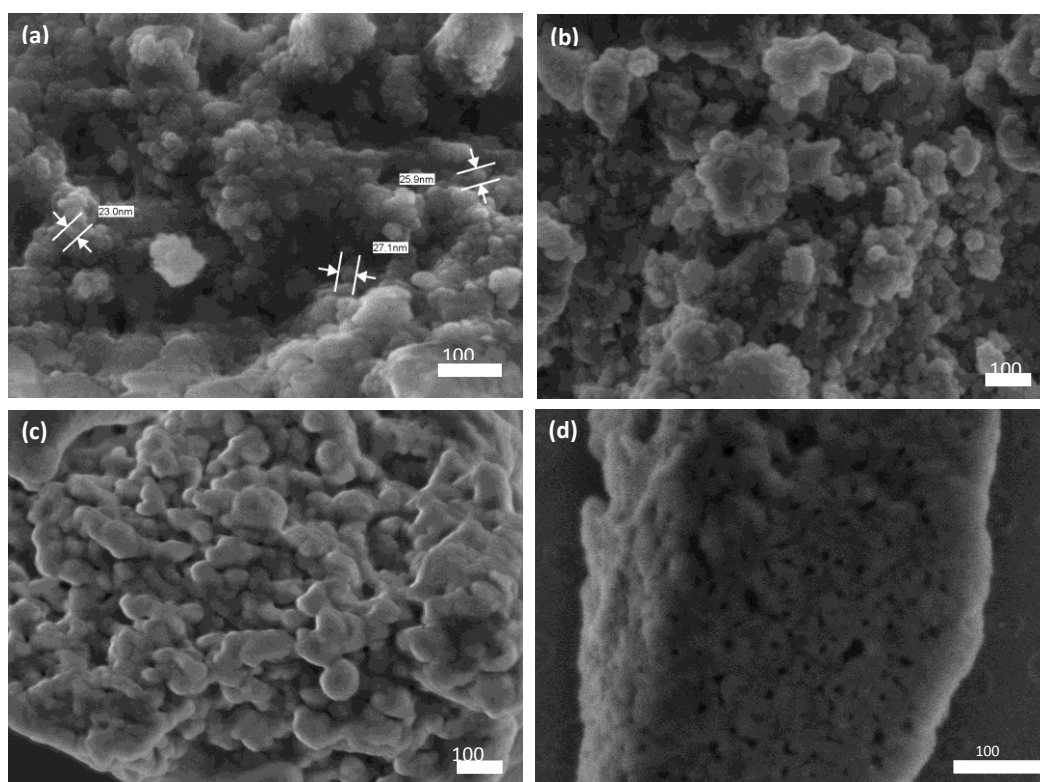


Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos pós (a) E(30) e (b) E(50) tratados termicamente a 700°C, (c) E(30) e (d) E(50) tratados a 1000°C



#### 7.4 Caracterização das propriedades térmicas por TG e DSC

Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG) são ferramentas úteis para a análise da estabilidade térmica das amostras e também permitem avaliar a cinética do processo de cristalização em função da temperatura de tratamento térmico.

Na combinação das curvas de TG e DSC de amostras sintetizadas pelo método Pechini, existem processos exotérmicos e/ou endotérmicos, acompanhados ou não por perdas de massa, em faixas de temperatura características, como (95):

- 40 a 150°C: ocorrência de reação endotérmica acompanhada por perda de massa devido à eliminação de água (desidratação);
- 170 a 280°C: ocorrência de reações endotérmicas acompanhadas por perda de massa devido à evaporação de solvente residual (etanol como solvente ou álcool formado durante o processo de policondensação) e água estrutural;
- 350-440°C: reações exotérmicas com perda de massa associadas ao processo de pirólise (queima dos citratos) e decomposição do etilenoglicol;
- Acima de 440°C: baixas perdas de massa podem estar associadas à queima de compostos orgânicos estruturais (compostos orgânicos presos à estrutura). Picos exotérmicos sem perda de massa podem estar associados ao processo de cristalização.

Os processos listados acima são facilmente visualizados quando as medidas são realizadas em amostras na forma de gel, já que a resina polimérica resultante do método Pechini apresenta grande quantidade de material orgânico na estrutura. No entanto, as curvas de TG e DSC mostradas a seguir foram realizadas em amostras tratadas a 150°C/12h + 400°C/6h, ou seja, grande parte do material orgânico foi eliminada durante o tratamento térmico. Por este motivo, as bandas associadas aos processos endotérmicos (eliminação de água e solventes residuais) não foram verificadas.

Para cada solvente usado na preparação das resinas (água e etanol), vamos avaliar a influência da concentração de sílica ( $x$ ) na estabilidade térmica e na cinética da cristalização das diferentes amostras. Para poder associar as perdas de massa à ocorrência de processos exo e/ou endotérmicos, as curvas de TG e DSC foram colocadas na mesma figura. Devido à

variedade de valores de  $x$  ( $x = 0, 10, 20, 30, 50, 60$  e  $70$ ), para facilitar a visualização, as curvas foram distribuídas em duas figuras.

Considerando etanol como solvente, os resultados podem ser vistos na Figura 17, onde em (a) estão as curvas DSC e em (b) as curvas TG para amostras com baixa concentração de sílica ( $x = 0-30$ ).

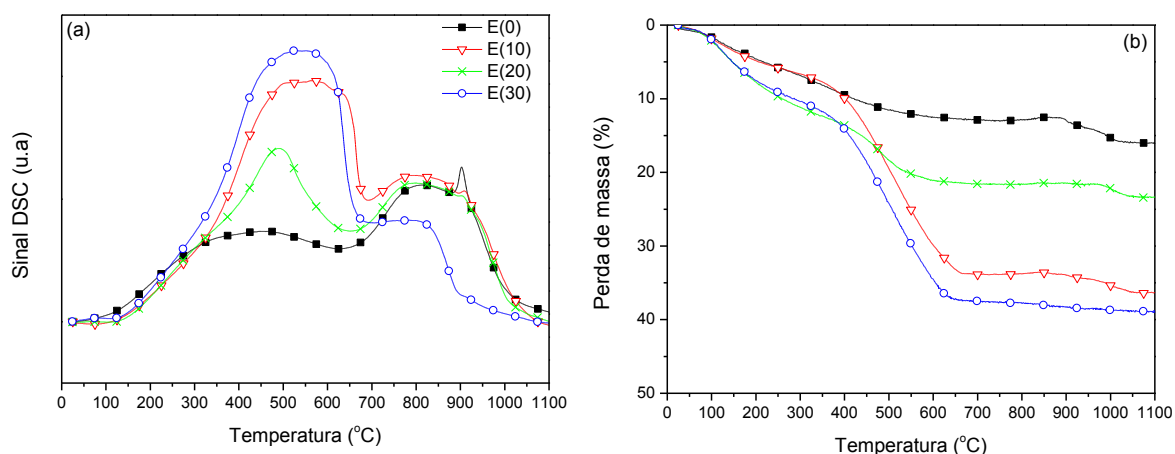


Figura 17 - Curvas de (a) DSC e (b) TG para pós pré-tratados a 400°C usando etanol como solvente para baixas concentrações de sílica ( $x = 0-30$ )

A partir da análise da Figura 17, algumas considerações podem ser feitas:

- Para todas as amostras consideradas, há uma perda significativa e gradual de massa até atingir um valor de temperatura que pode variar entre 635 a 670°C, podendo chegar até 760°C para E(60). Essa perda de massa, cujo valor muda de uma amostra para outra, é acompanhada por uma larga banda exotérmica, que pode estar associada à combinação de processos de pirólise dos materiais orgânicos ainda presentes nas amostras, mesmo com o pré-tratamento a 400°C. Essa larga banda exotérmica, que pode se estender de 350 – 600°C, também pode estar associada a um processo de relaxação estrutural da matriz em sistemas onde as reações de hidrólise e condensação do TEOS ocorre em um meio ácido com baixa razão molar entre H<sub>2</sub>O/ETANOL (101), como é o caso das amostras sintetizadas usando-se etanol como solvente;
- Em torno de 800°C, é possível observar nas curvas de DSC uma variação da linha de base acompanhada por uma larga banda exotérmica, que pode estar associada a mecanismos de nucleação e separação de fases polimórficas característicos do sistema Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (102), já que nenhuma variação de massa é verificada. Resultados de DRX (Seção 7.5) comprovaram

essa suposição. Para E(0), essa banda é acompanhada por um pico exotérmico bem definido em torno de 900°C, que de acordo com os resultados de DRX (Seção 7.5, Tabela 4), está associado à formação da fase YAG. Este pico também pode ser visto com menor definição e intensidade em E(10), e é acompanhado por uma perda de 3% de massa, que pode estar associado à eliminação de grupo hidroxilas ligados à estrutura. É bem conhecido na literatura que o processo sol-gel favorece a formação de hidroxilas residuais ligadas a cátions da estrutura ou ligadas a superfícies de poros na forma de grupos silanol (presentes no TEOS). Normalmente, a eliminação ocorre em torno de 900 – 1000°C. Materiais silicatos às vezes requerem temperaturas em torno de 1100°C (53);

- Em E(30) não é possível verificar picos exotérmicos associados à cristalização. Este resultado pode estar relacionado a uma limitação do equipamento utilizado, o qual não pôde detectar a cristalização em uma quantidade muito pequena de amostra, já que a perda de massa chega a 37%. Resultados de DRX (Seção 7.5, Tabela 4) mostraram que, após tratamento térmico a 900°C, essa amostra é semi-cristalina, com várias fases secundárias do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3$ . É interessante observar nesta amostra que entre 685-811°C não se observa reações químicas ou físicas e não há perda de massa, estando o material majoritariamente amorfo. Essa faixa de temperatura é conveniente para a obtenção de filmes amorfos deste sistema, de forma a obter guias de onda com menores perdas por espalhamento, uma vez que a cristalização leva à formação de grãos e inhomogeneidades no meio condutor de luz.

Ainda considerando etanol como solvente, a Figura 18 mostra (a) os resultados de DSC e (b) de TG para amostras com alta concentração de sílica ( $x = 50-70$ ).

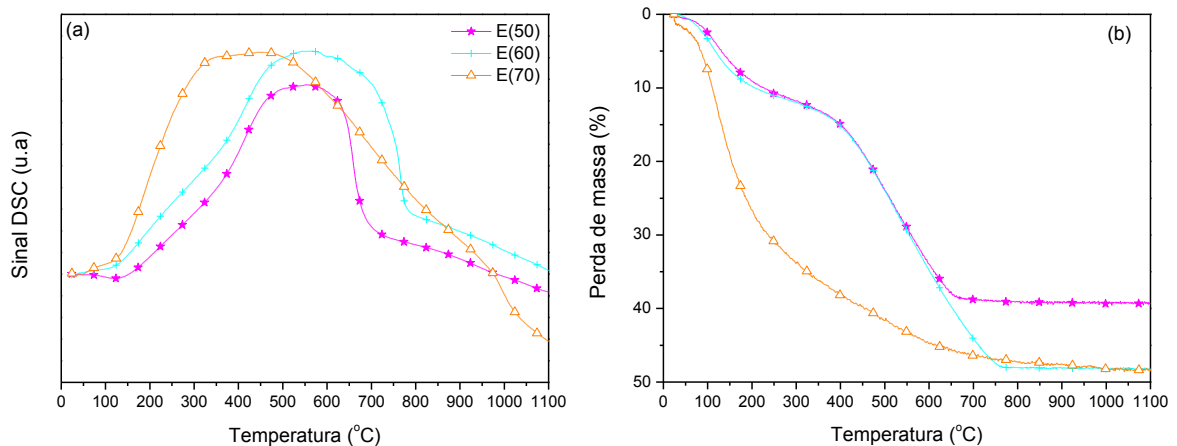


Figura 18 - Curvas de (a) DSC e (b) TG para pós pré-tratados a 400°C usando etanol como solvente para altas concentrações de sílica ( $x = 50-70$ )

A partir da análise da Figura 18, vemos que:

- Para maiores concentrações de sílica, a larga banda associada à ocorrência de eventos exotérmicos acompanhados por perda de massa, característicos do processo Pechini, agora se estende para temperaturas mais elevadas (acima de 700°C). Para concentrações mais baixas, esses processos finalizam em temperaturas por volta de 650°C (como mostra a Tabela 3). Este resultado pode estar associado à maior concentração de orgânicos e maior porosidade resultante da hidrólise e policondensação de maior quantidade de TEOS (perda de massa aumenta com a concentração de SiO<sub>2</sub>). Podemos concluir que a densificação do material exige tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas, fator que será muito importante na obtenção de filmes finos deste sistema (Tabela 3);
- Não são observados picos exotérmicos associados ao processo de cristalização, resultado que confirma com a análise de DRX (Seção 7.5, Tabela 4), a qual revela que tais amostras permanecem amorfas após tratamento a 900 e 1000°C. É importante citar aqui, que a amostra E(50) fundiu após tratamento térmico a 1000°C/5h em forno convencional.

Para água como solvente, os resultados podem ser vistos na Figura 19, onde (a) e (b) mostram as curvas DSC e TG, respectivamente, para baixas concentrações de sílica ( $x = 0-30$ ) enquanto que o par (c) e (d) mostram os resultados para ( $x = 50-70$ ).

Com base no mesmo tipo de análise realizada para amostras sintetizadas com etanol, os resultados da Figura 19, para amostras sintetizadas com água, nos permite concluir que:

- Tanto para água, quanto pra etanol, os processos exotérmicos associados à pirólise dos materiais orgânicos ainda presentes nas amostras (mesmo com o pré-tratamento a 400°C) são finalizados por volta de 700°C, com exceção dos casos com alta concentração de SiO<sub>2</sub> ( $x = 60$  e 70), onde a densificação do material ocorre em temperaturas mais elevadas, por volta de 770°C (Tabela 3). A maior diferença encontrada entre o uso de água e etanol como solvente está na perda de massa decorrente do processo de pirólise. Para  $x \leq 50$ , usando água como solvente, essa perda é de apenas 15%, enquanto que para etanol essa perda gira em torno de 40%. Portanto, podemos concluir que o processo de densificação do material é dependente do tipo de solvente utilizado na síntese;

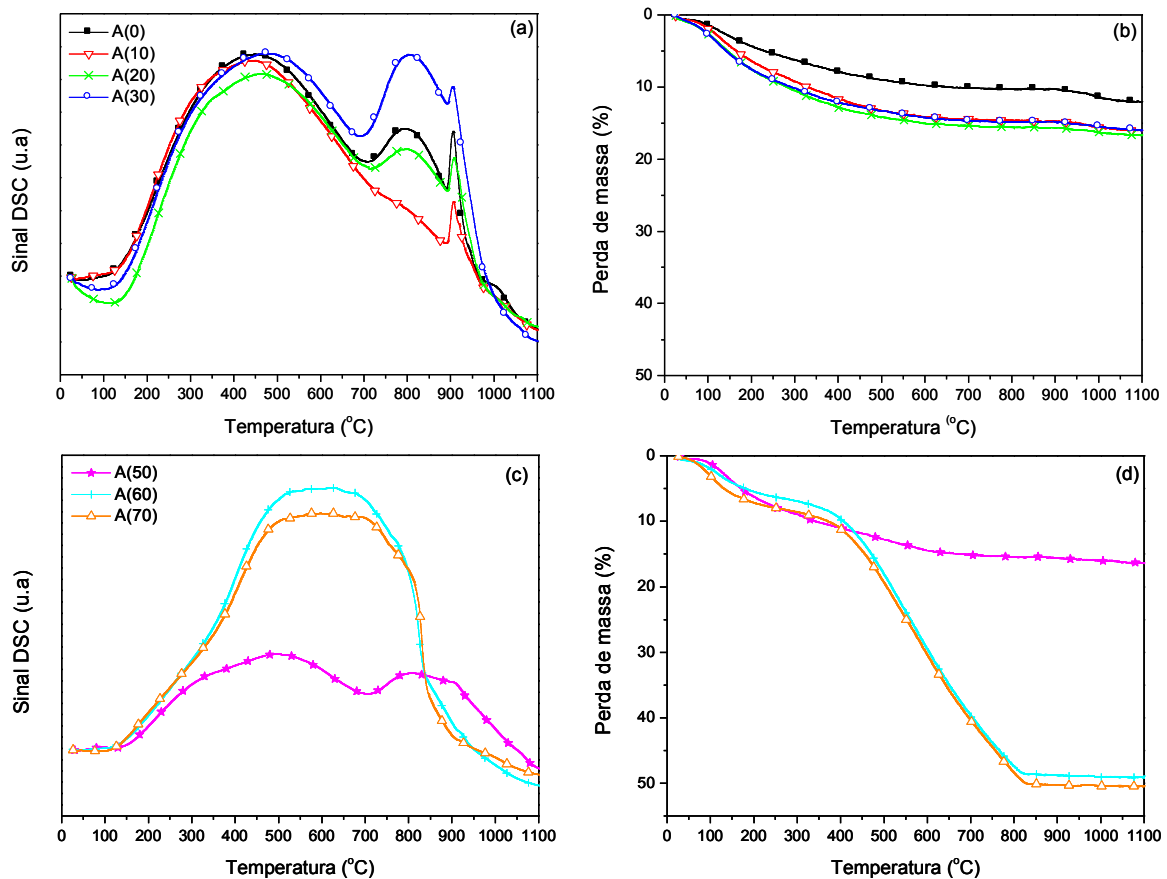


Figura 19 - (a) e (b) representam as curvas DSC e TG, respectivamente, para pós pré-tratados a 400°C com baixas concentrações de sílica ( $x = 0-30$ ), enquanto que (c) e (d) mostram os resultados correspondentes para altas concentrações de sílica ( $x = 50-70$ )

- Em decorrência da menor perda de massa para amostras sintetizadas com água, os processos associados à cristalização (banda exotérmica centrada em 800°C e pico bem definido em 900°C) são mais evidentes e podem ser visualizados para  $x \leq 50$ , enquanto que pra etanol só são verificados para  $x \leq 30$ . Resultados de DRX (Seção 7.5, Tabela 5) revelaram que todas as amostras sintetizadas com água, até mesmo com alta concentração de sílica, são semi-cristalinas, exibindo diferentes fases secundárias do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3$ . Portanto, podemos concluir que o uso de água como solvente favorece o processo de cristalização.

A partir da combinação da técnica de DSC com TG, as principais conclusões a respeito da estabilidade térmica das amostras frente ao tratamento térmico, são:

- Com relação ao papel da concentração de sílica ( $x$ ) – tanto pra água quanto etanol, o aumento de  $x$  eleva a temperatura de tratamento térmico necessária para a completa

densificação do material e também aumenta a porcentagem de perda de massa (provavelmente associada ao aumento da concentração de TEOS). O processo de densificação está associado à eliminação dos materiais orgânicos residuais e da diminuição da porosidade das amostras;

- *Com relação ao tipo de solvente usado na síntese* – o tipo de solvente também é um parâmetro importante no processo de densificação, já que amostras preparadas com etanol exibiram processos exotérmicos com maior perda de massa. Essa conclusão tem embasamento na literatura, onde foi verificado que a hidrólise com alta razão de H<sub>2</sub>O/TEOS leva a filmes mais densos (53). O uso de água como solvente favorece o processo de cristalização, mesmo para altas concentrações de sílica, como foi confirmado pelas medidas de DRX (Seção 7.5, Tabela 5).

No processo de obtenção de filmes destes sistemas, a definição da temperatura de tratamento térmico para a densificação do filme é uma etapa essencial. Portanto, com base nos resultados das análises térmicas, podemos estimar um valor para esta temperatura que seja adequado para a obtenção de filmes com alta densificação, porém amorfos, uma vez que a cristalização leva à formação de grãos e inomogeneidades no meio condutor de luz. Os valores estimados para estas temperaturas, em função do aumento da concentração de SiO<sub>2</sub> e do tipo de solvente utilizado na síntese (água ou etanol), estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de temperatura (estimados pelos resultados de DSC), em função da concentração de SiO<sub>2</sub> e do tipo de solvente utilizado na síntese (água ou etanol), adequados para a obtenção de filmes amorfos do sistema Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

<b>% em mol de SiO<sub>2</sub></b>	<b>Água como solvente(°C)</b>	<b>Etanol como solvente (°C)</b>
0	700	630
10	700	670
20	700	650
30	680	685*
50	700	680
60	830	770
70	830	770

\* Para a amostra E(30) esse valor de temperatura se estende de 685 a 811°C, pois neste intervalo não se observa reações químicas ou físicas e não há perda de massa (como mostra a Figura 17), estando o material majoritariamente amorfo

## 7.5 Caracterização estrutural por DRX

Com o intuito de avaliar a cristalinidade e reconhecer as fases cristalinas de pós do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  dopados com 1% em mol de  $Er_2O_3$ , medidas de DRX foram consideradas. Foi possível avaliar a dependência da evolução estrutural em função de  $x$ ,  $T$  e do tipo de solvente usado na síntese dos pós (água ou etanol).

Os difratogramas da Figura 20 nos permitem avaliar a evolução estrutural, em função de  $x$ , de pós tratados (a) 900 e (b) 1000°C, sintetizados utilizando-se etanol como solvente. Para facilitar a visualização das diferentes fases cristalinas nos difratogramas, os picos correspondentes a cada fase foram indexados por símbolos, listados na Tabela 4.

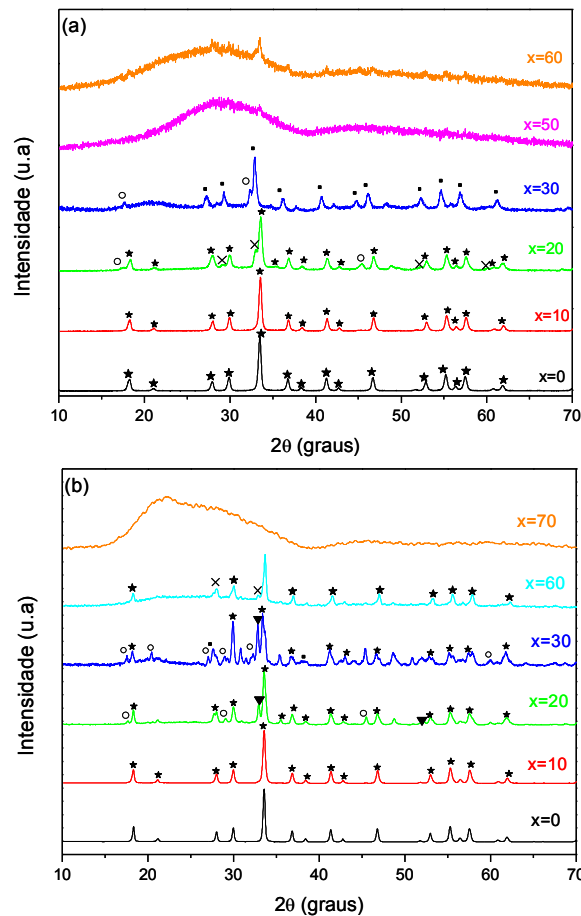


Figura 20 - Difratogramas de DRX, em função de  $x$ , de pós tratados (a) 900 e (b) 1000°C, sintetizados utilizando-se etanol como solvente. Os picos estão indexados por símbolos (para facilitar a visualização) e as fases cristalinas correspondentes estão listadas na Tabela 4

Tabela 4 - Evolução da cristalinidade (parâmetro *A.A*) e reconhecimento das fases cristalinas em função de *x* e *T* para as amostras sintetizadas com etanol como solvente. O parâmetro *A.A* está associado quantitativamente à porção amorfa da amostra

Amostra	900°C	1000°C
E(0)	YAG Totalmente cristalina <i>Área amorfa</i> = 0	YAG Totalmente cristalina <i>Área amorfa</i> = 0
E(10)	YAG Totalmente cristalina <i>Área amorfa</i> = 0	YAG Totalmente cristalina <i>Área amorfa</i> = 0
E(20)	YAG Traços: YAH, SEC <sub>1</sub> <i>Área amorfa</i> = 8400	YAG Traços: YAH, SEC <sub>2</sub> <i>Área amorfa</i> = 5530
E(30)	SEC <sub>3</sub> Traços: YAH, SEC <sub>1</sub> <i>Área amorfa</i> = 5910	YAG Traços: SEC <sub>1</sub> , SEC <sub>2</sub> , SEC <sub>3</sub> <i>Área amorfa</i> = 4900
E(50)	Amorfa <i>Área amorfa</i> = 14110	Amostra fundiu
E(60)	Amorfa <i>Área amorfa</i> = 13460	YAG + amorfo Semi-cristalina <i>Área amorfa</i> = 3050
E(70)	Amorfa <i>Área amorfa</i> = n.m.	Amorfa <i>Área amorfa</i> = 9080

YAG (★) = Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>    YAH (×) = YAlO<sub>3</sub> (Fase hexagonal)    SEC<sub>1</sub> (○) = Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

SEC<sub>2</sub> (▼) = Y<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>17</sub>N    SEC<sub>3</sub> (■) = YAlO<sub>3</sub> (Fase cúbica)    n.m. = não-medido

Na análise Figura 20, dois pontos são levados em consideração: a cristalinidade das amostras e as diferentes fases cristalinas observadas em função do aumento de *x* e *T*.

Cada um dos difratogramas foi deconvoluído em várias curvas gaussianas. A área integrada destas curvas pode ser quantitativamente correlacionada à porção amorfa das amostras e foi adotada como um parâmetro associado à cristalinidade. Um exemplo deste processo de deconvolução pode ser visto na Figura 21, para a amostra E(30) tratada a 900°C. Os valores deste parâmetro (chamado de “*área amorfa – A. A*”), para as amostras consideradas, estão apresentados na Tabela 4.



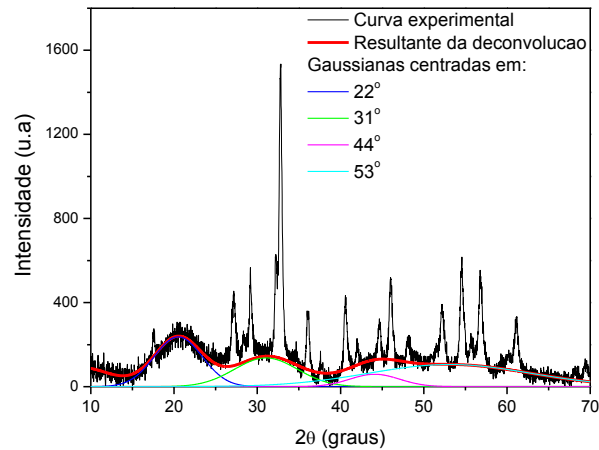


Figura 21 - Deconvolução do difratograma da amostra E(30) tratada a 900°C utilizando-se curvas gaussianas. A área integrada destas curvas (parâmetro chamado de “Área amorfa – A.A”) pode ser quantitativamente correlacionada à porção amorfa da amostra

Para as amostras E( $x = 0 - 70$ ), a associação dos difratogramas da Figura 20 com os dados da Tabela 4, nos permite concluir:

*Papel do aumento de  $x$  e  $T$  na evolução das fases cristalinas:*

- Para  $x \leq 10$ , a amostra exibe uma fase cristalina bem definida, claramente identificada como YAG, para  $T = 900$  e  $1000^\circ\text{C}$ . Quando  $x = 20$ , a fase YAG (ainda majoritária) passa a ser compartilhada por outras fases polimórficas do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , como o YAH. O aumento de  $T$  de  $900$  para  $1000^\circ\text{C}$ , leva ao aparecimento de traços da fase oxinitreto ( $\text{Y}_5\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{17}\text{N}$ ). Aumentando ainda mais a concentração de sílica, quando  $x = 30$ ,  $\text{YAlO}_3$  (com estrutura cúbica) passa a ser a fase majoritária com traços de YAH. Com o aumento da temperatura, o aparecimento da fase YAG (majoritária) e de traços de outras fases é acompanhado pelo desaparecimento da fase YAH. Para  $x \geq 50$ , as amostras são totalmente amorfas a  $900^\circ\text{C}$ . Para estas amostras, o aumento da temperatura provoca a fusão da amostra E(50) e o aparecimento da fase YAG em E(60), enquanto que a amostra E(70) continua amorfa.

*Papel do aumento de  $x$  e  $T$  na cristalinidade:*

- É fácil verificar, com base nos valores do parâmetro A.A, que o aumento de  $T$  aumenta a cristalinidade das amostras. Embora os valores de A.A apresentem algumas variações em função do aumento de  $x$  (devido aos erros associados ao processo de deconvolução dos

difratogramas), é de se esperar que a porção amorfa das amostras aumente com o aumento da concentração de  $\text{SiO}_2$ , que por ser um típico formador vítreo, tem tendência a inibir o processo de cristalização.

A principal mudança estrutural com a adição de sílica é a diminuição da coordenação dos íons de alumínio, de modo que estes íons passam a atuar como formadores de rede e permitem a interconexão de estruturas Al – O e Si – O. O compartilhamento por vértice destas estruturas assegura a liberdade geométrica para obter estruturas aleatórias e dificulta o processo de cristalização.

Agora, vamos considerar os resultados dos pós sintetizados utilizando-se água como solvente. Os difratogramas da Figura 22 nos permite avaliar a evolução estrutural, em função de  $x$ , de pós tratados a  $1000^\circ\text{C}$ . Nesta análise, nos limitamos às amostras A(0), A(30) e A(70). Resultados obtidos pela caracterização óptica destes materiais (Seção 7.7) justificam a escolha de  $x = 0, 30$  e  $70$ , pois, como veremos mais adiante, as amostras E30 e A70 exibem emissões fotoluminescentes com maior intensidade em  $1540\text{ nm}$ . Os resultados encontrados para estes pós tratados a  $900^\circ\text{C}$ , assim como as fases cristalinas correspondentes aos símbolos usados na indexação dos picos, estão listados na Tabela 5.

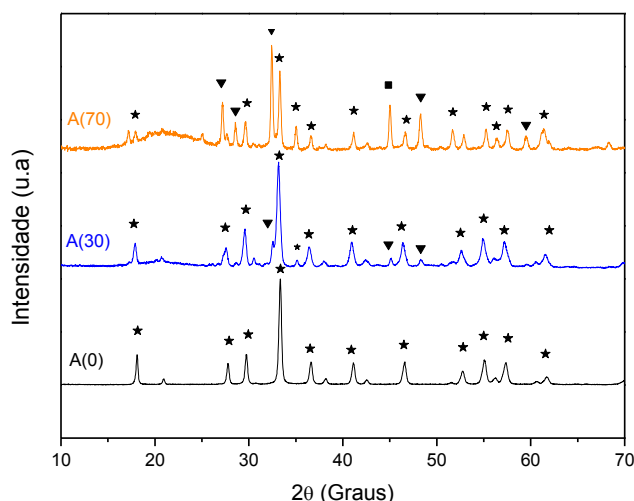


Figura 22 - Difratogramas de DRX para os pós A(0), A(30) e A(70) tratados a  $1000^\circ\text{C}$ . Os picos estão indexados por símbolos (para facilitar a visualização) e as fases cristalinas correspondentes estão listadas na Tabela 5

Tabela 5 - Evolução da cristalinidade (parâmetro A.A) e reconhecimento das fases cristalinas em função de  $x$  e  $T$  para as amostras sintetizadas com água como solvente. O parâmetro A.A está associado quantitativamente à porção amorfa da amostra

Amostra	900°C	1000°C
<b>A(0)</b>	YAG Totalmente cristalina Área amorfa = 0	YAG Totalmente cristalina Área amorfa = 0
<b>A(30)</b>	YAG Área amorfa = 6290	YAG Traço: SEC <sub>2</sub> Área amorfa = 2950
<b>A(70)</b>	YAH Traço: SEC <sub>3</sub> Área amorfa = 6440	YAG Traços: SEC <sub>1</sub> , SEC <sub>2</sub> Área amorfa = 4520

YAG (★) = Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>    YAH (×) = YAlO<sub>3</sub> (Fase hexagonal)    SEC<sub>1</sub> (○) = Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  
 SEC<sub>2</sub> (▼) = Y<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>17</sub>N    SEC<sub>3</sub> (■) = YAlO<sub>3</sub> (Fase cúbica)    n.m. = não-medido

A associação dos difratogramas da Figura 22 com os dados da Tabela 5, nos permite concluir que:

- Para a amostra sem sílica ( $x = 0$ ), o pó exibe uma fase cristalina bem definida, claramente identificada como YAG, para  $T = 900$  e  $1000^\circ\text{C}$ . Quando  $x = 30$ , ainda é verificado YAG como única fase, porém a porção amorfa da amostra aumenta devido à presença da SiO<sub>2</sub>. O aumento de  $T$  de  $900$  para  $1000^\circ\text{C}$ , leva ao aparecimento de traços da fase oxinitreto (Y<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>17</sub>N). Aumentando-se a concentração de sílica para  $x = 70$ , YAH passa a ser a fase majoritária com traços de YAlO<sub>3</sub> (com estrutura cúbica). Com o aumento da temperatura, o aparecimento da fase YAG (majoritária) e de traços de outras fases é acompanhado pelo desaparecimento da fase YAH.

Para completar a caracterização estrutural, vamos considerar o efeito do solvente (água ou etanol) na evolução das fases cristalinas através da análise da Figura 23. Nesta figura, são mostrados os difratogramas de pós sintetizados com (a) etanol e (b) água como solvente, considerando a mesma concentração de SiO<sub>2</sub> ( $x = 30$ ) e  $T$  variando de  $700$  a  $1000^\circ\text{C}$ . A partir desta figura, é possível concluir que:

- Para ambas as amostras E(30) e A(30), o processo de cristalização se inicia a  $800^\circ\text{C}$ . Esse resultado confirma a suposição feita durante a análise térmica por TG e DSC de que a banda larga exotérmica centrada em  $800^\circ\text{C}$  (sem perda de massa) estaria associada a processos de

cristalização. É possível visualizar que a amostra E(30) é semi-cristalina (aparecimento de bandas amorfas) até mesmo com tratamento térmico a 1000°C, ao contrário da A(30), que é totalmente cristalina. Portanto, podemos concluir que o uso de água como solvente favorece o processo de cristalização. Este resultado é ainda mais evidente para  $x \geq 50$ , já que pós sintetizados com água são semi-cristalinos (exibindo várias fases) enquanto que com etanol permanecem amorfos até mesmo com tratamento térmico a 1000°C;

- Para o mesmo valor de  $x$  e  $T$ , as fases cristalinas verificadas não são as mesmas, confirmando que as propriedades estruturais têm forte dependência com o tipo de solvente usado durante a síntese das amostras.

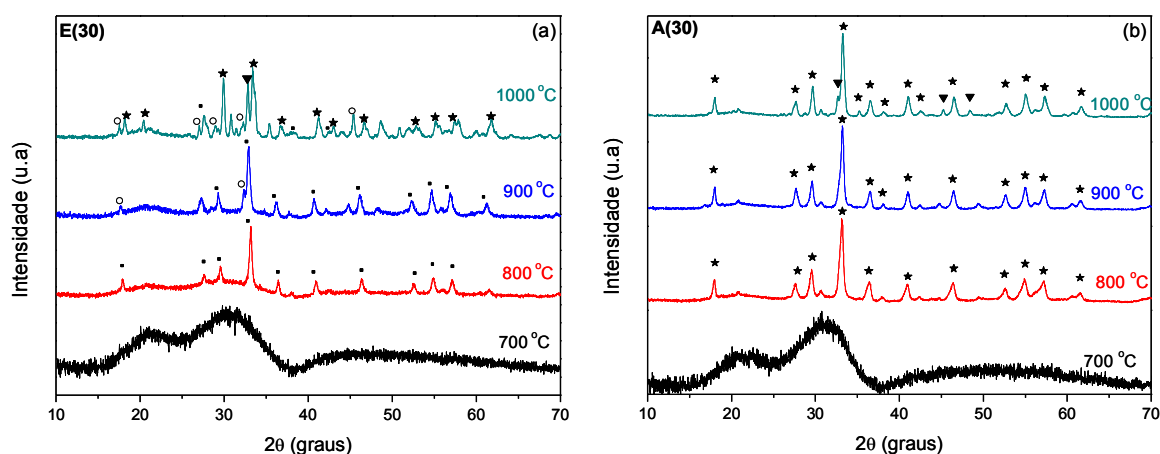


Figura 23 - Difratoogramas de pós sintetizados com (a) etanol e (b) água como solvente, considerando a mesma concentração de  $\text{SiO}_2$  ( $x = 30$ ) e  $T$  variando de 700 a 1000°C

Os resultados anteriores mostraram que a evolução estrutural é fortemente dependente da concentração de  $\text{SiO}_2$ , temperatura e do solvente usado durante a síntese das amostras. A combinação de todos esses parâmetros é responsável pelo aparecimento de várias fases polimórficas do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Fases únicas em aluminatos de ítrio exibem elevada entropia devido às muitas combinações de coordenação do Al e do Y (103). Essas transições de fases polimórficas são induzidas por diferenças de entropia e densidade entre duas fases amorfas com mesma composição. A origem estrutural dessas transições ainda não é completamente compreendida. Alguns pesquisadores têm mostrado que a evolução de fase no sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  é afetada pela presença de impurezas (104). Por exemplo, compostos de carbono induzem vacâncias de oxigênio que aceleram a taxa de transformação de fase, enquanto que radicais de nitratos suprimem o processo de transformação. A transformação de fase via rota YAH – YAG [como verificado nas amostras E(30) e A(70)] é somente observada em síntese por métodos químicos, como o sol-gel. YAH é uma fase extremamente instável e

pode se transformar em YAG em um período muito curto de tempo. As forças motrizes para a nucleação das fases YAG e YAH são comparáveis e uma fase pode se tornar majoritária quando a outra é minimizada.

Os resultados também mostraram, para algumas amostras [E(20) e A(30)], o aparecimento da fase de oxinitretos ( $Y_5Si_4Al_2O_{17}N$ ). Segundo a literatura (105), há uma grande similaridade de propriedades físicas entre oxinitretos de Y – Si – Al – O – N e materiais óxidos do sistema  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ . Fases de oxinitretos podem incorporar grande quantidade de íons de  $Er^{3+}$ , pois a elevada carga negativa dos íons de nitrogênio (-3, em comparação à carga -2 do oxigênio) pode ser balanceada pelo aumento do número de íons modificadores positivos.

Concluindo, segundo a referência (104), as impurezas são “fatores-chave” que dominam a rota da seleção de fase, típicas em métodos químicos de síntese. A tendência em separação de fase também foi verificada no sistema  $Y_2O_3$ - $SiO_2$  (106). Os efeitos da composição e do tratamento térmico na separação de fases podem ser usados para aumentar as propriedades de emissão dos íons de  $Er^{3+}$  incorporados nestas matrizes. Esse é um dos nossos principais objetivos neste trabalho.

## 7.6 Caracterização por espectroscopia vibracional no IR (FT-IR)

Espectros vibracionais no IR fornecem informação sobre a estrutura a curta distância do material estudado e foram medidos com o objetivo de avaliar a energia máxima de fônon -  $W_{max}$  (associada aos modos vibracionais) das diferentes matrizes em que os íons de  $Er^{3+}$  foram incorporados. Para pós do sistema  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ , os espectros foram avaliados em função do aumento da concentração de sílica e do tipo de solvente utilizado na síntese das amostras (água e etanol).

A Figura 24 ilustra os espectros de FT-IR dos pós (considerando  $x = 0, 30$  e  $70$ ) tratados a  $1000^\circ C$  para (a) etanol e (b) água como solvente. Como não há variações muito significativas para pequenas variações de sílica, os espectros para  $x = 10, 20, 50$  e  $60$  não foram apresentados na figura para facilitar a visualização das bandas. Com base nas condições que otimizam a intensidade da emissão luminescente em  $1540$  nm, o espectro do pó E(30)- $900^\circ C$  foi também considerado.

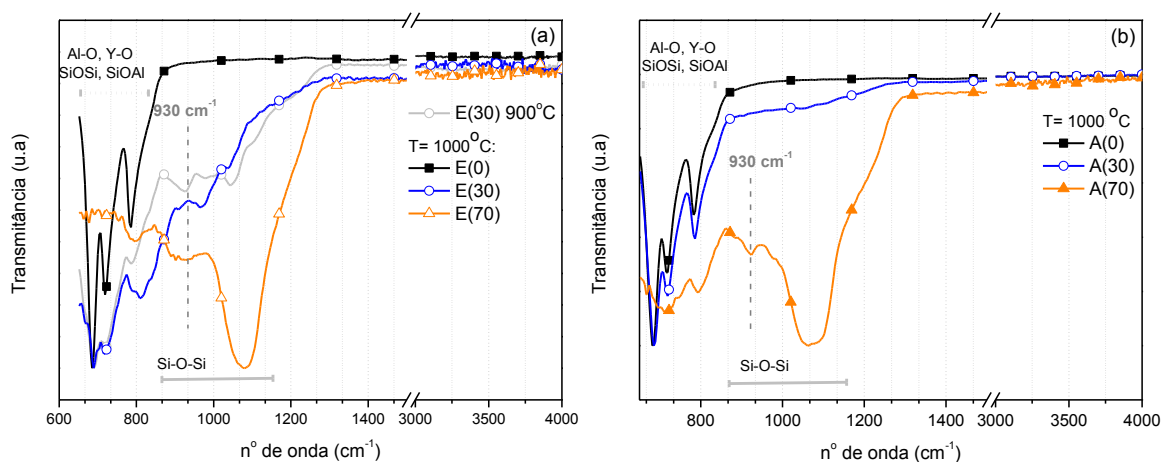


Figura 24 - Espectros de FT-IR dos pós com  $x = 0, 30$  e  $70$  tratados a  $1000^{\circ}\text{C}$  considerando (a) etanol e (b) água como solvente. O espectro de E(30)-  $900^{\circ}\text{C}$  também foi considerado

Com base na literatura e comparando as bandas encontradas em cada um dos espectros da Figura 24, temos:

- **Bandas em  $684, 720$  e  $784\text{ cm}^{-1}$** : são atribuídas a vibrações das ligações de metal – oxigênio (Y – O, Al – O) na estrutura do YAG (107). São mais intensas e bem resolvidas em estruturas dominadas por aluminatos, ou seja, com baixa concentração de  $\text{SiO}_2$ ;
- **Banda mais larga em torno de  $780 - 805\text{ cm}^{-1}$** : verificada em amostras com alta concentração de  $\text{SiO}_2$  ( $x \geq 50$ ). Não é atribuída ao modo de Al – O na estrutura do YAG, mas sim a uma característica típica de sílica amorfa (108);
- **Banda em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$** : Kohli et al. (81) atribuíram esta banda à vibração de oxigênios não-ligantes nos tetraedros  $\text{SiO}_4$ . Esta banda aparece em amostras com altas concentrações de sílica ( $x \geq 50$ ), mas um resultado interessante é que esta banda também é verificada na amostra E(30) tratada a  $900^{\circ}\text{C}$ . Como veremos mais adiante, oxigênios não-ligantes são importantes para satisfazer a coordenação dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  e impedem a formação de *clusters* entre este íons;
- **Banda em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$** : atribuída a vibrações de estiramento anti-simétrico dos oxigênios que ligam duas unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$ . Em estruturas dominadas por silicatos, essa banda é bastante intensa e bem resolvida. A amostra E(30)- $900^{\circ}\text{C}$ , exibe essa banda com baixa intensidade;
- **Banda larga em  $3000-3450\text{ cm}^{-1}$** : atribuída a vibração de estiramento da ligação O – H (95). Grupos hidroxilas são considerados um dos principais responsáveis pela supressão da

emissão fotoluminescente em 1540 nm dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ . Como esta banda não foi verificada em nenhuma das amostras, podemos concluir que o tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  foi eficiente na eliminação de hidroxilas. Tais bandas também não foram observadas para  $T = 900^\circ\text{C}$ .

Além da informação sobre a estrutura a curta distância do material estudado, os espectros de FT-IR puderam ser utilizados para estimar a energia máxima de fônon da matriz, a qual pode ser associada ao modo vibracional de mais alta energia. Os valores encontrados para cada uma das amostras tratadas a  $1000^\circ\text{C}$ , em função da concentração de  $\text{SiO}_2$  e tipo de solvente, podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6 - Energia máxima de fônon em função da concentração de  $\text{SiO}_2$  e do tipo de solvente utilizado na síntese dos pós (água e etanol). Tais valores foram estimados a partir dos espectros de FT-IR para cada uma das amostras tratadas a  $1000^\circ\text{C}$

% em mol de $\text{SiO}_2$	$W_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ – Etanol como	$W_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ – Água como
	solvente	solvente
0	785	785
10	785	785
30	970*	785
50	Amostra fundiu	1070
60	1080	1070
70	1080	1070

\* Para E(30)  $900^\circ\text{C}$ :  $W_{\text{max}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$

É importante lembrar que a energia máxima de fônon está intimamente relacionada à taxa de relaxação multifônon. Quanto maior é o valor de  $W_{\text{max}}$ , maior é a probabilidade de perda não-radiativa de energia por relaxação multifônon. Portanto, trata-se de um parâmetro importante no processo de otimização da emissão fotoluminescente dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  no NIR e, como vimos na Tabela 6, esse valor é dependente da concentração de  $\text{SiO}_2$ , do tipo de solvente e da temperatura de tratamento térmico das amostras.

## 7.7 Caracterização óptica

### 7.7.1 Medidas de FL e tempo de vida: Etanol como solvente

De acordo com a primeira etapa do processo de caracterização óptica, a Figura 25 mostra os espectros de FL correspondentes à transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$  para os pós E(x = 0-70) tratados a (a) 900 e (b) 1000°C, com excitação a 980 nm de um laser de diodo. É importante lembrar que na notação E(x) a letra E indica etanol usado como solvente e x representa a concentração de  $SiO_2$ .

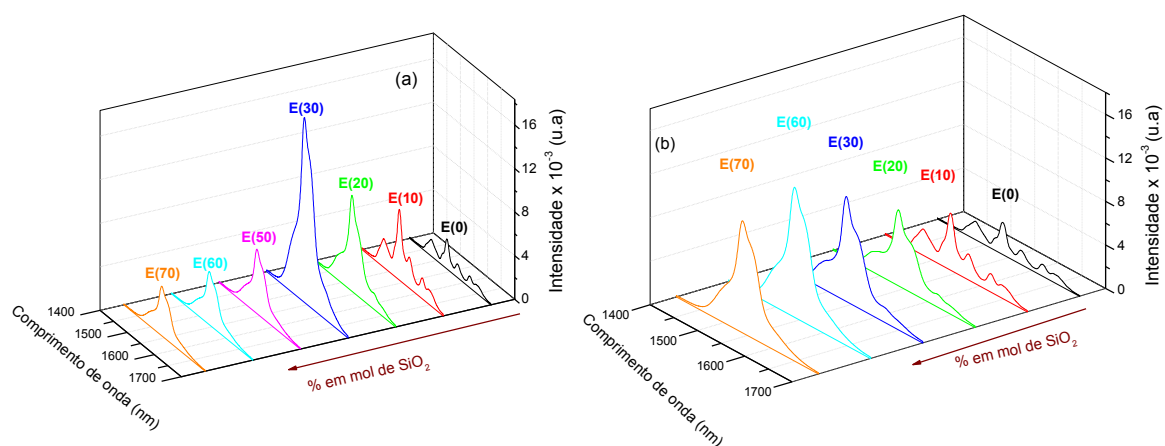


Figura 25 - Espectros de FL da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$  sob excitação a 980 nm para os pós E(x = 0-70) tratados termicamente a (a) 900 e 1000°C. As medidas foram feitas à temperatura ambiente. A seta indica o sentido de aumento da concentração de  $SiO_2$

Na tentativa de encontrar os valores de x e T que otimizam a intensidade e a largura da emissão, os valores de  $I_{max}$  e da FWHM em função de x para T= 900 e 1000°C podem ser melhores visualizados na Figura 26.



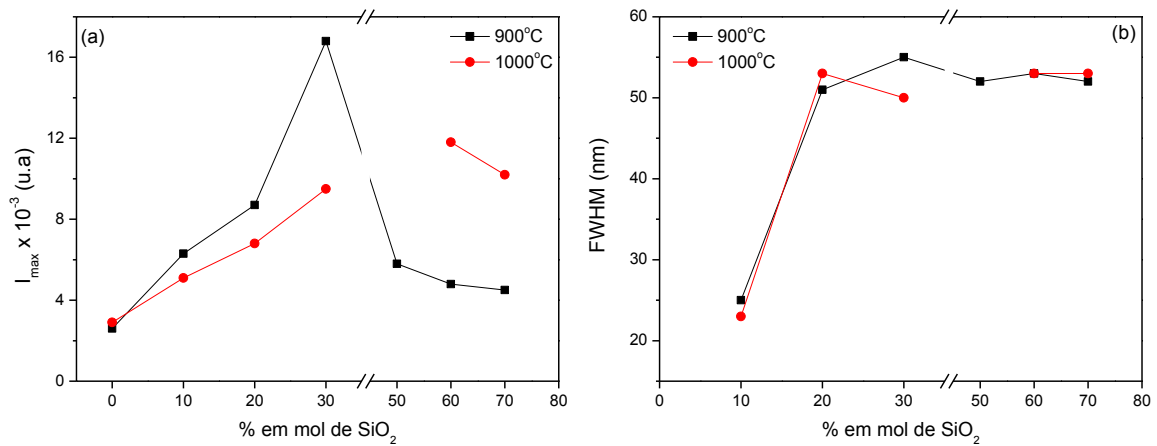


Figura 26 - Valores de (a)  $I_{\max}$  e (b) FWHM em função da concentração de  $\text{SiO}_2$  (x) de pós sintetizados com etanol e tratados a 900 e 1000°C

Os dados da Figura 26 nos mostram que:

- Para  $x \leq 10$ , os espectros exibem níveis Stark bem definidos, de modo que podemos inferir que os íons de  $\text{Er}^{3+}$  ocupam sítios bem definidos;
- Para  $x \leq 20$ , o valor de  $I_{\max}$  aumenta com o aumento de  $x$ , porém essas variações não são tão significativas. Uma pequena diminuição da intensidade é verificada com o aumento da temperatura;
- Para  $x \geq 50$ , as variações de  $I_{\max}$  não são tão significativas com o aumento de  $x$ , mas exibem um aumento significativo com o aumento da temperatura. É importante lembrar que a amostra E(50) tratada a 1000°C fundiu;
- Para  $x = 30$  e  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $I_{\max}$  exibe o seu valor máximo, mas é reduzido com o aumento da temperatura.

Para avaliar as variações nos valores de  $I_{\max}$  em função da concentração de sílica e da temperatura de tratamento térmico, vamos considerar os seguintes mecanismos:

#### - Relaxação multifônon:

Associada à energia máxima de fônon da matriz ( $W_{\max}$ ). Os resultados foram encontrados pela análise dos espectros de FT-IR das amostras e estão listados na Tabela 6.

### - Observação do efeito de UP-conversion:

A Figura 27 mostra a dependência dos espectros de conversão ascendente com o aumento da concentração de SiO<sub>2</sub>, levando em conta a temperatura de tratamento térmico que otimiza a intensidade da emissão em 1540 nm ( $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  para etanol). Os espectros para  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  não apresentam variações significativas, de modo que não foram considerados. Nesta figura, os espectros para  $x \geq 50$  não foram apresentados devido à baixa intensidade do efeito.

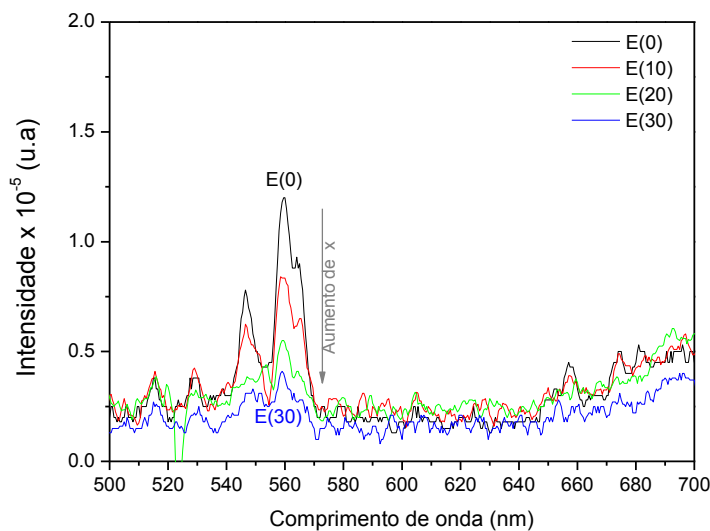


Figura 27 - Dependência dos espectros de conversão ascendente com  $x$  dos pós  $E(x = 0-30)$  tratados a  $900^{\circ}\text{C}$ . Estes espectros foram medidos à temperatura ambiente, com excitação em 980 nm

A Figura 27 mostra que somente a emissão verde é observada, cuja intensidade diminui com o aumento da concentração de sílica. Portanto, podemos concluir que o processo de perda de energia por conversão ascendente só ocorre em amostras com baixa concentração de sílica ( $x \leq 20$ ), ou seja, amostras em que a fase cristalina dominante é o YAG. De acordo com os dados da Tabela 1, o tempo de vida do estado  $I_{13/2}$  ( $\sim 10$  ms) e  $I_{11/2}$  ( $\sim 7$  ms) do YAG são elevados, favorecendo a ocorrência do efeito de conversão ascendente por absorção do estado excitado. Para essas amostras, como apenas a emissão verde é significativa, podemos inferir que a população do nível  ${}^4I_{11/2}$  diminui para que níveis com maiores energias sejam populados e a emissão verde seja verificada. Como consequência, a intensidade da emissão em 1540 nm diminui.

**- Valores obtidos para o tempo de vida ( $\tau$ ):**

O tempo de vida do nível  ${}^4I_{13/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$  é um parâmetro importante para amplificação óptica, pois garante a inversão de população. Corresponde ao tempo característico de decaimento da população deste nível. Vários processos podem ser responsáveis por este decaimento:

- *Emissão espontânea*: processo radiativo que leva à emissão em 1540 nm;
- *Processos não-radiativos*, como a relaxação assistida por fônons, perda de energia para grupo hidroxilas e processos de conversão ascendente de energia (com emissão vermelha). O principal efeito do aumento destes processos é a diminuição do tempo de vida.

Para as amostras consideradas, E(0 -70) tratadas a 900°C, o tempo de vida do nível  ${}^4I_{13/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$  ( $\tau$ ) foi medido e os resultados encontrados podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7 - Tempo de vida do nível  ${}^4I_{13/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$  ( $\tau$ ) para as amostras E(0 -70) tratadas a 900°C. Todas essas amostras são dopadas com 1% em mol de  $Er_2O_3$

Amostra	E(0)	E(10)	E(20)	E(30)	E(50)	E(60)	E(70)
$\tau$ (ms)	5.2	5.3	5.2	5.2	5.1	5.3	5.0

Ao contrário do esperado, nenhuma variação significativa foi observada no valor do tempo de vida do estado  ${}^4I_{13/2}$  ( $\tau \sim 5$  ms). Com este resultado podemos inferir que o aumento da concentração de sílica ( $x$ ):

- não provoca aumento de perda de energia por decaimento não-radiativo em sítios de  $Er^{3+}$  coordenados por hidroxilas, já que os resultados de FT-IR (sub-seção 7.6) revelaram que o tratamento térmico foi eficiente na eliminação destes grupos;
- não gera variações de perda de energia por conversão ascendente (emissão vermelha). Como esta emissão não é verificada, podemos inferir que os processos de interação íon-íon e absorção do estado excitado no nível  ${}^4I_{13/2}$  não estão sendo significativos.

Embora não tenha sido medido experimentalmente, é possível inferir a ocorrência de outros fenômenos radiativos que podem levar à diminuição da população dos níveis envolvidos na transição de interesse, principalmente nas matrizes em que a fase cristalina dominante é o YAG. Tais fenômenos podem diminuir a intensidade da emissão de interesse (1.54  $\mu$ m) sem afetar o valor do tempo de vida do estado  ${}^4I_{13/2}$ . Dentre eles podemos citar:

- *emissão em 2.7  $\mu$ m*: emissão radiativa resultante da transição  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ;

- *emissão em 800 nm*: emissão radiativa resultante da transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . O nível  ${}^4I_{9/2}$  pode ser populado a partir da relaxação multifônon do estado  ${}^4F_{9/2}$ , o qual está envolvido no processo de conversão ascendente com emissão vermelha.

- **Associação entre os mecanismos (radiativos e não-radiativos) e o efeito em  $I_{\max}$ :**

Partimos do princípio básico que a condição fundamental para aumentar o ganho óptico por emissão estimulada da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  é aumentar a população do nível  ${}^4I_{13/2}$  e, assim, garantir a inversão de população com o intuito de maximizar os valores de  $I_{\max}$ . Como descrito na seção 3, vários mecanismos são responsáveis por aumentar ou diminuir a população deste nível. A correlação entre estes mecanismos pode ser melhor observada através da representação esquemática da Figura 28.

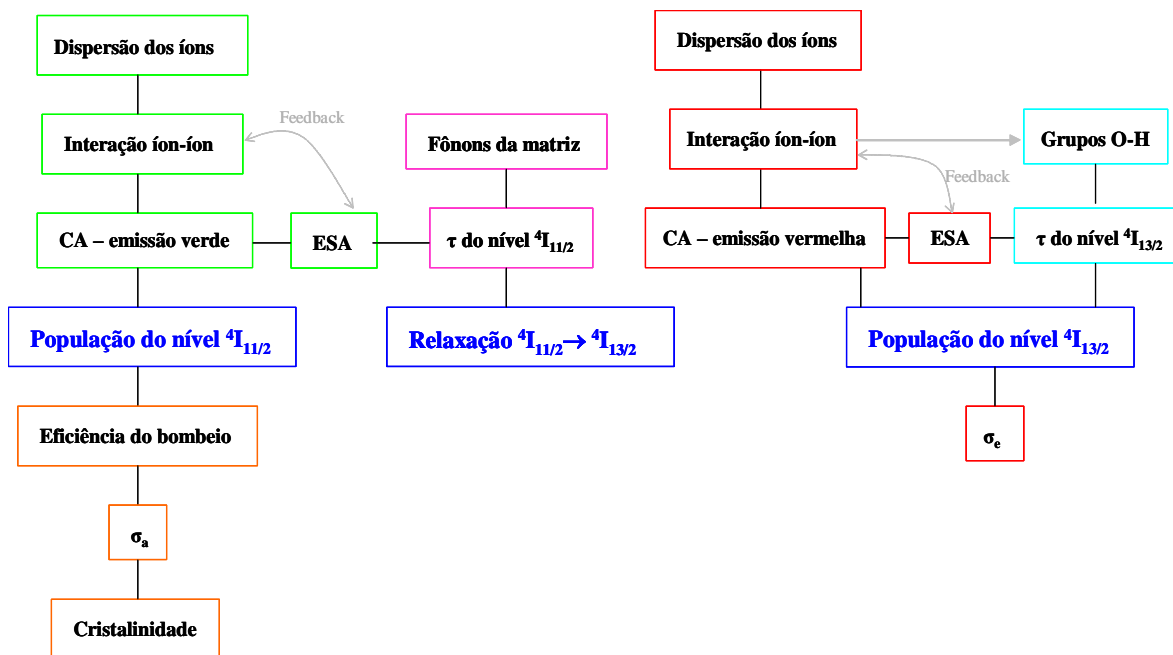


Figura 28 - Representação esquemática dos mecanismos (radiativos e não-radiativos) envolvidos no aumento ou diminuição da população do nível  ${}^4I_{13/2}$ , a qual é parâmetro fundamental para aumentar o ganho óptico por emissão estimulada da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . CA corresponde ao processo de conversão ascendente, ESA à absorção do estado excitado,  $\sigma_a$  à secção eficaz de absorção e  $\sigma_e$  à secção eficaz de emissão estimulada

Para a interpretação do esquema da Figura 28, alguns pontos precisam ser considerados:

1º) *Eficiência do bombeio*: Matrizes com maior  $\sigma_a$  absorvem maior número de fótons, aumentando a eficiência do bombeio em aumentar a população do nível  ${}^4I_{11/2}$ . De acordo com a teoria de Judd-Ofelt (23, 24), o cálculo de  $\sigma_a$  depende dos valores do coeficiente de absorção das amostras, o qual é facilmente obtido no caso de vidros. No entanto, não é isso o que acontece para amostras na forma de pó, já que o coeficiente de absorção não pode ser calculado experimentalmente nestes casos. O mesmo acontece para a  $\sigma_e$ . Como alternativa (apenas qualitativa) vamos considerar a relação entre  $\sigma_a$  e a cristalinidade das amostras: amostras amorfas exibem baixos valores de  $\sigma_a$ , os quais aumentam com a cristalinidade. A relação entre secção eficaz de absorção e emissão é dada pela equação (15), de modo que existe uma dependência com relação à degenerescência dos níveis envolvidos nas transições. Como aspecto apenas qualitativo, vamos considerar que o aumento da secção eficaz de absorção ( $\sigma_a$ ) implica num aumento da secção eficaz de emissão estimulada ( $\sigma_e$ ).

Com base nos resultados de DRX (sub-seção 7.5), o aumento da concentração de  $\text{SiO}_2$  diminui a habilidade das amostras em cristalizar, aumentando a porção amorfa e diminuindo a cristalinidade. Portanto, podemos inferir que amostras com maiores valores de  $x$  exibem menores valores de  $\sigma_a$ , diminuindo a eficiência do bombeio em popular o nível  ${}^4I_{11/2}$ .

2º) *Eficiência da relaxação  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$* : Em matrizes com maior energia de fônon [aquelas com maior contribuição dos modos vibracionais da unidade tetraédrica ( $\text{SiO}_4$ )] a transferência da população da população do nível  ${}^4I_{11/2}$  para o nível  ${}^4I_{13/2}$  é mais rápida e eficiente, já que o processo é favorecido pelo decaimento assistido pelos fônons da rede. Como resultado, o tempo de vida  $\tau_{11/2}$  diminui, diminuindo a probabilidade de ocorrência de perda de energia por ESA e, conseqüentemente, diminuindo a emissão verde por CA. A interação íon-íon também permite diminuir a população do nível  ${}^4I_{11/2}$ , favorecendo a emissão verde por ET, contribuindo também para uma diminuição do  $\tau_{11/2}$ .

Com base nos resultados de FT-IR, as amostras com  $x \leq 20$  exibem menor energia máxima de fônon, diminuindo a eficiência da transferência da população do nível  ${}^4I_{11/2}$  para o nível  ${}^4I_{13/2}$  e favorecendo o efeito de CA (emissão verde). Nas amostras com  $x \geq 30$  [as quais exibem os modos vibracionais da unidade tetraédrica ( $\text{SiO}_4$ )], a emissão verde não é verificada, de modo que podemos concluir que a transferência da população do nível  ${}^4I_{11/2}$  para o nível  ${}^4I_{13/2}$  está sendo efetiva. Esse resultado nos induz a pensar que amostras com

maiores concentrações de sílica deveriam apresentar então maiores valores para  $I_{\max}$ , o que na prática não ocorre. Portanto, deve haver um equilíbrio da combinação (**eficiência da transferência da população do nível  ${}^4I_{11/2}$  para o nível  ${}^4I_{13/2}$  + emissão verde por CA**) com a **eficiência do bombeio** (associada à cristalinidade das amostras). O resultado deste equilíbrio tem uma parcela de contribuição nos valores  $I_{\max}$ . A outra parcela de contribuição é dada pelos mecanismos envolvidos na transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , discutidos a seguir.

4º) *Mecanismos não-radiativos da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$* : são responsáveis pela diminuição da população do nível  ${}^4I_{13/2}$ . É o caso da conversão ascendente com emissão vermelha (tanto por ESA quanto ET) e a perda de energia em íons coordenados por grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ). Ambos efeitos afetam o valor do  $\tau_{13/2}$ . O valor deste parâmetro em diferentes matrizes é um indicativo da contribuição da combinação destes mecanismos na eficiência da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  e, portanto, exibem forte dependência com os valores de  $I_{\max}$ . Não vamos considerar a contribuição da secção eficaz de emissão estimulada ( $\sigma_e$ ), pois inferimos anteriormente que este parâmetro tem relação direta com  $\sigma_a$ . Como não temos resultados experimentais para maiores informações a respeito da dependência deste parâmetro com o aumento da concentração de  $\text{SiO}_2$ , não vamos considerá-lo na nossa análise.

5º) Podemos concluir que a  $I_{\max}$  é resultado da combinação entre duas parcelas de contribuição, sendo:

- *Primeira parcela da contribuição* é dada pelo equilíbrio da combinação (**eficiência da transferência da população do nível  ${}^4I_{11/2}$  para o nível  ${}^4I_{13/2}$  + emissão verde por CA**) com a **eficiência do bombeio** (associada à cristalinidade das amostras);
- *Segunda parcela de contribuição* é dada pela combinação (**perda de energia em íons coordenados por grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) + emissão vermelha por CA**), representada quantitativamente pelo tempo de vida do nível  ${}^4I_{13/2}$ .

Os resultados experimentais revelaram que o  $\tau_{13/2}$  não variou com  $x$  e, de acordo com a discussão anterior, apenas a primeira parcela de contribuição é responsável pelas variações observadas nos valores de  $I_{\max}$ . A partir da correlação entre os resultados obtidos pela caracterização óptica e estrutural, este equilíbrio é verificado na amostra E(30) tratada a  $900^\circ\text{C}$ , a qual exhibe maior emissão no NIR.

Portanto, para ETANOL como solvente, as condições que otimizam a emissão da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  são:  $x = 30$  e  $T = 900^\circ\text{C}$ .

### 7.7.2 Valores de FWHM: Etanol como solvente

Após avaliar as variações nos valores da largura da emissão no NIR em função da concentração de sílica e da temperatura de tratamento térmico [Figura 26(b)], concluímos que:

- Para  $x \leq 10$ , é difícil atribuir um valor para a largura da banda por se tratar de espectros com níveis Stark bem resolvidos, pois de acordo com os resultados de DRX (sub-seção 7.5, Tabela 4), tais amostras exibem uma fase cristalina bem definida, claramente identificada como YAG;
- Para  $x \geq 20$  os valores de FWHM não sofrem variações significativas e giram em torno de 50nm.

É importante lembrar que as variações nos valores de FWHM são associadas ao alargamento não-homogêneo, relacionado às variações locais na vizinhança dos íons ativos. A força do campo cristalino que o íon sente, reflete diretamente nos níveis Stark do estado eletrônico deste íon. Ao contrário dos materiais cristalinos ( $x \leq 10$ ), que definem a posição dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  na matriz (campo cristalino uniforme), materiais amorfos favorecem uma distribuição aleatória destes sítios, favorecendo o alargamento não-homogêneo. A coexistência de uma fase amorfa com várias fases do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  também pode aumentar a variedade dos sítios de  $\text{Er}^{3+}$  e, conseqüentemente, aumentar o alargamento não-homogêneo.

Como discutido anteriormente, a presença de bandas de emissão estreitas e bem definidas (situação válida para  $x \leq 10$ ) revela uma importante redução do alargamento não-homogêneo e indica que os íons de  $\text{Er}^{3+}$  se encontram num ambiente cristalino. A redução do alargamento pode ser mais evidente nos espectros da região visível do que no NIR. Para a emissão em  $1.54 \mu\text{m}$ , tanto o estado  ${}^4I_{13/2}$  quanto o estado  ${}^4I_{15/2}$  apresentam numerosos componentes Stark, de modo que a redução na largura fica limitada. Já a transição  ${}^4S_{3/2} \rightarrow$

$^4I_{15/2}$  (máximo em torno de 540-560 nm), a qual envolve o menor número de multipletos, é a melhor forma de estimar a redução na largura da transição. Além disso, a transição  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (máximo em torno de 520-530 nm) é hipersensível, capaz de detectar mudanças nos sítios dos íons de  $Er^{3+}$ .

A Figura 29 mostra os espectros de emissão na região visível (com ênfase na faixa de 500-600 nm) dos pós E ( $x = 0, 30$  e  $70$ ) tratados a  $900^\circ C$ . Foi considerado  $\lambda_{exc} = 380$  nm, com energia suficiente para popular o nível  $^4G_{11/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$ .

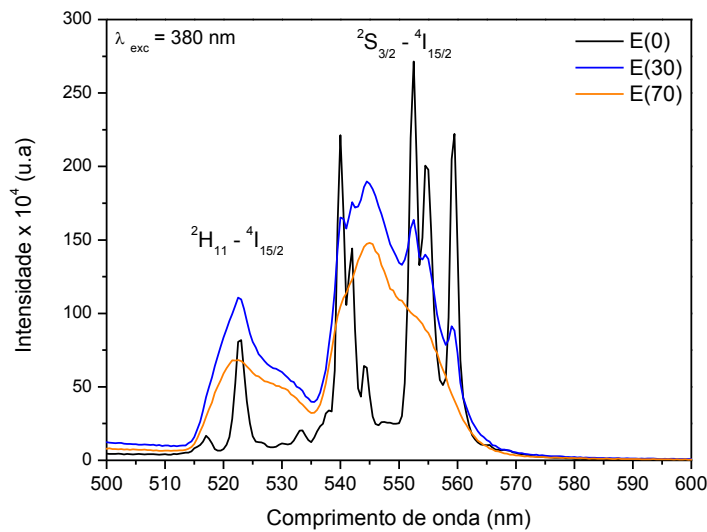


Figura 29 - Espectros de emissão na região visível dos pós E ( $x = 0, 30$  e  $70$ ) tratados a  $900^\circ C$ . Foi considerado  $\lambda_{exc} = 380$  nm, com energia suficiente para popular o nível  $^4G_{11/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$

É fácil ver que para a amostra E(0), os íons de  $Er^{3+}$  se encontram em uma fase bem definida (YAG) e os níveis Stark são muito bem definidos e estreitos, principalmente os picos associados à transição  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . No entanto, com o aumento da concentração de  $SiO_2$  ( $x \geq 30$ ) o alargamento não-homogêneo é bastante considerável. A banda associada à transição  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  sofre um alargamento significativo com o aumento de  $x$ , confirmando a grande variedade de sítios de  $Er^{3+}$  quando  $x \geq 30$ .



### 7.7.3 Medidas de FL e tempo de vida: Água como solvente

Agora, vamos realizar o mesmo tipo de análise, só que considerando ÁGUA como solvente. A Figura 30 mostra os espectros de FL correspondentes à transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  para os pós A( $x = 0-70$ ) tratados a (a) 900 e (b) 1000°C, com excitação a 980 nm de um laser de diodo. É importante lembrar que na notação A( $x$ ) a letra A indica água usada como solvente e  $x$  representa a concentração de  $\text{SiO}_2$ .

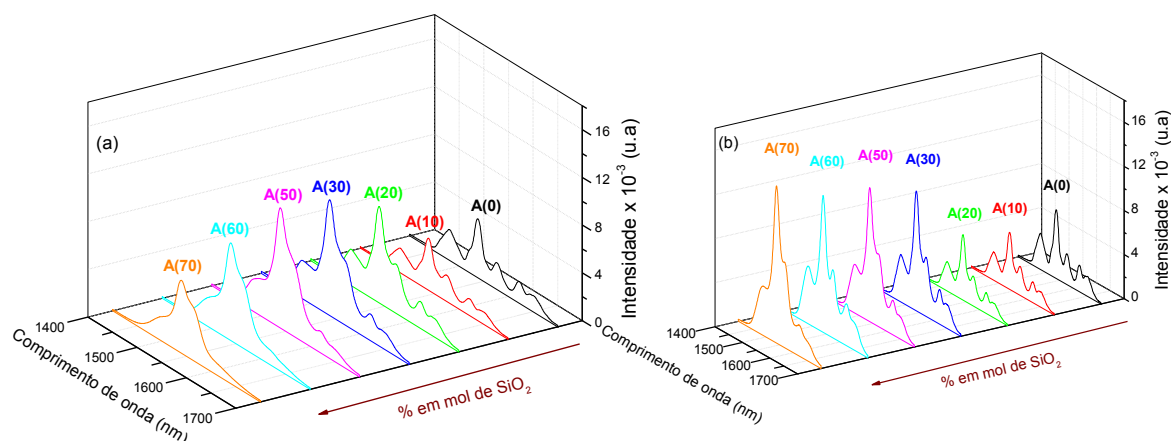


Figura 30 - Espectros de FL da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação a 980 nm para os pós A( $x = 0-70$ ) tratados termicamente a (a) 900 e (b) 1000°C. As medidas foram feitas à temperatura ambiente. A seta indica o sentido de aumento da concentração de  $\text{SiO}_2$

Na tentativa de encontrar os valores de  $x$  e  $T$  que otimizam a intensidade e a largura da emissão, os valores de  $I_{\text{max}}$  e da FWHM em função de  $x$  para  $T = 900$  e  $1000^\circ\text{C}$  podem ser melhores visualizados na Figura 31.

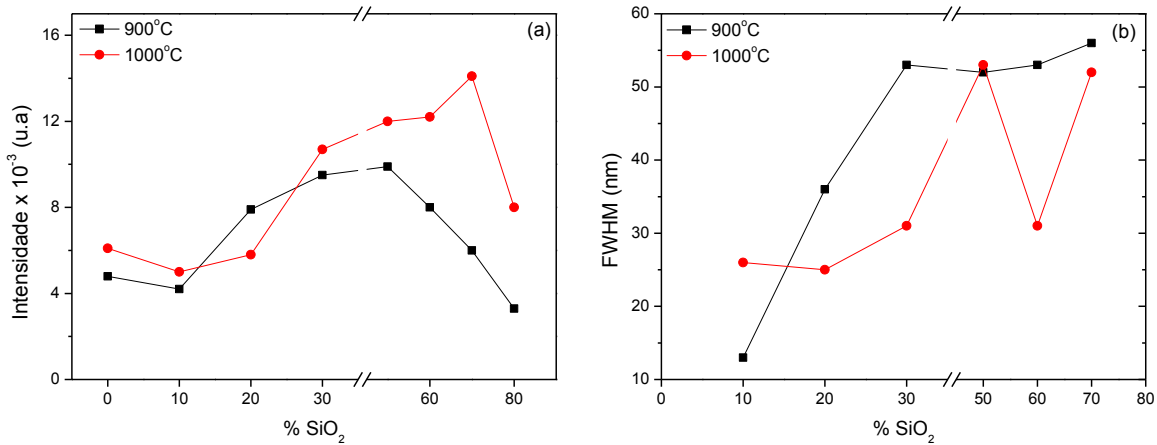


Figura 31 - Valores de (a)  $I_{\max}$  e (b) FWHM em função da concentração de SiO<sub>2</sub> ( $x$ ) de pós sintetizados com água tratados a 900 e 1000°C

Os dados da Figura 31 nos mostram que:

- O valor de  $I_{\max}$  aumenta com o aumento de  $x$  até 70% e decai quando  $x = 80$ . Apesar da nossa análise se limitar a valores de  $x$  dentro do intervalo de 0 a 70, consideramos a concentração de 80% para garantir que a intensidade da emissão não aumenta para maiores concentrações de SiO<sub>2</sub>;
- Para maiores concentrações de SiO<sub>2</sub> ( $x \geq 50$ ) os valores de  $I_{\max}$  aumentam quando  $T$  aumenta de 900 para 1000°C. Para menores concentrações, a variação de temperatura não é tão significativa;
- Para  $x = 70$  e  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $I_{\max}$  exibe o seu valor máximo, com intensidade comparável à encontrada quando o solvente usado é o etanol. É importante considerar que embora o maior valor de  $I_{\max}$  foi encontrado para a amostra A(70), as amostras A(50) e A(60) também exibem valores comparáveis. A diferença entre elas não chega a ser tão significativa.

Para avaliar as variações nos valores de  $I_{\max}$  em função da concentração de sílica, considerando a temperatura de tratamento térmico que otimiza o efeito ( $T = 1000^\circ\text{C}$ ), vamos considerar os seguintes mecanismos:

- **Relaxação multifônon:** associada à energia máxima de fônon da matriz ( $W_{\max}$ ). Os resultados foram encontrados pela análise dos espectros de FT-IR das amostras e estão listados na Tabela 6.

### - Observação do efeito de UP-conversion:

A Figura 32 mostra a dependência dos espectros de conversão ascendente com o aumento da concentração de  $\text{SiO}_2$ , levando em conta a temperatura de tratamento térmico que otimiza a intensidade da emissão em 1540 nm ( $T = 1000^\circ\text{C}$ ).

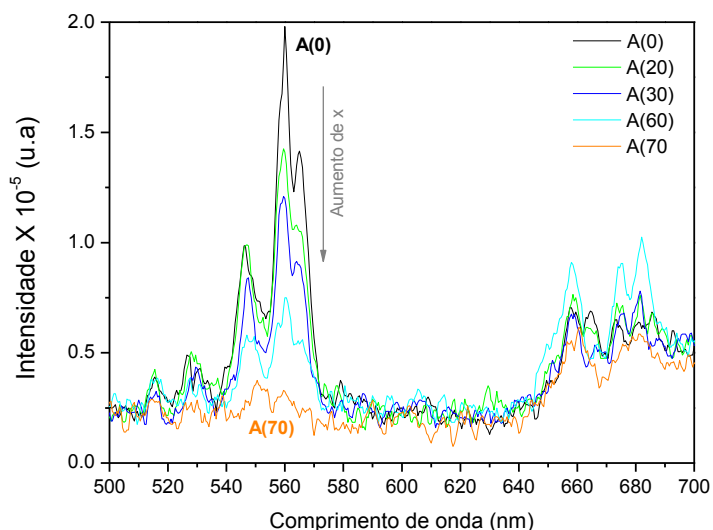


Figura 32 - Dependência dos espectros de conversão ascendente com  $x$  dos pós  $A(x = 0-30)$  tratados a  $1000^\circ\text{C}$ . Estes espectros foram medidos à temperatura ambiente, com excitação em 980 nm

Em comparação com os resultados de etanol (Figura 27), a Figura 32 mostra um efeito de conversão ascendente com maior intensidade e picos mais pronunciados. Tanto as emissões verde quanto vermelha são observadas para  $x \leq 60$ . Com a adição de sílica, verifica-se uma diminuição da intensidade da emissão verde. Por outro lado, a emissão vermelha não mostra variações significativas com o aumento de  $x$ . Tanto a emissão verde quanto a vermelha são consequências do processo de conversão ascendente (tanto por ESA quanto por ET), lembrando que a emissão verde diminui a população do nível  $^4I_{11/2}$  enquanto que a vermelha diminui a população do nível  $^4I_{13/2}$ . É importante lembrar que nos espectros de FL destas amostras (Figura 30), é possível observar os níveis Stark característicos da fase YAG ( $x = 0$ ), mesmo com o aumento da composição de  $\text{SiO}_2$ . De acordo com os dados da Tabela 1, o tempo de vida do estado  $I_{13/2}$  ( $\sim 10$  ms) e  $I_{11/2}$  ( $\sim 7$  ms) do YAG são elevados, favorecendo a ocorrência do efeito de conversão ascendente por absorção do estado excitado.

### -Valores obtidos para o tempo de vida ( $\tau$ ):

Como foi visto na análise realizada para o caso do etanol usado como solvente, o tempo de vida do nível  $^4I_{13/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$  é um parâmetro importante para amplificação óptica, pois garante a inversão de população. Corresponde ao tempo característico de decaimento da população deste nível.

Para as amostras consideradas, A(0 -70) tratadas a 1000°C, o tempo de vida do nível  $^4I_{13/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$  ( $\tau$ ) foi medido e os resultados encontrados podem ser vistos na Tabela 8.

Tabela 8 - Tempo de vida do nível  $^4I_{13/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$  ( $\tau$ ) para as amostras A(0 -70) tratadas a 1000°C. Todas essas amostras são dopadas com 1% em mol de  $Er_2O_3$

Amostra	A(0)	A(10)	A(20)	A(30)	A(50)	A(60)	A(70)
$\tau$ (ms)	5.3	5.1	5.1	5.0	5.1	5.3	5.2

Assim como no caso do etanol, nenhuma variação significativa foi observada no valor do tempo de vida em função da variação da concentração de  $SiO_2$  ( $\tau \sim 5$  ms). Com este resultado podemos inferir que o aumento da concentração de sílica ( $x$ ):

- não provoca aumento de perda de energia por decaimento não-radiativo em sítios de  $Er^{3+}$  coordenados por hidroxilas, já que os resultados de FT-IR (sub-seção 7.6) revelaram que o tratamento térmico foi eficiente na eliminação destes grupos;
- não gera variações de perda de energia por conversão ascendente com emissão vermelha, já que a intensidade dessa emissão não exhibe variações significativas com o aumento de  $x$ .

Embora não tenha sido medido experimentalmente, é possível inferir a ocorrência de outros fenômenos radiativos que podem levar à diminuição da população dos níveis envolvidos na transição de interesse, principalmente nas matrizes em que a fase cristalina dominante é o YAG. Tais fenômenos podem diminuir a intensidade da emissão de interesse (1.54  $\mu$ m) sem afetar o valor do tempo de vida do estado  $^4I_{13/2}$ . Dentre eles podemos citar:

- *emissão em 2.7  $\mu$ m*: emissão radiativa resultante da transição  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ;
- *emissão em 800 nm*: emissão radiativa resultante da transição  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . O nível  $^4I_{9/2}$  pode ser populado a partir da relaxação multifônon do estado  $^4F_{9/2}$ , o qual está envolvido no processo de conversão ascendente com emissão vermelha.

**- Associação entre os mecanismos (radiativos e não-radiativos) e os efeitos em  $I_{\max}$**

Com base na discussão feita para as amostras sintetizadas usando etanol como solvente, concluímos que a  $I_{\max}$  é resultado da combinação entre duas parcelas de contribuição, sendo:

- *Primeira parcela da contribuição* é dada pelo equilíbrio da combinação (**eficiência da transferência da população do nível  ${}^4I_{11/2}$  para o nível  ${}^4I_{13/2}$  + emissão verde por CA**) com a **eficiência do bombeio** (associada à cristalinidade das amostras);
- *Segunda parcela de contribuição* é dada pela combinação (**perda de energia em íons coordenados por grupos hidroxilas (OH<sup>-</sup>) + emissão vermelha por CA**), representada quantitativamente pelo tempo de vida do nível  ${}^4I_{13/2}$ .

Os resultados experimentais revelaram que o  $\tau_{13/2}$  não variou com  $x$  e, de acordo com a discussão anterior, apenas a primeira parcela de contribuição é responsável pelas variações observadas nos valores de  $I_{\max}$ .

Os resultados de FT-IR (sub-seção 7.6) mostraram que as amostras com  $x \geq 50$  exibem maior energia máxima de fônons [devido à contribuição dos modos vibracionais das unidades tetraédricas (SiO<sub>4</sub>)], aumentando a eficiência da transferência da população do nível  ${}^4I_{11/2}$  para o nível  ${}^4I_{13/2}$ . Esse aumento é compensado pela diminuição da eficiência de bombeio em popular o nível  ${}^4I_{11/2}$ , pois a cristalinidade diminui com o aumento da concentração de sílica (a partir dos resultados de DRX). Menores valores para a energia máxima de fônons ( $x < 50$ ) aumentam a probabilidade de ocorrência de conversão ascendente com emissão verde. Como tais amostras exibem também emissão vermelha, podemos inferir que a CA com emissão verde por interação íon-íon seja mais provável que a por ESA.

Portanto, para ÁGUA como solvente, as condições que otimizam a emissão da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos íons de Er<sup>3+</sup> são:  $x = 70$  e  $T = 1000^\circ\text{C}$ .

#### **7.7.4 Valores de FWHM: Água como solvente**

A partir dos dados da Figura 31(b), temos:

- Para  $x \leq 10$ , é difícil atribuir um valor para a largura da banda por se tratar de espectros com níveis Stark bem resolvidos, pois de acordo com os resultados de DRX, tais amostras exibem uma fase cristalina bem definida, claramente identificada como YAG;
- Ao contrário do caso para etanol, para  $x \geq 20$  os valores de FWHM sofrem variações significativas e dependentes de  $x$  e  $T$ . Esse comportamento está associado a espectros com níveis Stark bem resolvidos [Figura 31(a)]. Esse efeito é mais evidente com o aumento de  $T$ , pois, segundo os resultados de DRX (sub-seção 7.5, Tabela 5), o aumento da temperatura de 900 para 1000°C aumenta a cristalinidade das amostras. Materiais cristalinos definem a posição dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  na matriz (campo cristalino uniforme), de modo que o alargamento não-homogêneo é reduzido. Amostras com menor cristalinidade, coexistindo uma fase amorfa com várias fases do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , podem exibir uma grande variedade dos sítios de  $\text{Er}^{3+}$  e, conseqüentemente, aumentar o alargamento não-homogêneo.

A Figura 33 mostra os espectros de emissão na região visível (com ênfase na faixa de 500-600 nm) dos pós A ( $x = 0, 30$  e  $70$ ) tratados a 1000°C. Foi considerado  $\lambda_{\text{exc}} = 380$  nm, com energia suficiente para popular o nível  $^4\text{G}_{11/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ . Esta figura pode nos dar informação a respeito do alargamento não-homogêneo, associado à largura dos picos observados na figura. É fácil ver que para as amostras A(0) e A(30), os níveis Stark são muito bem definidos e estreitos, principalmente os picos associados à transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . No caso das amostras sintetizadas com etanol, esse comportamento só era verificado para  $x \leq 10$ . Portanto, quando água é usada como solvente, os íons de  $\text{Er}^{3+}$  se encontram em uma estrutura cristalina bem definida (YAG), o que deixa de ser válido para  $x = 70$ , onde o alargamento não-homogêneo é bastante considerável. O mesmo acontece com o pico associado à transição  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , o qual só apresenta um alargamento significativo para elevados valores de  $x$ . Picos mais estreitos, como para  $x = 0$  e  $30$ , indicam que os íons de  $\text{Er}^{3+}$  ocupam sítios bem definidos em decorrência do elevado grau de cristalinidade.

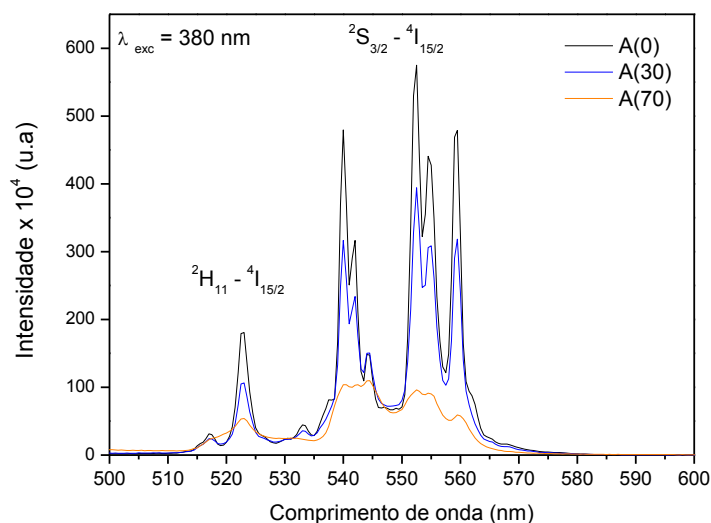


Figura 33 - Espectros de emissão na região visível dos pós A ( $x = 0, 30$  e  $70$ ) tratados a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Foi considerado  $\lambda_{\text{exc}} = 380$  nm, com energia suficiente para popular o nível  $^4\text{G}_{11/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$

### 7.7.5 Discussão mais detalhada dos resultados obtidos para $\tau$

Como justificar as variações da intensidade da emissão em  $1540$  nm ( $I_{\text{max}}$ ) se os resultados encontrados para o tempo de vida do estado  $^4\text{I}_{13/2}$  não variam com o aumento da composição de  $\text{SiO}_2$  ?

Em um modelo simples, a intensidade da fotoluminescência é dada por (37):

$$I_{PL} \propto [\text{Er}_{\text{act}}] \frac{\tau}{\tau_{\text{rad}}} \quad (29)$$

onde  $[\text{Er}_{\text{act}}]$  a concentração de íons de  $\text{Er}^{3+}$  opticamente ativos,  $\tau$  é o tempo de vida medido e  $\tau_{\text{rad}}$  é o tempo de vida radiativo ( $\tau$  na ausência de processos não-radiativos).

Os dados mostram que as variações na intensidade não são acompanhadas pelo aumento de  $\tau$ , indicando que as variações na intensidade podem estar associadas a variações na concentração de íons ativos e no  $\tau_{\text{rad}}$ . Além do tempo de vida radiativo, a concentração de íons ativos  $[\text{Er}_{\text{act}}]$  exibe forte dependência com a matriz, já que depende do ambiente químico em que os íons de  $\text{Er}^{3+}$  são colocados. No caso da sílica, para que a emissão luminescente dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  seja eficiente, o pré-requisito é que tais íons ocupem sítios octaédricos

coordenados por seis átomos de oxigênio. Já o tempo de vida radiativo ( $\tau_{\text{rad}}$ ) do nível  ${}^4I_{13/2}$  pode ser expresso pela equação (109):

$$\tau \propto \frac{1}{A + \sum W_{NR}} \quad (30)$$

onde  $A$  é a taxa de decaimento radiativo e  $\sum W_{NR}$  é a taxa de decaimento não-radiativo.

A taxa de decaimento não-radiativo ( $\sum W_{NR}$ ) pode estar associada à taxa de decaimento multifônon, a qual é menor para matrizes com menor energia de fônon. De acordo com a equação (30), matrizes com menor energia de fônon podem exibir maior tempo de vida.

A taxa de decaimento radiativo ( $A$ ) é igual à probabilidade de emissão espontânea da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Em um caso geral, a probabilidade de emissão espontânea entre um estado inicial  $|(S L) J\rangle$  e um estado final  $|(S' L') J'\rangle$  é expressa como se segue (109):

$$A[(S L) J; (S' L') J'] = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \times \left\{ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S^{ed} + n^3 S^{md} \right\} \quad (31)$$

onde  $e$  é a carga elementar,  $h$  a constante de Planck,  $n$  o índice de refração e  $\lambda$  é o comprimento de onda médio.  $S^{ed}$  e  $S^{md}$  são parâmetros associados à transição de dipolo elétrico e magnético, respectivamente.  $S^{md}$  é determinado somente pelos números quânticos do momento angular dos estados inicial e final, e é independente da estrutura local em torno dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , enquanto que  $S^{ed}$  exibe essa dependência e é dado por:

$$S^{ed}[I_{13/2}; I_{15/2}] = 0.0195\Omega_2 + 0.1173\Omega_4 + 1.4316\Omega_6 \quad (32)$$

cujos parâmetros  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) são parâmetros de intensidade que contêm os efeitos do campo cristalino. O parâmetro  $\Omega_2$  é sensível à assimetria do campo ligante (110), enquanto que  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  estão relacionados à covalência da ligação (111, 112).

Portanto, de acordo com o modelo descrito pela equação (30) e discutido anteriormente, tanto intensidade quanto tempo de vida exibem forte influência com a matriz hospedeira, a qual define as características dos sítios ocupados pelos íons de  $\text{Er}^{3+}$  e o efeito do campo cristalino nestes sítios. Podemos então concluir que todos os resultados e discussões apresentados na seção 7 fazem parte de um contexto bastante e complexo.



## 7.8 Efeito da concentração de íons de $\text{Er}^{3+}$

Todos os resultados mostrados anteriormente foram obtidos para amostras dopadas com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . No entanto, a concentração de íons ativos é um parâmetro crítico para desenvolver guias de ondas planares para aplicações em fotônica. De fato, quando a concentração de íons de  $\text{Er}^{3+}$  aumenta, outros problemas se tornam relevantes, já que a distância média entre íons de érbio vizinhos diminui e as interações dipolo-dipolo entre eles se tornam significativas. Sob esta condição, processos incluindo a conversão ascendente por transferência de energia passam a ocorrer, diminuindo a fração de íons de  $\text{Er}^{3+}$  excitados para uma dada potência de bombeio.

Para investigar a concentração de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  que pode ser incorporada à matriz hospedeira sem efeitos de supressão da luminescência, consideramos as matrizes que exibiram melhores intensidades de emissão em 1540 nm [E(30)-900°C e A(70)-1000°C] dopadas com 1, 3 e 5 % em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

A Figura 34 mostra os resultados obtidos para (a) a emissão no NIR e (b) emissão no visível para a amostras E(30)-900°C dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Em ambos os casos foi considerada excitação em 980 nm de um laser de diodo.

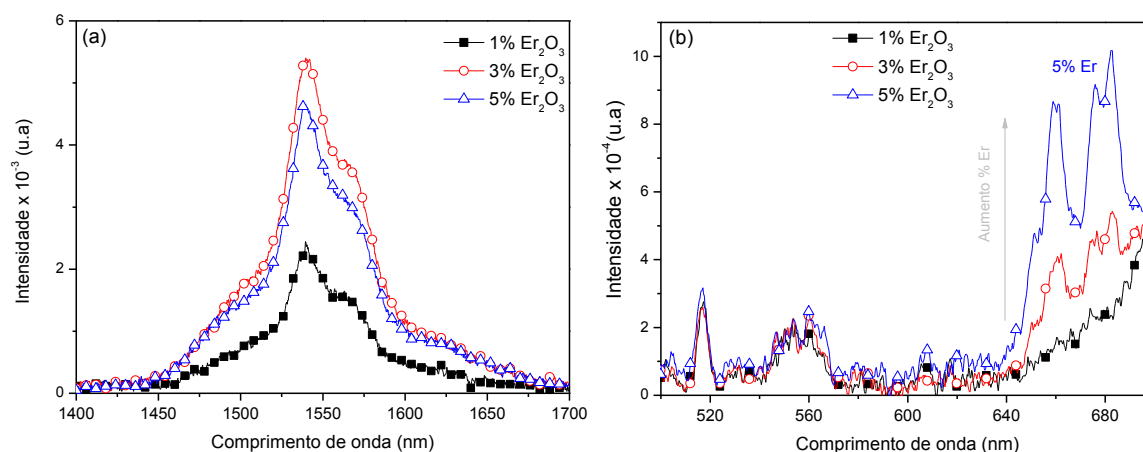


Figura 34 - Espectros de emissão (a) no NIR e (b) no visível para a amostras E(30)-900°C dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Em ambos os casos, foi considerada excitação em 980 nm de um laser de diodo

Com o aumento da concentração molar de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  de 1 para 3%, observa-se um ligeiro aumento na emissão vermelha devido ao aumento da interação íon-íon. No entanto, essa perda de energia por conversão ascendente não foi suficiente para suprimir a intensidade da emissão no NIR [Figura 34(a)]. A intensidade da emissão devido à transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  aumenta com o aumento da concentração de íons ativos dispersos no material. No entanto, quando a concentração aumenta para 5 % em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , o aumento da perda de energia por conversão ascendente (com emissão vermelha) é acompanhado pela diminuição da intensidade da emissão no NIR.

Realizando o mesmo tipo de investigação para a amostra A(70)-1000°C, obtivemos os resultados apresentados na Figura 35.

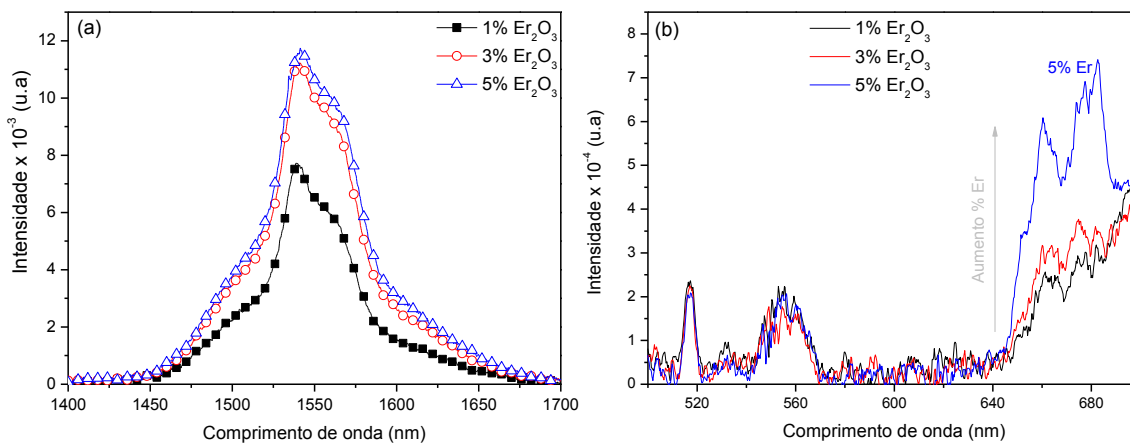


Figura 35 - Espectros de emissão (a) no NIR e (b) no visível para as amostras A(70)-1000°C dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Em ambos os casos, foi considerada excitação em 980 nm de um laser de diodo

É possível verificar que para o pó A(70)-1000°C a perda de energia por conversão ascendente com emissão vermelha sofre um ligeiro aumento quando a concentração molar de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  é de 5%. Neste caso, o aumento da interação íon-íon não diminuiu, mas também não favoreceu um aumento significativo da emissão no NIR. Portanto, podemos inferir que deve haver uma concentração limite entre 3 e 5% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , condição válida tanto para E(30) quanto A(70). Também é possível observar que em nenhum dos casos é verificado dependência da emissão verde com a concentração de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Portanto, tal processo deve ser resultado da conversão ascendente por ESA.

A partir da análise empírica do efeito da concentração na emissão da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , podemos concluir que não só a concentração, mas também a dispersão dos íons na matriz é um fator importante. O aumento da dispersão dos íons minimiza o efeito da diminuição da população do nível  ${}^4I_{13/2}$  por processos não-radiativos.

## 7.9 Aplicação de pós do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ como fósforos

Aluminatos de ítrio pertencentes ao sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  são bem conhecidos como uma importante classe de materiais para óptica avançada (113). São bastante resistentes à degradação sob irradiação com alta energia e quando ativados por um íon terra rara apresentam emissão que se estende do NIR ao UV. Por esta razão, YAG tem sido considerado um fósforo bastante promissor na avançada geração de monitores de telas planas e lâmpadas sem mercúrio.

Embora o método Pechini possa preparar materiais luminescentes em temperaturas relativamente baixas, alguns resíduos orgânicos podem não ter sido totalmente eliminados após tratamentos térmicos com temperaturas menores que  $800^\circ\text{C}$ , característica que pode suprimir as propriedades de luminescência destes materiais quando dopados com terras raras. Por outro lado, é possível utilizar estes resíduos de impurezas como centros de emissão e obter novos materiais com propriedades luminescentes, principalmente aqueles com larga banda de emissão branca (18).

Dentro deste contexto, um resultado interessante foi observado quando os pós  $\text{E}(x = 0\text{-}50)$  tratados a  $400^\circ\text{C}$  foram excitados com radiação UV (350 nm) de um laser de  $\text{Kr}^+$ .

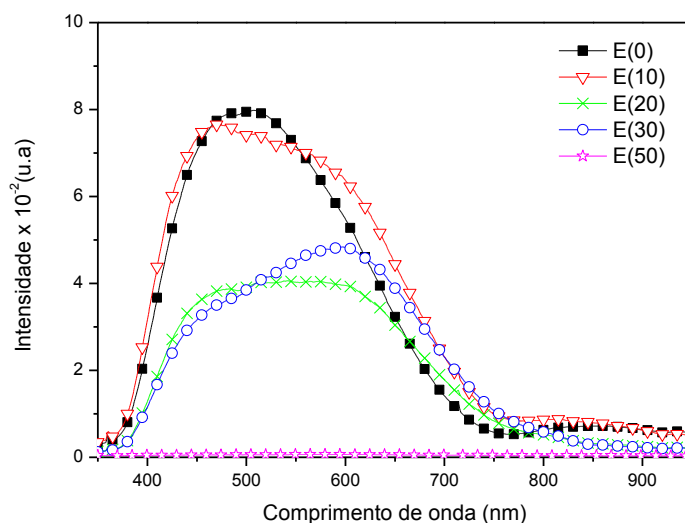


Figura 36 - Espectros de emissão na região visível dos pós  $E(x = 0 - 50)$ -400°C sob excitação UV (350 nm) de um laser de  $Kr^+$

A Figura 36 mostra espectros de emissão com banda larga praticamente em toda região visível. Embora as emissões não sejam decorrentes dos íons de  $Er^{3+}$ , mas provavelmente associadas a defeitos estruturais na matriz, a conversão de energia na região do UV em radiação visível com intensidade praticamente constante em toda a região do espectro [como é o caso da amostra E(20)] faz deste material um grande candidato para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz branca como LEDs.

## 7.10 Conclusões parciais

Para pós do sistema  $(100-x) Y_3Al_5O_{12} - (x) SiO_2$  dopados com 1% em mol de  $Er_2O_3$ , com  $x = 0 - 70$  (em % molar), observamos que a intensidade e a largura da emissão no NIR são dependentes da concentração de  $SiO_2$ , da temperatura de tratamento térmico e do tipo de solvente utilizado na síntese (água ou etanol). Dentre os vários parâmetros, as condições que otimizam  $I_{max}$  e FWHM, são dadas por:

- Para **etanol** como solvente:  $x = 30$  e  $T = 900^\circ C$ . Nessas condições, FWHM = 55 nm e  $\tau = 5.2$  ms. Já para **água** como solvente:  $x = 70$  e  $T = 1000^\circ C$ . Nessas condições, FWHM = 56 nm e  $\tau = 5.2$  ms.

Levando em conta que as composições estudadas são inéditas na literatura, os resultados encontrados para FWHM e  $\tau$  são comparáveis aos resultados de outras composições existentes na literatura, como:

- Vidros do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sintetizados pelo método convencional de fusão dos óxidos precursores exibiram  $\tau = 9.8$  ms quando dopados com 0.14% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\tau = 1.0$  ms quando a dopagem aumenta para 3% em mol (114). Para o mesmo método de síntese, vidros com composição dada por  $x (\text{Al}_2\text{O}_3) - x (\text{Y}_2\text{O}_3) - (100-x) \text{SiO}_2$  dopados com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , para  $x = 26.25$  (% molar) apresentaram FWHM = 46 nm e  $\tau = 6.8$  ms (115);
- Em nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopadas com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  sintetizadas por sol-gel foi observado FWHM = 55-58 nm e  $\tau = 2.07$  ms (34). Pós de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$  (1% em mol) e também sintetizados por sol-gel exibiram FWHM = 31-45 nm (47). Em vidros de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2\text{:Er}$  co-dopados com  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , com composição molar dada por 35%  $\text{SiO}_2$ - 65%  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Y}_2\text{O}_3$ : 0.65%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , foram observados FWHM = 59.5 nm e  $\tau = 5.5$  ms (56).

Se compararmos as condições ótimas entre os dois solventes, podemos chegar a uma conclusão com relação à influência da cristalinidade das amostras na intensidade da emissão. Como verificamos nos resultados de DRX, o uso de água como solvente favorece a cristalização e o aumento de  $x$  aumenta a porção amorfa das amostras. Exatamente quando há a coexistência de uma porção amorfa com várias fases do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , condições observadas em E(30) e A(70), as amostras exibem emissão larga e com alta intensidade.

A partir da análise empírica do efeito da concentração dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  na emissão da transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , podemos concluir que não só a concentração, mas também a dispersão dos íons é um fator importante. Tanto para a amostras E(30)-900°C quanto para a A(70)-1000°C, o limite de solubilidade de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (em porcentagem molar) se encontra entre 3 e 5%.



## 8 FILMES FINOS DO SISTEMA $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ OBTIDOS PELA TÉCNICA DE PVD

Na seção 7, encontramos as composições dos pós e as correspondentes temperaturas de tratamento térmico que otimizam a intensidade da emissão em 1540 nm (com valores satisfatórios de FWHM e  $\tau$ ):  $x = 30$  e  $T = 900^\circ C$  para ETANOL como solvente e  $x = 70$  e  $T = 1000^\circ C$  para ÁGUA como solvente).

Pós nas condições ótimas foram sintetizados e pastilhados com o intuito de obter filmes finos a partir dessas pastilhas utilizando-se a técnica de evaporação por canhão de elétrons, a qual foi proposta no projeto inicial como sendo a técnica principal para a obtenção de filmes em decorrência da evaporadora disponível em nossos laboratórios.

### 8.1 Deposição dos filmes

Para o processo de deposição dos filmes foram utilizados substratos de soda-lima e sílica amorfa previamente limpos. A limpeza do substrato é fundamental no processo de preparação de filmes finos pelos métodos físicos e químicos. Tal limpeza é necessária para remover quaisquer resíduos de gordura ou impurezas presentes na superfície do substrato. Para garantir uma limpeza eficaz, seguimos um processo padrão que consiste nas seguintes etapas:

- *Solução de HCl/HNO<sub>3</sub> (3:1)*: utilizada para remover gorduras presentes na superfície;
- *NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1:1:5)*: nesta etapa remove-se a gordura e também alguns metais que possam estar na superfície;
- *HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1:1:5)*: para remoção de metais na superfície;
- Banho de acetona e álcool etílico.

Entre uma solução e outra os substratos foram submetidos a enxágue com água deionizada. A secagem foi feita com jato de nitrogênio.

O uso de substrato de sílica é importante para o desenvolvimento de dispositivos ópticos como guias de onda, onde o índice de refração é um parâmetro importante, como veremos mais adiante (sub-seção 10.3.4).

A pastilha a ser evaporada é depositada em um cadinho que é colocado no canhão de elétrons. Os substratos se encontram num suporte a 15 cm acima do cadinho. Os cadinhos são feitos de Tântalo (temperatura de fusão de aproximadamente 2996°C) para suportar a temperatura de fusão das pastilhas, que varia de 1000-1100°C. Feito isso a campânula é fechada e inicia-se o processo de vácuo, que é feito inicialmente com a bomba mecânica até que a pressão no interior da campânula seja de ~100 mTorr. Liga-se então a bomba turbomolecular, espera-se o vácuo atingir um valor de até  $3 \times 10^{-6}$  Torr e a armadilha de nitrogênio líquido é preenchida. Na sequência, liga-se o sistema de refrigeração de água do canhão de elétrons que posteriormente é acionado com uma tensão de ~5 kV para acelerar o feixe de elétrons sobre a pastilha do material precursor que está no cadinho. A corrente do feixe é aumentada gradativamente até o momento em que ocorre o início da evaporação (pastilha funde e ocorre perda gradativa de massa). Neste instante a corrente é mantida constante (patamar) durante a evaporação total (ou parcial) da pastilha. Para a maioria das composições estudadas, após esta etapa, verifica-se a formação de um resíduo, cuja evaporação exige condições de alta corrente do feixe de elétrons. Dessa forma a corrente é aumentada gradativamente até a evaporação completa do resíduo. Em condições limite, o aumento da corrente requer aumento da tensão de aceleração do feixe de elétrons, podendo atingir o valor de ~ 100 mA para 7 kV. A Figura 37 mostra uma representação esquemática da taxa de variação da corrente do feixe de elétrons em função do tempo durante o processo de evaporação. Como a taxa de evaporação é fortemente dependente da composição da pastilha, os valores numéricos para a corrente e tempo não foram apresentados na figura.

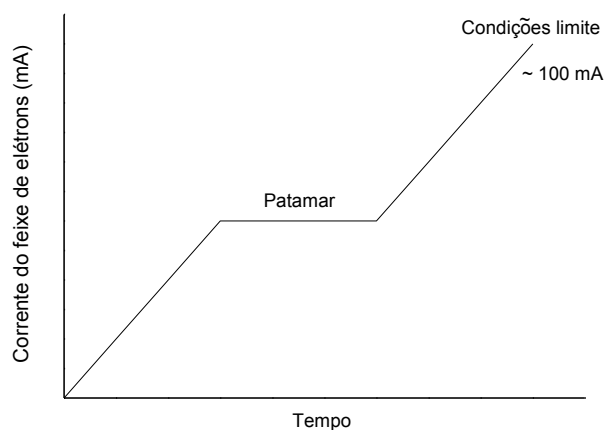


Figura 37 - Representação esquemática da taxa de variação da corrente do feixe de elétrons em função do tempo durante o processo de evaporação



A partir da evaporação das pastilhas dos pós E(30) e A(70), tratados respectivamente a 900 e 1000°C, dopados com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , obtivemos filmes sem trincas, uniformes e transparentes, como podem ser vistos na Figura 38 abaixo:

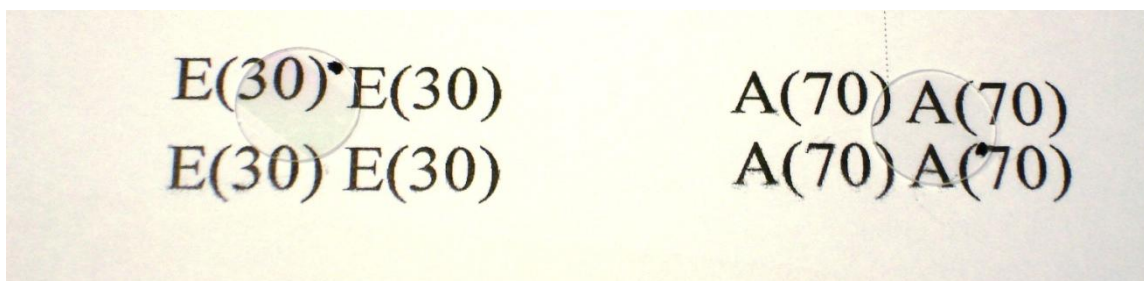


Figura 38 - Filmes finos obtidos pela evaporação por canhão elétrons de pastilhas dos pós E(30) e A(70), tratados respectivamente a 900 e 1000°C, dopados com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$

O primeiro passo dado na caracterização destes filmes foi a realização de medidas de fotoluminescência no NIR usando  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$  de um laser de diodo para verificar a emissão dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  presentes na matriz. Apesar da transparência e uniformidade destes filmes, nenhum sinal de FL foi verificado. Para nossa surpresa, ao retirarmos o cadinho da evaporadora, verificamos a presença de um resíduo com forte coloração rosa (característica do óxido de érbio). Inferimos então a possibilidade da ocorrência de uma segregação de fase rica em érbio. Mesmo nas condições limite de corrente e tensão do feixe de elétrons da evaporadora não foi possível evaporar este resíduo da pastilha. Na tentativa de evaporar pelo menos uma pequena fração de íons de  $\text{Er}^{3+}$ , consideramos pastilhas com as mesmas composições só que dopadas com concentrações mais elevadas de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ : 3 e 5% em mol. No entanto, a mesma segregação de fase foi verificada e nenhum sinal de FL foi observado nos filmes.

## 8.2 Justificativa para a incorporação de $\text{GeO}_2$ ao sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Vidros à base de  $\text{GeO}_2$  exibem propriedades interessantes, como valores de  $T_g$  e energia máxima de fônon menores que a de vidros silicatos. Além disso, são transparentes na região do IR e os valores de índice de refração favorecem o confinamento da luz (116). A ideia em adicionar  $\text{GeO}_2$  nas composições estudadas anteriormente surgiu a partir dos

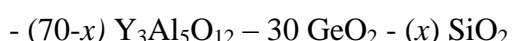
resultados encontrados em um projeto de mestrado desenvolvido no Instituto de Física da UFG (com o qual tal projeto de doutorado também está vinculado) sobre o sistema  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (117). Pós com as mais variadas composições do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  passaram a ser estudados, de modo que muito tempo foi gasto na busca por uma rota de síntese que não envolvesse o uso de alcóxido de germânio, precursor de alto custo e altamente reativo utilizado em síntese por sol-gel. Como proposta para um processo de síntese alternativo, apresentamos uma rota de baixo custo que utiliza  $\text{GeO}_2$  como material de partida, que não requer controle de atmosfera e a preparação é relativamente rápida. Para nosso alívio, pastilhas com composições deste novo sistema foram completamente evaporadas (nenhum resíduo da pastilha foi verificado), garantindo a obtenção de filmes com íons de  $\text{Er}^{3+}$  incorporados à matriz.

O método de preparação das resinas poliméricas e as composições estudadas são inéditos na literatura. As caracterizações óptica e estrutural de pós com as mais diversas composições dentro do sistema  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ , assim como o método de síntese, são abordados na próxima seção.

## 9 RESINAS E PÓS DO SISTEMA $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - GeO_2$

### 9.1 Composições consideradas

Resinas e pós foram sintetizados com as seguintes composições:



com uma concentração molar fixa de  $Er_2O_3$  igual a 1%. A concentração de sílica ( $x$ , em porcentagem molar) variou sistematicamente de 0 a 60 e a razão molar  $Y_2O_3/Al_2O_3$  foi mantida constante e igual a 3:5. Esta razão molar é que possui menor energia de ativação na obtenção da fase cristalina YAG (100). As composições nominais das amostras estão listadas na Tabela 9. Consideramos o valor de  $x$  como sendo a porcentagem molar de  $SiO_2$ . Há uma pequena variação no valor de  $x$  em relação a real quantidade de  $SiO_2$  quando se consideram os cálculos estequiométricos. No entanto, para facilitar as discussões vamos associar a concentração de sílica com os valores de  $x$ .

Tabela 9 - Composição nominal (porcentagem molar) das resinas e pós preparados via Método Pechini modificado do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-GeO_2$

$x$	% $SiO_2$	% $GeO_2$	% $Y_2O_3$	% $Al_2O_3$	% $Er_2O_3$
0	0	33.6	24.5	4.96	0.94
10	11.0	33.0	20.6	34.47	0.93
20	21.6	32.5	16.89	28.1	0.91
30	31.8	31.8	13.3	22.21	0.89
40	41.7	31.3	9.8	16.32	0.88
50	51.3	30.8	6.4	10.64	0.86
60	60.5	30.2	3.1	5.35	0.85

## 9.2 Preparação das resinas e pós: Método Pechini modificado

O método de preparação das amostras é o mesmo que o desenvolvido na seção 7.1, considerando a adição de mais um precursor: óxido de germânio.  $\text{GeO}_2$  não é solúvel em água e nem em etanol, mas pode ser diluído em solução de água com TMAH [hidróxido de tetrametilamônio,  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ]. A razão volumétrica usada entre  $\text{H}_2\text{O}:\text{TMAH} = 2:3$ . O processo deve ser feito em capela e mantido em agitação constante. Após a sua diluição, o processo segue as mesmas etapas descritas pelo fluxograma da Figura 15. Uma ressalva importante tem que ser feita com relação ao solvente utilizado no processo. A partir dos resultados obtidos para as amostras do sistema sem  $\text{GeO}_2$  (Seção 7) utilizando-se água ou etanol na preparação da resina polimérica, foi observado que o uso de água como solvente favoreceu o processo de cristalização, mesmo em amostras com alta concentração de sílica. Como na obtenção de filmes (principalmente aqueles sintetizados a partir da resina pelo método de *spin-coating*) o processo de cristalização não é desejado, inferimos que o uso de etanol como solvente seria o mais adequado em favorecer a obtenção de filmes amorfos. Neste sentido, apenas etanol foi usado como solvente na preparação das amostras (pós e filmes) do sistema com  $\text{GeO}_2$ .

## 9.3 Caracterização das propriedades térmicas por TG e DSC

Análises térmicas por DSC e TG também foram realizadas em amostras de pós do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  para avaliar a estabilidade térmica das amostras frente à temperatura de tratamento térmico, além de poder avaliar, pelo menos uma estimativa, a cinética de cristalização das amostras.

As curvas de TG e DSC mostradas a seguir foram realizadas em amostras tratadas a  $150^\circ\text{C}/12\text{h} + 400^\circ\text{C}/6\text{h} + 700^\circ\text{C}/12\text{h}$ . O tratamento térmico a  $700^\circ\text{C}$  foi realizado com o intuito de eliminar grande parte do material orgânico decorrente do processo de síntese por Pechini, na tentativa de favorecer a detecção de picos de cristalização. Por este motivo, as bandas associadas a processos endotérmicos (eliminação de água e solventes residuais) não foram verificadas.

Assim como feito no caso das amostras do sistema  $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ , os resultados das amostras com  $GeO_2$  foram analisados no sentido de avaliar o papel do aumento da concentração da  $SiO_2$  nas propriedades térmicas dos pós. A Figura 39(a) e (b) mostram as curvas DSC e TG, respectivamente, para as amostras com baixa concentração de  $SiO_2$  (0 – 30%) enquanto que o par (c) e (d) mostram os resultados para alta concentração (40-60%), mantendo a concentração molar de  $GeO_2$  em torno de 30%.

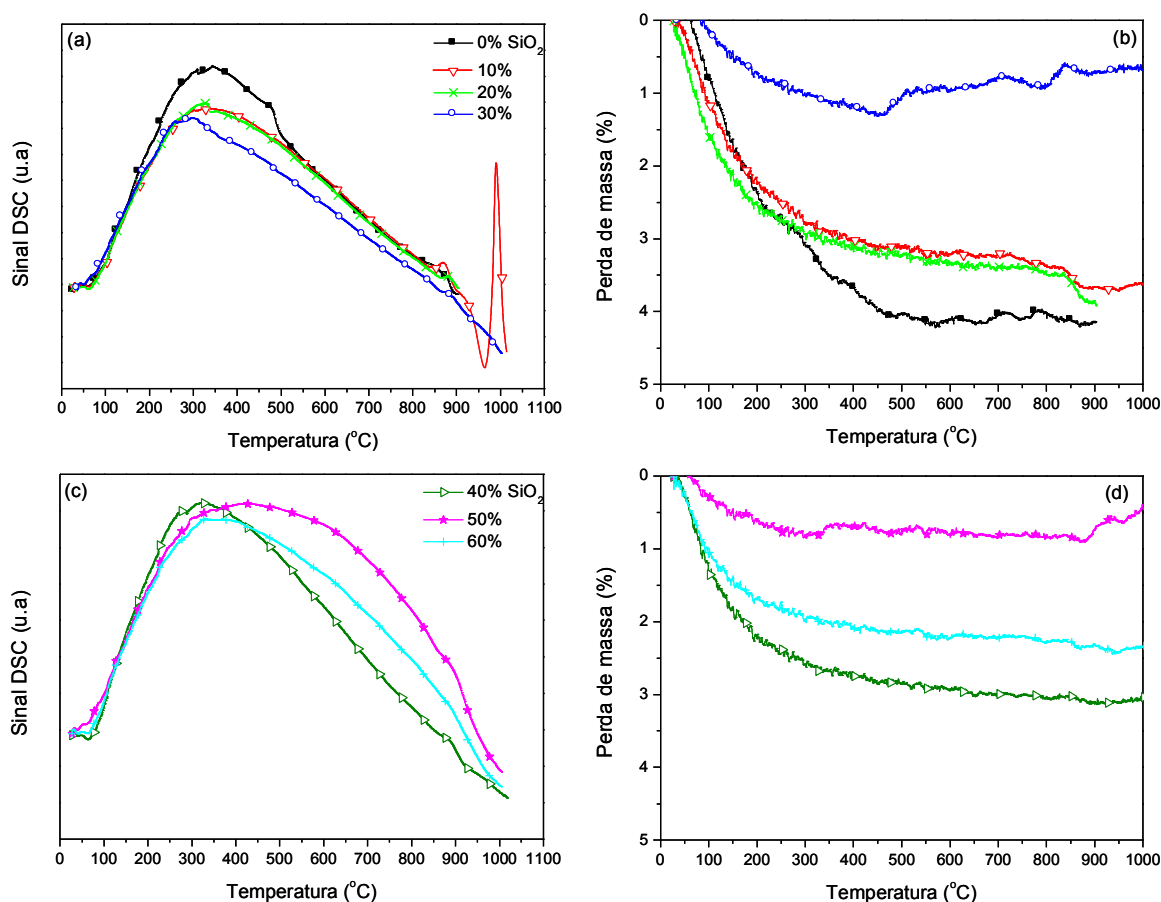


Figura 39 - (a) e (b) representam as curvas DSC e TG, respectivamente, para pós pré-tratados a 700°C com baixas concentrações de  $SiO_2$  (0 - 30%), enquanto que (c) e (d) mostram os resultados correspondentes para altas concentrações (40 - 60%), mantendo a concentração molar de  $GeO_2$  em torno de 30%

Algumas observações podem ser levadas em consideração após análise da Figura 39:

- A perda de massa das amostras é muito pequena, variando de 1 a 3%. Esse resultado é consequência do processo de pré-tratamento térmico dos pós (150°C/12h + 400°C/6h +

700°C/12h), o qual foi eficiente na eliminação de grande quantidade do material orgânico decorrente do método Pechini. Também podemos observar que as curvas de TG exibem baixa resolução, com algumas oscilações. Esse comportamento é resultado da pequena variação de massa da amostra durante o processo térmico;

- Pelas curvas de DSC podemos verificar que, mesmo com o pré-tratamento a 700°C, as amostras ainda exibem um largo pico exotérmico associado à pirólise dos resíduos orgânicos. Não são verificadas grandes variações nas curvas com o aumento da concentração molar de SiO<sub>2</sub> até 40%. Acima dessa concentração, a banda exotérmica se torna mais larga, de modo que podemos inferir que a densificação do material ocorre em temperaturas um pouco mais elevadas;

- É importante notar nas curvas de DSC, uma pequena mudança na linha de base, acompanhada por uma banda exotérmica de baixa intensidade, em torno de 900°C, característica associada ao processo de cristalização. Esse comportamento é mais evidente em amostras com baixa concentração de SiO<sub>2</sub>;

- Também é possível observar na Figura 39(a) que a amostra com 10% de SiO<sub>2</sub> exibe um pico endotérmico intenso em torno de 960°C, atribuído ao processo de fusão. Experimentalmente, foi verificado que várias amostras fundiram após tratamento térmico a 1000°C/5h em forno convencional (amostras com 0-20% de SiO<sub>2</sub>). Por este motivo, nosso estudo se limitou a amostras tratadas a 800 e 900°C.

No processo de obtenção de filmes destes sistemas, a definição da temperatura de tratamento térmico para a densificação do filme (principalmente aqueles obtidos por *spin-coating*) é uma etapa essencial. Portanto, com base nos resultados da análise térmica, podemos estimar uma faixa de temperatura que seja adequada para a obtenção de filmes amorfos deste sistema, de forma a obter guias de onda com menores perdas por espalhamento, uma vez que a cristalização leva à formação de grãos e inomogeneidades no meio condutor de luz. Essas faixas de temperatura estão listadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Intervalos de temperatura (estimados pelos resultados de DSC), em função da concentração de  $\text{SiO}_2$ , adequados para a obtenção de filmes amorfos do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ , considerando concentração molar fixa de  $\text{GeO}_2$  em torno de 30%

% em mol de $\text{SiO}_2$	Intervalo de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
0	505-820
10	485-825
20	544-845
30	488-845
40	530-850
50	700-845
60	620-845

#### 9.4 Caracterização estrutural por DRX

Com o intuito de avaliar a cristalinidade e reconhecer as fases cristalinas de pós do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  dopados com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , medidas de DRX foram realizadas. É importante lembrar que as amostras consideradas exibem uma concentração molar fixa de  $\text{GeO}_2$  de aproximadamente 30%. Para poder estabelecer uma comparação com os resultados obtidos para os aluminossilicatos de ítrio, avaliamos a dependência da evolução estrutural em função da concentração de sílica, para amostras tratadas a 800 e 900 $^{\circ}\text{C}$ . Essas temperaturas de tratamento térmico foram escolhidas com base nos resultados de análise térmica, onde foi possível estimar a ocorrência de processos associados à cristalização por volta de 900 $^{\circ}\text{C}$ . Temperaturas maiores não foram consideradas devido à fusão de algumas composições (0-20% de  $\text{SiO}_2$ ) após tratamento térmico a 1000 $^{\circ}\text{C}/5\text{h}$  em forno convencional.

Os difratogramas da Figura 40 nos permitem avaliar a evolução estrutural, em função da concentração de  $\text{SiO}_2$ , de pós tratados (a) 800 e (b) 900 $^{\circ}\text{C}$ .

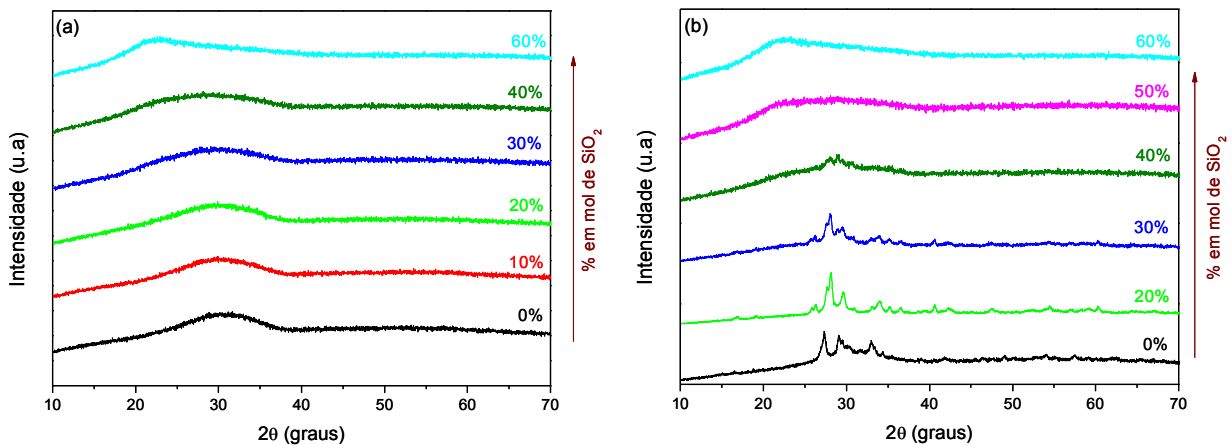


Figura 40 - Difratoogramas de DRX para pós do  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-GeO_2$  dopados com 1% em mol de  $Er_2O_3$  e com concentração molar fixa de 30% de  $GeO_2$ , tratados (a) 800 e (b) 1000°C

A análise da Figura 40 nos permite concluir que:

- Em concordância com a análise térmica por TG e DSC, todas as amostras se encontram amorfas quando tratadas a 800 °C [Figura 40(a)]. É interessante observar que o aumento da concentração de  $SiO_2$  é acompanhado por um deslocamento da banda amorfa de 32 para 22°. Dessa forma podemos inferir que a banda em torno de 22° está associada à fase amorfa rica em  $SiO_2$ , enquanto que a banda em 32° está associada à fase amorfa de  $GeO_2$ ;
- Aumentando-se a temperatura de tratamento térmico de 800 para 900°C, amostras com alta concentração de  $SiO_2$  (40 - 60%) ainda continuam amorfas, devido à grande quantidade de dois formadores vítreos ( $GeO_2$  e  $SiO_2$ ). Composições dentro do sistema  $GeO_2-SiO_2$  são bem conhecidas na literatura (34). Unidades tetraédricas  $SiO_4$  e  $GeO_4$  formam uma estrutura complexa com elevados números de coordenação e grande variedade de sítios dopantes. Devido à elevada habilidade em formar vidros, composições desses sistemas normalmente exibem estruturas amorfas. No entanto, para as amostras com baixa concentração de sílica (0 - 30%), concentrações maiores de  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$  favorecem a ocorrência da cristalização. Para facilitar o reconhecimento das fases cristalinas envolvidas neste processo de cristalização, os difratogramas destas amostras podem ser vistos separadamente na Figura 41, cujos picos foram indexados por símbolos para facilitar o reconhecimento das fases cristalinas.



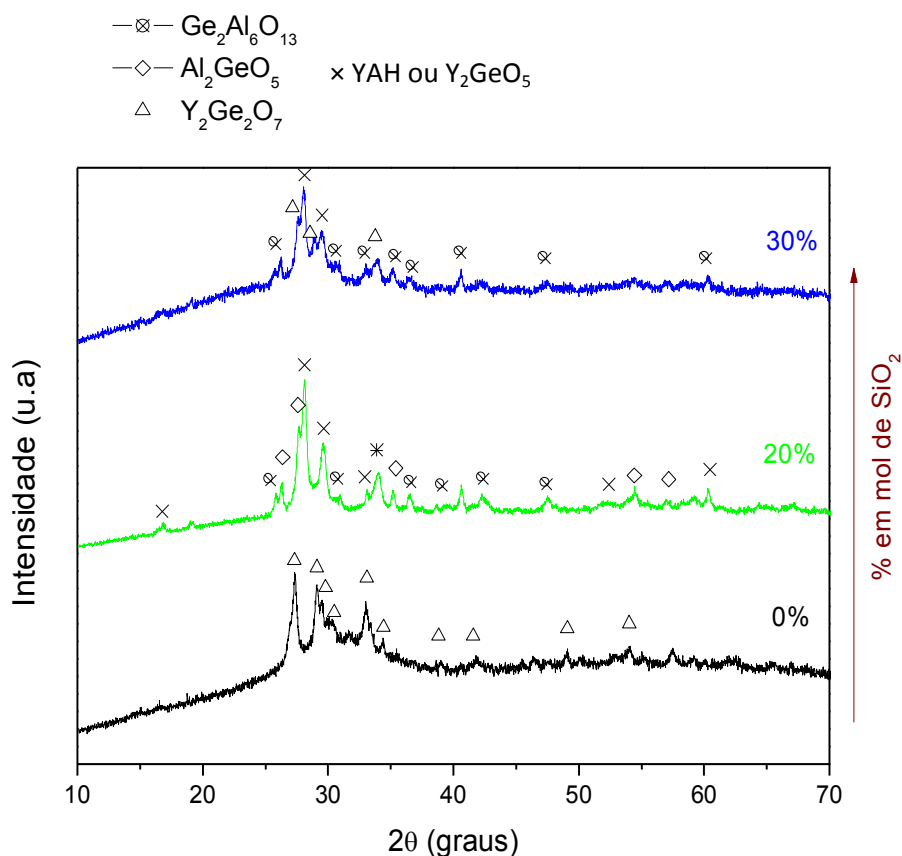


Figura 41 - Difratoformas de DRX para pós do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  com baixa concentração de  $\text{SiO}_2$  (0 - 30%), dopados com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e com concentração molar fixa de 30% de  $\text{GeO}_2$ , tratados  $900^\circ\text{C}$ . Os picos foram indexados por símbolos para facilitar o reconhecimento das fases cristalinas

Tabela 11 - Evolução da cristalinidade (parâmetro A.A) e reconhecimento das fases cristalinas dos pós do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  com baixa concentração de  $\text{SiO}_2$  (0 - 30%) tratados a  $900^\circ\text{C}$ . O parâmetro A.A está associado quantitativamente à porção amorfa da amostra

Amostra	$900^\circ\text{C}$
	$\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (fase majoritária)
0% $\text{SiO}_2$	Área amorfa = 34000
	Várias fases observadas:
20% $\text{SiO}_2$	$\text{Ge}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ , YAH, $\text{Al}_2\text{GeO}_5$ , $\text{Y}_2\text{GeO}_5$
	Área amorfa = 22060
	Várias fases observadas:
30% $\text{SiO}_2$	$\text{Ge}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ , YAH, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$
	Área amorfa = 35080

A associação da Figura 41 com os dados da Tabela 11, nos permite concluir que:

- Embora os valores de  $A.A$  estejam susceptíveis a erros associados ao processo de deconvolução dos difratogramas em curvas gaussianas, este parâmetro foi considerado para comprovar que as amostras são semi-cristalinas, com fases amorfas que podem conter  $GeO_2$  e  $SiO_2$ ;
- Assim como nas composições do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ , várias fases polimórficas são encontradas, com fases de germanatos de ítrio e alumínio sendo dominantes. A fase silicato  $Y_2Si_2O_7$  só é verificada quando a quantidade de sílica é de 30%. Dentre as fases polimórficas do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3$  apenas a fase YAH é verificada e, como vimos anteriormente (sub-seções 7.5 e 7.6), trata-se de uma fase instável e cujo aparecimento pode estar associado à presença de resíduos decorrente da síntese das amostras por método químico (sol-gel/Pechini).

Resultados por caracterização óptica (sub-seção 9.6) irão mostrar se os efeitos da composição e do tratamento térmico na separação de fases do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-GeO_2$  são eficientes ou não para o processo de otimização das propriedades ópticas dos íons de  $Er^{3+}$  incorporados nestas matrizes.

## 9.5 Caracterização por espectroscopia vibracional no IR (FT-IR)

Espectros vibracionais no IR foram medidos com o objetivo de avaliar a energia máxima de fônon -  $W_{max}$  (associada aos modos vibracionais) das diferentes matrizes em que os íons de  $Er^{3+}$  foram incorporados. Assim como na análise feita com os aluminossilicatos de ítrio, os espectros dos pós do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-GeO_2$  são avaliados em função do aumento da concentração de sílica, levando em conta duas temperaturas de tratamento térmico: 800 e 900°C.

A Figura 42 ilustra os espectros de FT-IR dos pós do sistema com  $GeO_2$ , tratados a (a) 800 e (b) 900 °C.

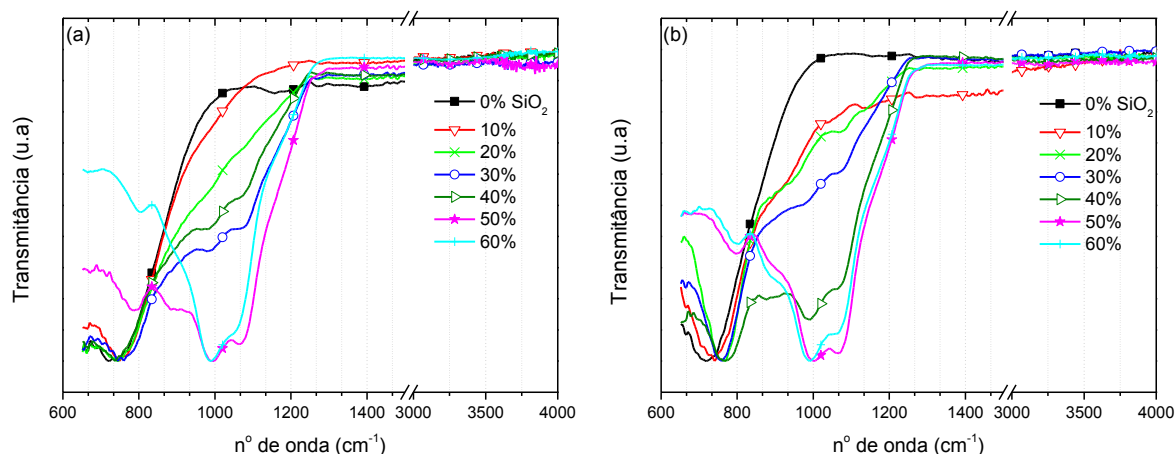


Figura 42 - Espectros de FT-IR dos pós do sistema com  $\text{GeO}_2$ , tratados a (a) 900 e (b) 1000°C

Com base na literatura e comparando as bandas encontradas em cada um dos espectros da Figura 42, temos:

- **Banda em 1070  $\text{cm}^{-1}$** : atribuída a vibrações de estiramento anti-simétrico dos oxigênios que ligam duas unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  (34). Por ser uma banda atribuída à estrutura dos silicatos, se torna mais evidente em composições com alta concentração de sílica (50 e 60%);
- **Banda em 990  $\text{cm}^{-1}$** : atribuída a vibrações dos oxigênios na ligação  $\text{Si} - \text{O} - \text{Ge}$ , a qual conecta unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  e  $\text{GeO}_4$  (116). Amostras com concentração  $\geq 30\%$  exibem esta banda, porém é mais intensa quando a concentração de sílica é  $\geq 50\%$ , sem grandes variações com o aumento de temperatura. No entanto, para a amostra com 40% de  $\text{SiO}_2$ , esta banda se torna mais evidente quando a temperatura aumenta de 800 para 900°C;
- **Banda larga em torno de 740 e 800  $\text{cm}^{-1}$** : a banda em 740  $\text{cm}^{-1}$  é observada para amostras com concentração de sílica  $\leq 40\%$  e é atribuída a vibrações da ligação  $\text{Al} - \text{O} - \text{Ge}$ . Para maiores concentrações, a banda em 800  $\text{cm}^{-1}$  é que passa a ser verificada e é atribuída a vibrações da ligação  $\text{Al} - \text{O} - \text{Si}$  (5). Não encontramos na literatura a posição das bandas associadas a ligações com  $\text{Y}^{3+}$ ;
- **Banda em 880  $\text{cm}^{-1}$** : atribuída à vibração de estiramento dos tetraedros  $\text{GeO}_4$  contendo oxigênio ligante (116). Para  $T = 800^\circ\text{C}$ , essa banda só é verificada para amostras com 50% de  $\text{SiO}_2$ . Aumentando a temperatura para 900°C, essa banda é mais evidente para a concentração de 40%;

- Ao contrário do que foi visto nas composições de aluminossilicatos de ítrio, não foram verificados os modos vibracionais associados à estrutura dos aluminatos, de modo que podemos concluir que as estruturas de germanatos e silicatos são dominantes nas composições dos pós do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-GeO_2$ ;
- Os resultados de DRX (sub-seção 9.4) revelaram a presença de fases cristalinas em amostras com baixa concentração de  $SiO_2$  ( $\leq 30\%$ ) quando tratadas a  $900^\circ C$ . No entanto, as bandas verificadas nos espectros de FT-IR são largas e com baixa intensidade, confirmando a semi-cristalinidade dessas amostras;
- **Banda larga em  $3000-3450\text{ cm}^{-1}$** : atribuída a vibração de estiramento da ligação O – H (95). Grupos hidroxilas são considerados um dos principais responsáveis pela supressão da emissão fotoluminescente em  $1540\text{ nm}$  dos íons de  $Er^{3+}$ . Como esta banda não foi verificada em nenhuma das amostras, podemos concluir que o tratamento térmico, até mesmo a  $800^\circ C$ , foi eficiente na eliminação de hidroxilas.

Além da informação sobre a estrutura a curta distância do material estudado, os espectros de FT-IR podem ser utilizados para estimar a energia máxima de fônon da matriz ( $W_{max}$ ), a qual pode ser associada ao modo vibracional de mais alta energia. Os valores encontrados para cada uma das amostras tratadas a  $800$ ,  $900$  e  $1000^\circ C$ , em função da concentração de  $SiO_2$ , podem ser vistos na Tabela 12.

Tabela 12 - Energia máxima de fônon em função da concentração de  $SiO_2$  para pós do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-GeO_2$  (com 30% em mol de  $GeO_2$ ) tratados a  $800$ ,  $900$  e  $1000^\circ C$

% em mol de $SiO_2$	$W_{max}(cm^{-1}) - 800^\circ C$	$W_{max}(cm^{-1}) - 900^\circ C$	$W_{max}(cm^{-1}) - 1000^\circ C$
0	743	715	Fundiu
10	743	741	Fundiu
20	743	990*	Fundiu
30	1070	1070	1070
40	1070	1070	985*
50	985	1070	1070
60	1070	1070	1070

\* Apesar desta banda ser a mais evidente, aparece um ombro em  $1070\text{ cm}^{-1}$ .

É importante lembrar que a energia máxima de fônon está intimamente relacionada à taxa de relaxação multifônon. Quanto maior é o valor de  $W_{\max}$ , maior é a probabilidade de perda não-radiativa de energia por relaxação multifônon. Portanto, trata-se de um parâmetro importante no processo de otimização da emissão fotoluminescente dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  no NIR e, como vimos na Tabela 12, esse valor é dependente da concentração de  $\text{SiO}_2$ . Não são verificadas variações significativas na  $W_{\max}$  quando a temperatura aumenta de 800 para  $1000^\circ\text{C}$ .

## 9.6 Caracterização óptica (Medidas de FL e tempo de vida)

De acordo com a primeira etapa do processo de caracterização óptica, a Figura 43 mostra os espectros de FL correspondentes à transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  para os pós do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ , com concentração molar fixa de aproximadamente 30% de  $\text{GeO}_2$ , tratados a (a) 800, (b) 900 e (c)  $1000^\circ\text{C}$ , com excitação a 980 nm de um laser de diodo. É importante lembrar que todos os pós estão dopados com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Para  $T = 1000^\circ\text{C}$ , amostras com  $x \leq 20$  fundem.

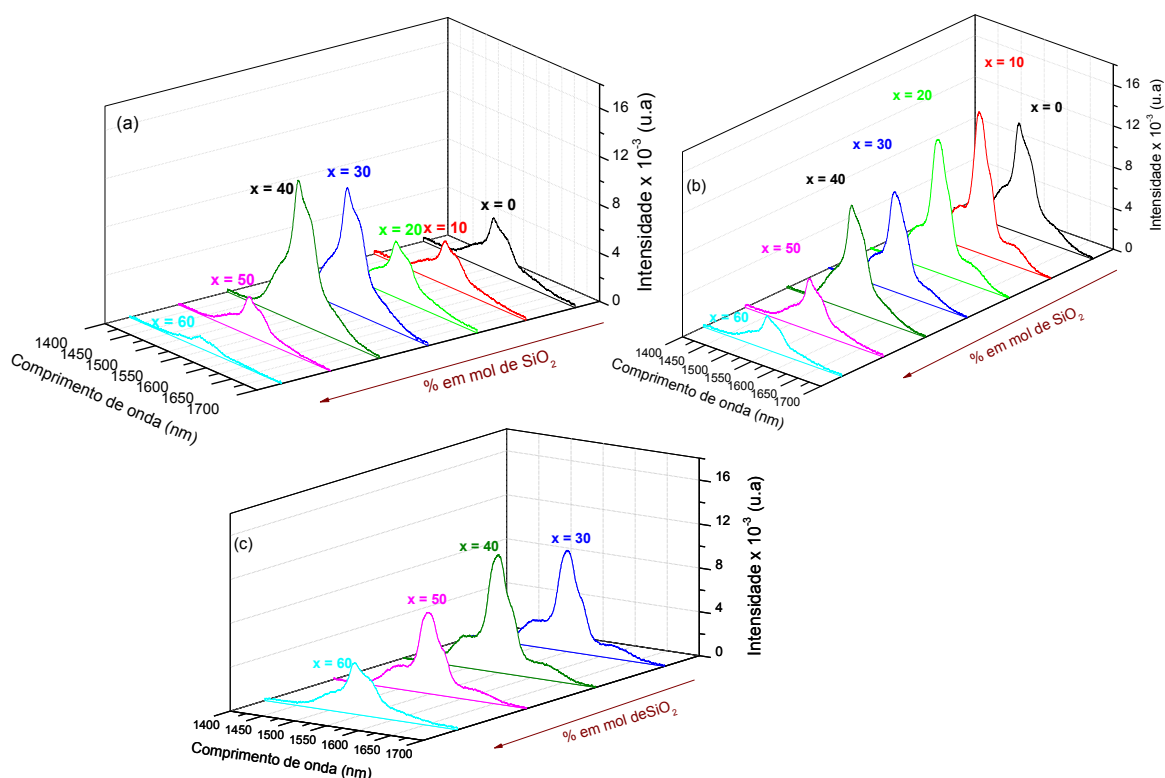


Figura 43 - Espectros de FL da transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  de pós do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ , com concentração molar fixa de aproximadamente 30% de  $\text{GeO}_2$ , tratados a (a) 800, (b) 900 e (c)  $1000^\circ\text{C}$ . As medidas foram feitas à temperatura ambiente com excitação de 980 nm de um laser de diodo. A seta indica o sentido do aumento da concentração de  $\text{SiO}_2$  ( $x$ )

Na tentativa de encontrar os valores de  $x$  e  $T$  que otimizam a intensidade e a largura da emissão, os valores de  $I_{\max}$  e da FWHM em função de  $x$  para  $T= 800, 900$  e  $1000^{\circ}\text{C}$  podem ser melhores visualizados na Figura 44.

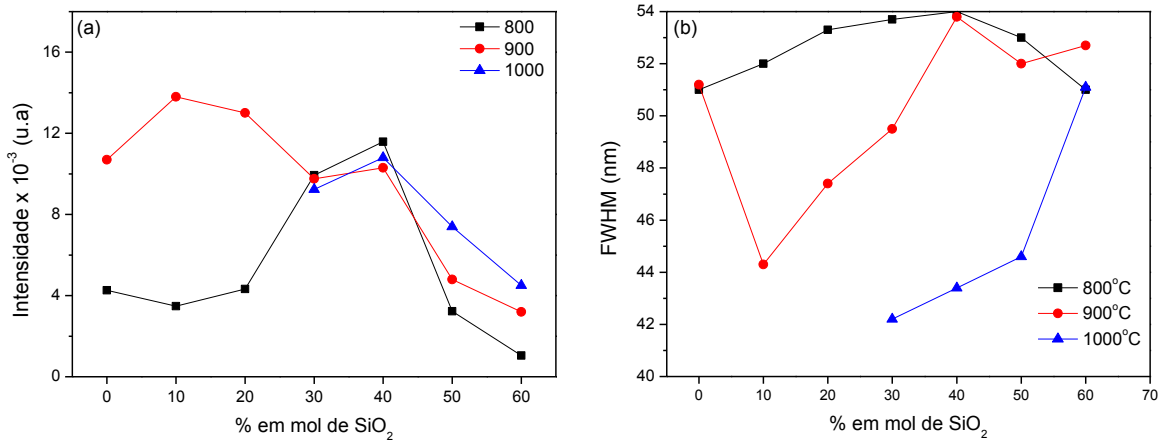


Figura 44 - Valores de (a)  $I_{\max}$  e (b) FWHM em função da concentração de  $\text{SiO}_2$  ( $x$ ) de pós do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ , tratados a  $800, 900$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ . As amostras para  $x \leq 20$  fundem para  $T= 1000^{\circ}\text{C}$

### 9.7 Mecanismos associados às variações de $I_{\max}$

Para avaliar as variações nos valores de  $I_{\max}$  em função da concentração de sílica e da temperatura de tratamento térmico, vamos considerar os seguintes mecanismos:

#### - Relaxação multifônon:

Associada à energia máxima de fônon da matriz ( $W_{\max}$ ). Os resultados foram encontrados pela análise dos espectros de FT-IR das amostras e estão listados na Tabela 12.

#### - Observação do efeito de UP-conversion:

A Figura 45 mostra a dependência dos espectros de conversão ascendente com o aumento da concentração de  $\text{SiO}_2$ , levando em conta a temperatura de tratamento térmico que otimiza a intensidade da emissão em  $1540 \text{ nm}$  ( $T= 900^{\circ}\text{C}$ ). Os espectros para  $T= 1000^{\circ}\text{C}$  não apresentam variações significativas, de modo que não foram considerados.

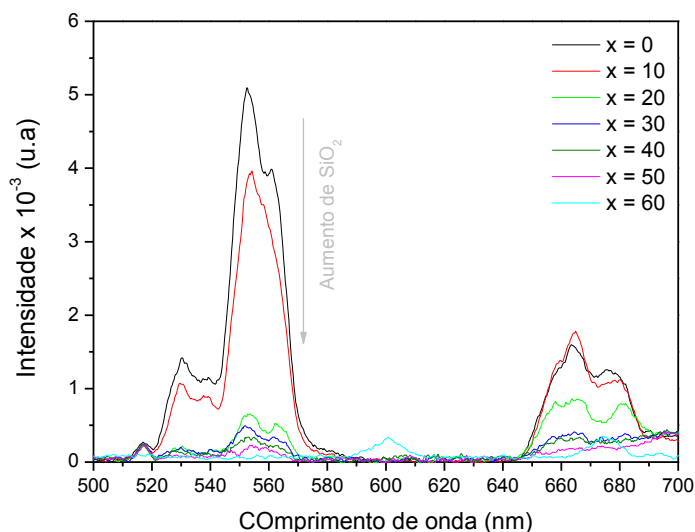


Figura 45 - Dependência dos espectros de conversão ascendente com a concentração de  $\text{SiO}_2$  ( $x$ ) dos pós do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  tratados a  $900^\circ\text{C}$ . Estes espectros foram medidos à temperatura ambiente, com excitação em  $980\text{ nm}$

A Figura 45 revela que o efeito de conversão ascendente com emissões verde e vermelha só é significativo para amostras com  $x \leq 20$ . Quando a concentração molar de  $\text{SiO}_2$  ultrapassa os 30%, tal efeito não é verificado.

#### - Valores obtidos para o tempo de vida ( $\tau$ ):

O tempo de vida do nível  $^4\text{I}_{13/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  ( $\tau_{13/2}$ ) é um parâmetro importante para amplificação óptica, pois garante a inversão da população. Corresponde ao tempo característico de decaimento da população deste nível. Vários processos podem ser responsáveis por este decaimento:

- *Emissão espontânea*: processo radiativo que leva à emissão em  $1540\text{ nm}$ ;
- *Processos não-radiativos*, como a relaxação assistida por fônons, perda de energia para grupo hidroxilas e processos de conversão ascendente de energia (com emissão vermelha). O principal efeito do aumento destes processos é a diminuição do tempo de vida.

Para as amostras consideradas, com  $x = 0 - 60$  e tratadas a  $900$  e  $1000^\circ\text{C}$ , o  $\tau_{13/2}$  foi medido e os resultados encontrados podem ser vistos na Tabela 13.

Tabela 13 - Tempo de vida do nível  ${}^4I_{13/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$  ( $\tau_{13/2}$ ) para dos pós do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-GeO_2$ , tratados a 900 e 1000°C. Todas essas amostras são dopadas com 1% em mol de  $Er_2O_3$

% molar de $SiO_2$	$\tau_{13/2}$ (ms) -900°C	$\tau_{13/2}$ (ms) -1000°C
0	1.9	Pó funde
10	3.9	Pó funde
20	3.3	Pó funde
30	2.4	4.1
40	1.7	3.9
50	Sinal baixo	3.2
60	Sinal baixo	0.6

Para  $x \geq 10$  podemos observar que o aumento da concentração de  $SiO_2$  é acompanhado pela diminuição do  $\tau_{13/2}$ , mesmo com a diminuição do efeito de conversão ascendente com emissão vermelha. Embora os resultados de FT-IR não revelem a presença de grupos hidroxilas, as variações nos valores do tempo de vida do nível  ${}^4I_{13/2}$  revelam que o aumento de  $x$  está aumentando a perda de energia por decaimento não-radiativo em sítios de  $Er^{3+}$  coordenados por impurezas na rede. Essa perda se torna bastante eficiente quando há um aumento da interação íon-íon. Na transição de  $x = 0$  para  $x = 10$  há um aumento do  $\tau_{13/2}$ , o qual pode estar associado à diminuição desta perda não-radiativa de energia.

#### - Associação entre os mecanismos e os efeitos em $I_{max}$

Com base na discussão feita para os pós de aluminossilicatos de ítrio (seção 7), concluímos que a  $I_{max}$  é resultado da combinação entre duas parcelas de contribuição, sendo:

-Primeira parcela da contribuição é dada pelo equilíbrio da combinação (eficiência da transferência da população do nível  ${}^4I_{11/2}$  para o nível  ${}^4I_{13/2}$  + emissão verde por CA) com a eficiência do bombeio (associada à cristalinidade das amostras);

- Segunda parcela de contribuição é dada pela combinação (perda de energia em íons coordenados por grupos hidroxilas ( $OH^-$ ) + emissão vermelha por CA), representada quantitativamente pelo tempo de vida do nível  ${}^4I_{13/2}$ .



Considerando os mecanismos envolvidos na primeira parcela da contribuição para  $I_{\max}$ , os resultados de FT-IR (Tabela 12) mostraram que as amostras com  $x \geq 30$  exibem maior energia máxima de fônon, aumentando a eficiência da transferência da população do nível  ${}^4I_{11/2}$  para o nível  ${}^4I_{13/2}$ . Esse aumento é totalmente compensado pela diminuição da eficiência de bombeio em popular o nível  ${}^4I_{11/2}$ , já que tais amostras são amorfas. Mesmo que o efeito de conversão ascendente (com emissões verde e vermelha) não esteja sendo significativo quando a concentração molar de  $\text{SiO}_2$  é superior a 30%, a combinação da diminuição do  $\tau_{13/2}$  com a diminuição da eficiência de bombeio implica na diminuição de  $I_{\max}$ .

Para  $x \leq 20$ , a cristalinidade e a presença de várias fases cristalinas (germanatos e silicatos de alumínio e ítrio) passam a ser os aspectos mais significativos para o aumento da emissão no NIR. Nestas amostras, observa-se a conversão ascendente com emissão verde por ESA (processo favorecido pela baixa energia de fônon da matriz), já que a fase dominante destas amostras é o YAG. De acordo com os dados da Tabela 1, o tempo de vida do estado  $I_{13/2}$  (~10 ms) e  $I_{11/2}$  (~7 ms) do YAG são elevados, favorecendo a ocorrência do efeito de conversão ascendente por absorção do estado excitado.

### 9.7.1 Valores de FWHM

Correlacionando os resultados da Figura 44(b) com os aspectos abordados na discussão anterior, é possível concluir que:

- O aumento da intensidade da emissão é acompanhado pela diminuição da largura, de modo que podemos concluir que  $I_{\max}$  exibe forte dependência com o alargamento não-homogêneo;
- Ao contrário do que foi encontrado para os pós de aluminossilicatos de ítrio, o aumento da concentração de  $\text{SiO}_2$  não favorece o aumento da emissão, mas favorece o aumento de FWHM, provavelmente devido à dispersão aleatória dos sítios de  $\text{Er}^{3+}$ ;
- Para  $x \geq 30$ , o aumento da temperatura não afeta os valores de  $I_{\max}$ . No entanto, para baixas concentrações, o aumento de  $T$  de 800 para 900°C é acompanhado pelo aumento da emissão e para  $T = 1000^\circ\text{C}$  essas amostras fundem. Se levarmos em conta o mesmo tipo de análise feita

para os pós do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ , onde associamos a intensidade da emissão com os resultados de DRX, observamos mais uma vez que quando há a coexistência de fase amorfa com uma variedade de fases cristalinas, a intensidade da emissão em 1540 nm atinge seu valor máximo. A diferença com relação aos aluminosilicatos é que, nos pós com  $GeO_2$ , o aparecimento de várias fases cristalinas é acompanhado pela diminuição do alargamento não-homogêneo, de modo que podemos inferir que os íons de  $Er^{3+}$  passam a ocupar sítios de uma fase cristalina preferencial. Por este motivo o  $\tau_{13/2}$  também diminui com o aumento da concentração de  $SiO_2$ . No caso dos aluminosilicatos, os íons de  $Er^{3+}$  podem ocupar aleatoriamente os sítios das várias fases do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3$ .

### 9.7.2 Conclusões parciais

Portanto, dentre as várias composições do sistema  $(70-x) Y_3Al_5O_{12} - 30 GeO_2 - (x) SiO_2$ , com  $x = 0 - 60$  em porcentagem molar, as amostras que exibem condições ótimas de emissão, largura e  $\tau$  são:

- Amostras com  $x \leq 20$ , tratadas a  $900^\circ C$  com  $FWHM = 44-51$  nm e  $\tau = 1.9 - 3.9$  ms. Tais valores encontrados para a largura da emissão no NIR são comparáveis aos encontrados na literatura para o sistema  $Al_2O_3-SiO_2-GeO_2$ , com valores de que variam de 41 a 60 nm (117, 118). Valores encontrados para o sistema  $SiO_2-GeO_2$  são inferiores, da ordem de 30 nm (119). Já os maiores valores encontrados para o tempo de vida também são comparáveis aos conhecidos na literatura para o sistema  $Al_2O_3-SiO_2-GeO_2$  [  $\sim 3.6$  ms (86)]. O valor encontrado em matrizes de  $SiO_2-GeO_2$  chega a ser de 8.7 ms (120). Pós sintetizados pelo mesmo método de síntese utilizado neste trabalho, com composições dadas por  $(100-x) (70\% SiO_2 - 30\% Al_2O_3) - (x) GeO_2$ , exibiram valores para o tempo de vida da ordem de 5.6 ms para  $x = 30\%$  (porcentagem molar) e dopagem com 1% em mol de  $Er_2O_3$  (85);

- Pós com  $x \leq 20$  e tratados a  $1000^\circ C$  fundem, favorecendo a obtenção de filmes por PVD utilizando-se pastilhas destes pós. Essa diminuição na temperatura de fusão favoreceu a evaporação completa da pastilha, permitindo a obtenção de filmes com quantidade significativa de íons de  $Er^{3+}$ .

## 10 FILMES FINOS DO SISTEMA $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - GeO_2$ SINTETIZADOS POR PVD

A técnica de evaporação por canhão de elétrons permite a obtenção de filmes finos utilizando-se como material-alvo (material colocado no cadinho e exposto ao feixe de elétrons) pastilhas dos pós com o material de interesse.

Pós com composições do sistema  $(70-x) Y_3Al_5O_{12} - 30 GeO_2 - (x) SiO_2$ , com  $x = 0 - 60$  representando a porcentagem molar de  $SiO_2$  e dopados com  $Er_2O_3$ , foram sintetizados via método Pechini modificado. A caracterização óptica e estrutural (em função de  $x$  e temperatura de tratamento térmico  $T$ ) destes pós foram descritas detalhadamente na seção 9. Para a obtenção dos filmes, consideramos pastilhas dos pós tratados a  $900^\circ C$ . É importante lembrar que na evaporação de filmes do sistema  $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ , após o processo de evaporação, observamos a formação de um resíduo com forte coloração rosa (provavelmente rico em  $Er_2O_3$ ), o qual não evaporou mesmo em condições limite de corrente e tensão do feixe de elétrons. Diante disso, para as composições do sistema com  $GeO_2$ , consideramos pós dopados com 5% em mol de  $Er_2O_3$  para aumentar a probabilidade de evaporação de íons de  $Er^{3+}$ .

Os filmes foram evaporados em substratos de soda-lima e sílica amorfa previamente limpos. Foi considerado o mesmo procedimento de limpeza descrito na sub-seção 8.1. O uso de substrato de sílica é importante para o desenvolvimento de dispositivos ópticos como guias de onda, onde o índice de refração é um parâmetro importante, como veremos mais adiante.

A Figura 46 mostra algumas amostras dos filmes evaporados a partir dos pós com diferentes concentrações de  $SiO_2$ . É importante destacar que os valores de  $x$  correspondem à concentração de  $SiO_2$  dos pós usados como precursores no processo de obtenção dos filmes. Não há um controle de estequiometria durante a evaporação por feixe de elétrons, de modo que o filme pode ter estequiometria bastante diferente da do pó, como veremos nos resultados de EDX na próxima sub-seção.

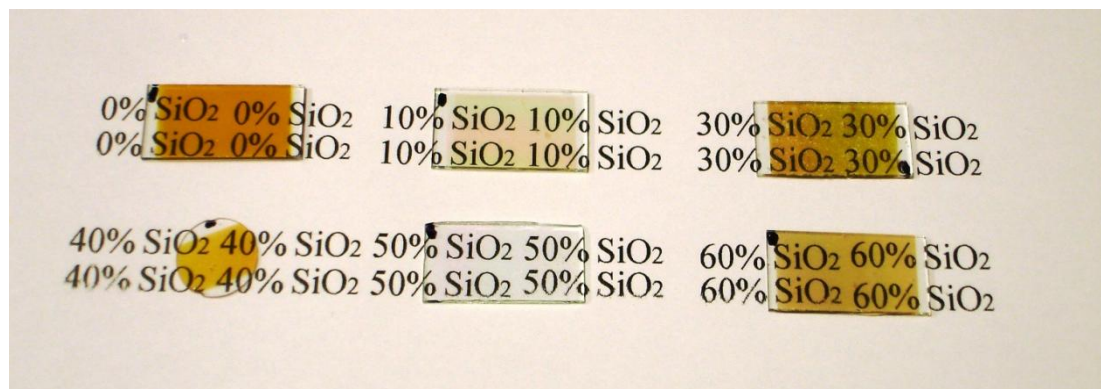


Figura 46 - Filmes finos obtidos pela técnica de PVD a partir de pastilhas dos pós do sistema  $(70-x)\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - 30\text{GeO}_2 - (x)\text{SiO}_2$  dopados com 5% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . A concentração molar de  $\text{SiO}_2$  ( $x= 0-60$ ) representa a composição da pastilha usada na evaporação. Como não há controle de estequiometria durante a evaporação por canhão de elétrons, a composição do filme é diferente da composição do precursor

Para o processo de caracterização, tanto óptica, estrutural e composicional, vamos considerar os filmes obtidos a partir dos pós com  $x = 10, 30$  e  $50$ . Tais valores revelam uma boa amostragem dos efeitos da composição da pastilha a ser evaporada na composição dos filmes e o correspondente efeito em suas propriedades ópticas, como veremos mais adiante (sub-seção 10.3). As composições estequiométricas das pastilhas, *em porcentagem atômica* de cada elemento, estão mostradas na Tabela 14. Para facilitar o reconhecimento da composição, cada pastilha é identificada por um número (1 – 3).

Tabela 14 - Composição estequiométrica (em porcentagem atômica) das pastilhas dos pós utilizados na obtenção de filmes finos pela técnica de PVD

Pastilha	$x$	% O	% Ge	% Al	% Si	% Y	% Er
1	10	62.83	10.59	13.24	3.53	7.95	1.86
2	30	64.09	10.23	8.53	10.23	5.12	1.80
3	50	65.28	9.9	4.12	16.49	2.47	1.74

Para os dois tipos de substratos considerados, vamos utilizar a seguinte notação: *SL* para substrato de soda-lima e *S* para substrato de sílica amorfa. Não verificamos variações significativas com relação ao tipo de substrato utilizado, já que os filmes aderiram muito bem em ambos. A única diferença é que o *S* permite a realização de tratamentos térmicos em

temperaturas mais elevadas, ao contrário do substrato *SL*, cuja temperatura limite de tratamento térmico é de 400°C.

Um dos problemas encontrados no uso na técnica de PVD é o controle da estequiometria. Mesmo mantendo as condições de evaporação (precursor, corrente e tensão do feixe de elétrons), é difícil ter um controle da taxa de evaporação. Por esta razão, para cada pastilha a ser evaporada, consideramos duas famílias de filmes. Cada família foi obtida em processos independentes de evaporação (mantendo as mesmas condições de corrente e tensão) e serão denotadas pelas letras **A** e **B**.

Portanto, para facilitar o reconhecimento dos filmes durante o processo de caracterização, vamos utilizar a seguinte notação ao longo do texto:

- **Nome do filme é dado por:** sigla *SL*(ou *S*) seguida de um número (1-3) seguido da letra *A* (ou *B*),

onde a sigla *SL*(ou *S*) indica o tipo de substrato, o número identifica a composição da pastilha usada na evaporação (Tabela 14) e a letra *A* (ou *B*) identifica a família do filme (associada a processos independentes de evaporação).

Escolhidos os filmes e devidamente identificados, a próxima etapa consiste na análise morfológica e composicional destes filmes, a qual tem um papel fundamental na determinação de suas propriedades ópticas e estruturais.

### **10.1 Análise morfológica (MEV) e composicional (EDX)**

Nesta etapa da análise vamos considerar os filmes: *SL-1A*, *SL-2A*, *SL-3A*. A Figura 47 mostra imagens obtidas por MEV de diferentes regiões da superfície do filme *SL-1A*.

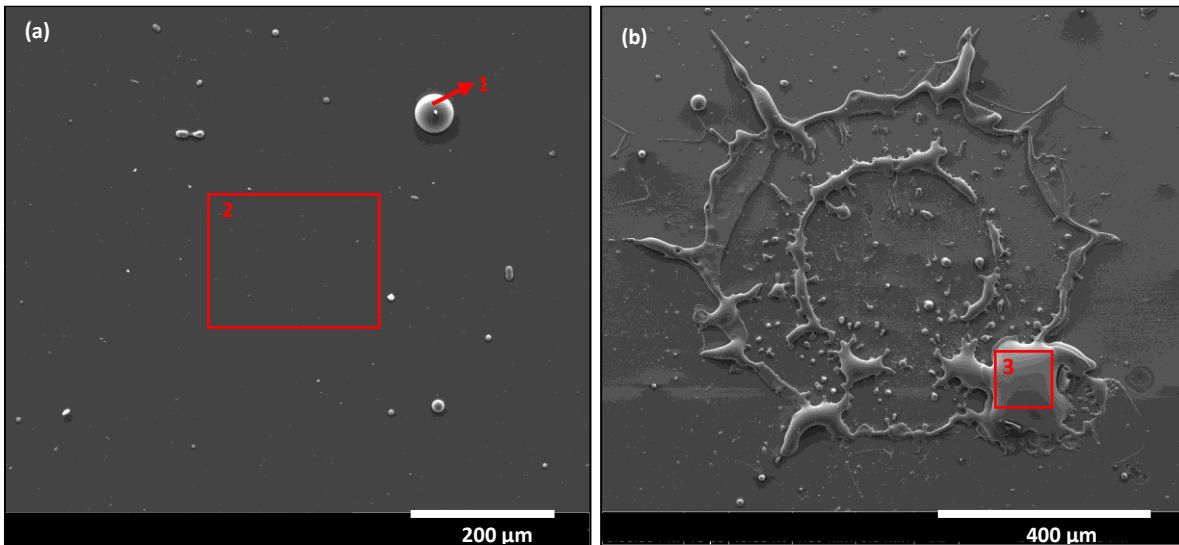


Figura 47 - Micrografias obtidas por MEV em diferentes regiões da superfície do filme *SL-1A*. Medidas de EDX foram realizadas nas regiões marcadas em vermelho

As micrografias (Figura 47) claramente revelam a não-uniformidade da superfície do filme em decorrência da grande concentração de defeitos e “ilhas” que chegam a ter dimensões suficientes para serem vistas a olho nu. Ao contrário do que foi verificado na deposição dos filmes a partir de pastilhas de pós do sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ , pastilhas com  $GeO_2$  fagulham com a incidência do feixe de elétrons. Podemos inferir que as ilhotas verificadas são resultantes deste processo de fagulhamento.

Embora a presença de imperfeições seja indesejada para aplicação destes filmes em dispositivos ópticos, a análise composicional desta superfície foi fundamental para esclarecer quais elementos (Y, Al, Si e/ou Ge) e suas respectivas concentrações favorecem a incorporação e a emissão fotoluminescente dos íons de  $Er^{3+}$  presentes nestes filmes.

Utilizando espectroscopia de dispersão de raio-X (EDX), foi possível obter uma análise quantitativa dos elementos que constituem o filme. A Figura 48 mostra os resultados obtidos para a composição das regiões 1 e 2 marcadas na Figura 47(a) e da região 3 mostrada na Figura 47(b). Para melhor visualização, consideramos apenas a porcentagem atômica dos elementos de interesse (Y, Al, Si e Ge), já que a composição de oxigênio não varia muito em relação à quantidade estequiométrica esperada (~ 62%).

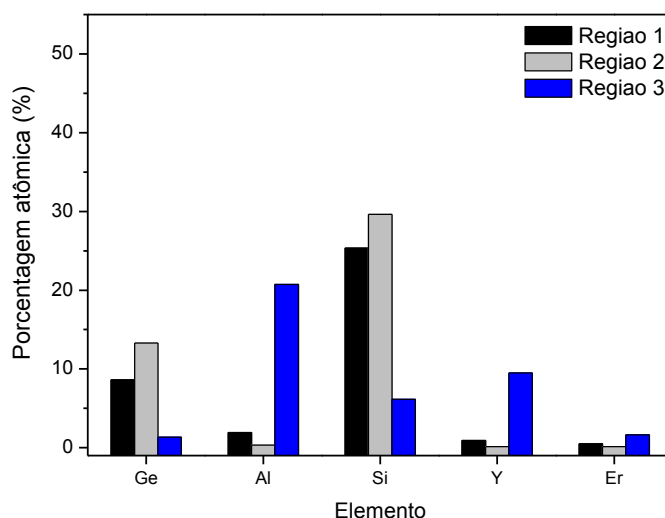


Figura 48 - Comparação da composição em diferentes regiões da superfície do filme *SL-1A* (as quais podem ser vistas na Figura 45) obtidas através de medidas de EDX

Com base na Figura 48, é importante observar que a única região com quantidade considerável de érbio é a região 3. Embora a área delimitada por esta região represente uma pequena parcela da “ilhota” resultante do fagulhamento da pastilha (quando exposta ao feixe de elétrons), medidas de EDX realizadas em diferentes regiões da Figura 47(b) revelaram que a área total desta figura exibe uma composição relativamente uniforme. Trata-se de uma região com baixa concentração de Ge ( $Ge:Si \sim 0.2$ , onde  $Ge:Si$  é a razão entre a porcentagem atômica de Ge em relação a de Si) com quantidade considerável de Al e Y. A região 1 exibe  $Ge:Si \sim 0.32$  com baixas concentrações de Al e Y e concentração não significativa de érbio. O mesmo é observado na região 2, com a diferença de que nesta região  $Ge:Si \sim 0.45$ . Estes resultados mostraram que apenas as regiões com considerável porcentagem de Al e Y exibiram concentração significativa de íons de  $Er^{3+}$ . Levando em conta o fato do filme como um todo não ter uma composição homogênea, foi definida uma composição média, a qual foi determinada pela média das porcentagens encontradas para cada elemento em várias regiões da superfície do filme. A composição média do filme *SL-1A* pode ser vista na Tabela 15. A precisão nas medidas foi associada ao valor do desvio padrão.

Tabela 15 - Composição média (em porcentagem atômica) dos filmes *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A*, determinada por medidas de EDX em várias regiões da superfície dos filmes

Filme	% O	% Ge	% Al	% Si	% Y	% Er
SL-1A	61 +/- 3	10 +/- 3	0.6 +/- 0.5	27 +/- 3	0.3 +/- 0.2	0.2 +/- 0.1
SL-2A	46 +/- 3	37 +/- 10	2 *	13 +/- 6	1*	0.3*
SL-3A	62 +/- 2	9.2 +/- 0.4	1.9 +/- 0.3	25 +/- 1	0.9 +/- 0.2	0.6 +/- 0.4
SL-1B	57 +/- 3	15 +/- 3	1.3*	25 +/- 3	0.3*	0.1*
SL-2B	62 +/- 8	32 +/- 15	2 +/- 1	14 +/- 9	0.49*	0.2*
SL-3B	52 +/- 4	3.7 +/- 2	19 +/- 2	18 +/- 1	6 +/- 1	1.3 +/- 0.1

\* Valores imprecisos, cuja margem de erro supera o valor encontrado. Nesses casos, a concentração do elemento deixa de ser significativa.

Medidas de EDX também foram realizadas no perfil lateral do filme, com o intuito de avaliar as variações de composição ao longo da espessura (Figura 49).

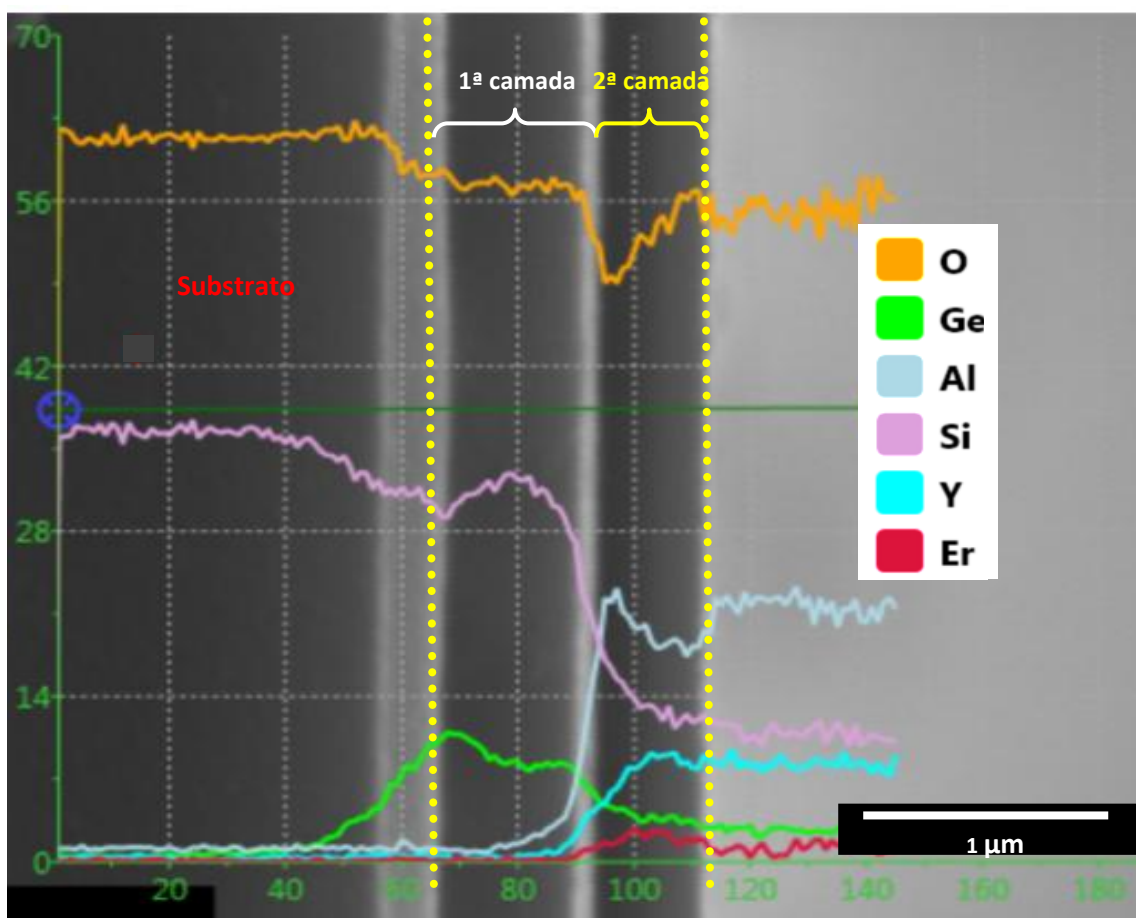


Figura 49 - Análise composicional por EDX no perfil lateral do filme *SL-1A*. É possível avaliar variações na composição ao longo da espessura. Os valores apresentados no eixo das abscissas estão em escala arbitrária. As linhas em amarelo delimitam a espessura do filme, composta por duas camadas com diferentes composições



Nesta figura não são verificadas variações abruptas de composição (ao longo da espessura) nas interfaces, válido tanto para a interface com o substrato quanto entre camadas com diferentes composições. Tal fato pode estar associado ao diâmetro do feixe de elétrons durante a realização das medidas de EDX.

Outro aspecto relevante a ser observado, assim como em todos os perfis de composições dos filmes considerados, é a detecção dos elementos (Y, Al, Ge, Si e/ou O) fora da região delimitada pela superfície do filme. Este resultado é consequência da não uniformidade da superfície dos filmes devido à presença das “ilhas”. A micrografia obtida por MEV apresentada na Figura 50 mostra o perfil da estrutura (a qual nomeamos de “ilha”) na superfície do filme *SL-IA*, a qual pode ter espessura superior à espessura do filme. Além disso, essa imagem também mostra que tais “ilhas” não são decorrentes do processo de nucleação ou coalescência do filme, mas sim do fagulhamento da pastilha durante a evaporação.

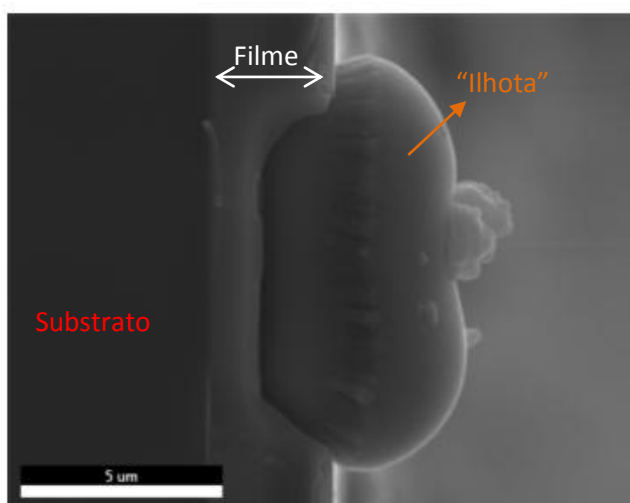


Figura 50 - Micrografia obtida por MEV que mostra o perfil de uma “ilha” (região com considerável concentração de Y, Al e Er) na superfície do filme *SL-IA*. Tais ilhotas são resultantes do processo de fagulhamento da pastilha durante o processo de evaporação por canhão de elétrons

Ainda com relação à Figura 49, é possível observar que o filme *SL-IA* exhibe duas camadas com composições diferentes:

- A primeira, a qual faz interface com o substrato, é composta basicamente por Si e Ge. No entanto, a concentração de Si é praticamente o dobro da concentração de Ge;

- A segunda apresenta Al e Y em sua composição. Nesta camada é observada uma concentração significativa de Er.

Portanto, para a pastilha 1 (Tabela 14), podemos deduzir que a evaporação de Si e Ge (sendo maior a evaporação de Si) ocorreu em baixas condições de corrente e tensão do feixe de elétrons, enquanto que a evaporação de Y e Al exigiu condições de mais alta corrente e tensão. Como a concentração de Er aumentou com a concentração de Y e Al, pudemos inferir que os íons de  $\text{Er}^{3+}$  estão incorporados em fases que contêm estes dois elementos.

Mesmo tipo de análise foi realizado no filme *SL-2A*, obtido a partir da evaporação de uma pastilha com maior concentração de sílica (pastilha 2 – Tabela 14) em comparação ao caso anterior. Assim como observado no filme *SL-1A*, a superfície do filme *SL-2A* também não é homogênea, como mostram as micrografias da Figura 51. A Figura 51(b) é a mesma mostrada em (a), só que no modo de detecção dos elétrons retroespalhados. Neste modo, o contraste (claro versus escuro) tem forte dependência com o número atômico dos elementos em cada região.

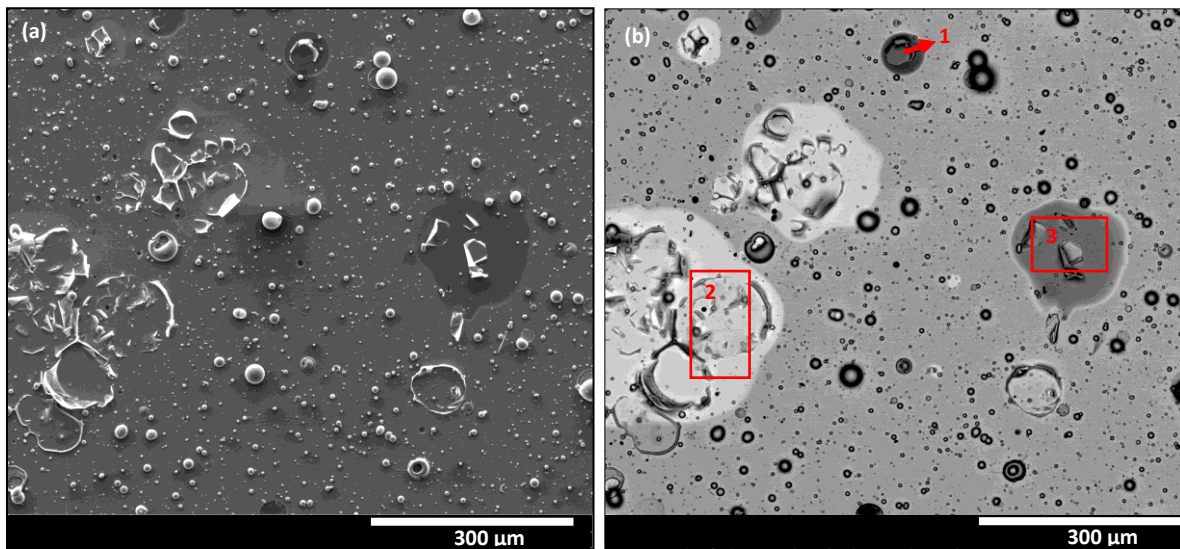


Figura 51 - Imagem da superfície do filme *SL-2A* obtida por MEV no modo (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados em diferentes regiões da superfície do filme. Medidas de EDX foram realizadas nas regiões marcadas em (b)

Medidas de EDX foram realizadas nas regiões 1, 2 e 3 marcadas na Figura 51(b). Os resultados encontrados para a porcentagem atômica dos elementos em cada uma das regiões estão mostrados na Figura 52. A concentração de oxigênio também foi considerada já que a

concentração encontrada para este elemento é menor que a esperada estequiometricamente (~64%).

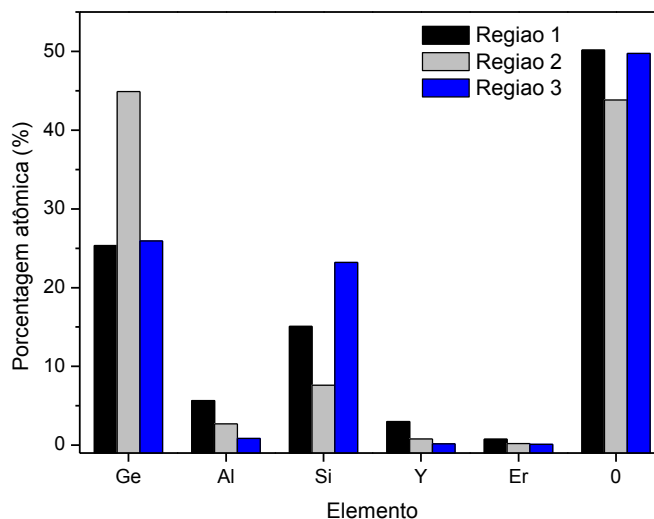


Figura 52 - Comparação da composição em diferentes regiões da superfície do filme *SL-2A* (as quais podem ser vistas na Figura 49) obtidas através de medidas de EDX

De acordo com a Figura 52, a região 1 é a que exibe maior concentração considerável de Er e mais uma vez corresponde à região com maior concentração de Y e Al. É fácil verificar que a diminuição da concentração destes dois elementos implica na diminuição da concentração de Er. Nesta região também é válido que  $Ge:Si \sim 1.68$ , enquanto que na região 2  $Ge:Si \sim 5.4$  e na região 3  $Ge:Si \sim 1.1$ , ou seja, todas as regiões exibem maior concentração de Ge. Tal resultado é diferente do encontrado para o filme *SL-1A*, pois neste filme a concentração de Si é maior que a de Ge. Outra notável diferença entre estes dois filmes está associada à densidade de ilhotas (regiões com concentração considerável de Er, Y e Al), a qual é maior no filme *SL-2A*. Portanto, de alguma forma, a evaporação de maior quantidade de Ge implica em maior fagulhamento e, conseqüentemente, maior quantidade de ilhotas é verificada. A composição média do filme *SL-2A* pode ser vista na Tabela 15.

Para avaliar a cinética da evaporação, medidas de EDX foram realizadas no perfil lateral do filme (Figura 53). A análise da figura nos mostra que o processo de evaporação se inicia com evaporação de Ge e Si. A taxa de evaporação de Ge inicialmente é maior que a do Si, até o momento em que atinge um máximo e a situação se inverte. Próximo à superfície, a taxa de evaporação do Si sofre uma diminuição devido a um aumento da evaporação de Al (e

provavelmente Y e Er, porém a concentração destes elementos foi tão baixa que não foi detectável).

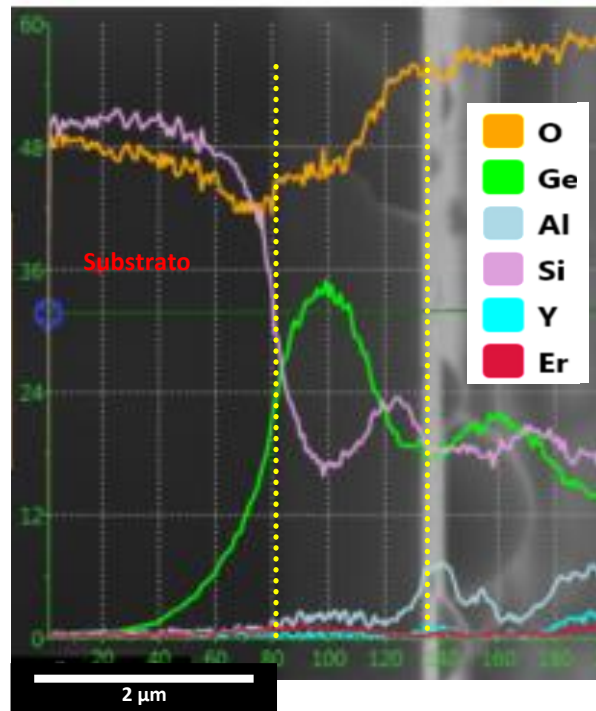


Figura 53 - Análise composicional por EDX no perfil lateral do filme *SL-2A*. É possível avaliar variações na composição ao longo da espessura. Os valores apresentados no eixo das abscissas estão em escala arbitrária. As linhas em amarelo delimitam a região do filme

A Figura 54 mostra as micrografias obtidas para o para o filme *SL-3A*, obtido a partir da evaporação da pastilha 3 (Tabela 13). Assim como no caso do *SL-1A*, a superfície deste filme é mais uniforme em comparação a do *SL-2A* (Figura 51), mas é possível verificar a presença de buracos e ilhotas (com considerável concentração de Er), a qual uma delas pode ser vista com destaque na Figura 54(b).

A análise composicional por medidas de EDX mostrou resultados bastante semelhantes aos obtidos para o filme *SL-1A*, os quais revelam que as regiões com alta concentração de Er (ilhotas) apresentam  $Ge:Si \sim 0.12$  e concentrações significativas de Al e Y.

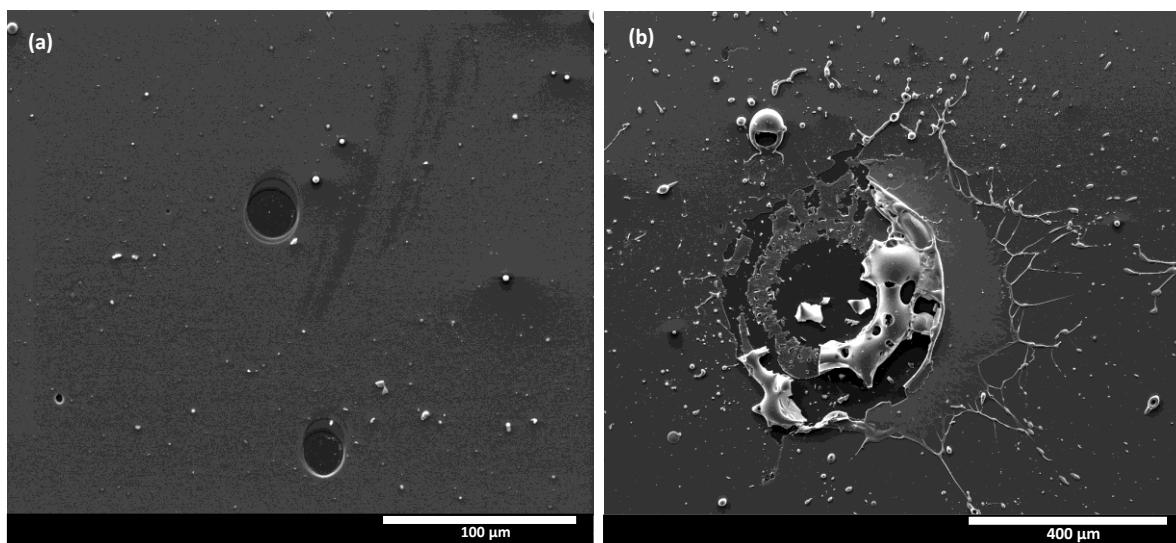


Figura 54 - Micrografias obtidas por MEV em diferentes regiões da superfície do filme SL-3A. Em (a) é possível ver defeitos como buracos e em (b) destaque dado à região (ilhota) com alta concentração de  $\text{Er}^{3+}$

De acordo com a Tabela 15, os filmes *SL-1A* e *SL-3A* exibem praticamente a mesma composição média, mas a cinética da evaporação em cada um deles é diferente, como pode ser visto na Figura 55. Ao contrário do que foi observado nos dois outros filmes, o filme *SL-3A* exibe taxas de evaporação que não variam muito ao longo da espessura do filme. No entanto, assim como para *SL-1A*, a evaporação de Si é maior que a evaporação de Ge.

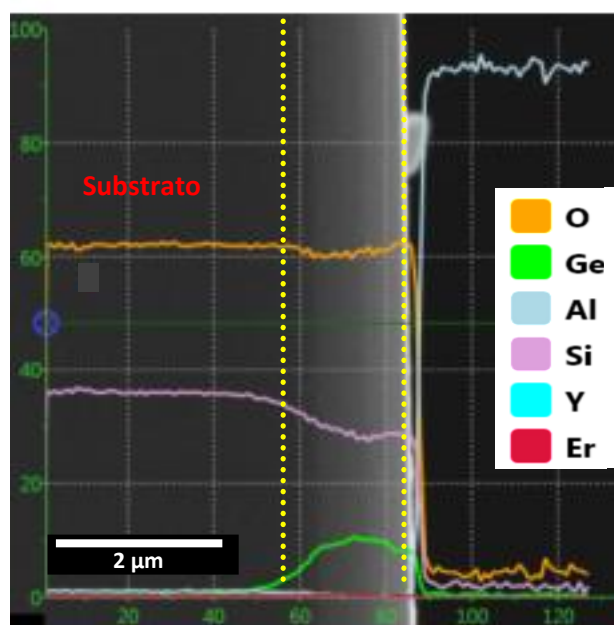


Figura 55 - Análise composicional por EDX no perfil lateral do filme *SL-3A*. É possível avaliar variações na composição ao longo da espessura. Os valores apresentados no eixo das abscissas estão em escala arbitrária. As linhas em amarelo delimitam a região do filme

Mesmo tipo de análise foi realizado nos filmes *SL-1B*, *SL-2B* e *SL-3B*, com o intuito de avaliar a existência de uma possível relação entre a composição da pastilha usada na evaporação e a composição do filme obtido. As composições médias de cada um dos filmes podem ser vistas na Tabela 15. Um resultado muito interessante é observado para o filme *SL-3B*. Dentre todos os filmes, é o único que combina melhor uniformidade da superfície [semelhante à mostrada na Figura 54(b)] com concentração considerável de Er ao longo de toda a superfície do filme. Este resultado pode ser consequência da cinética da evaporação, da qual podemos tirar algumas conclusões:

- *Para filmes SL-1 (obtidos a partir de pastilhas com concentração de Si menor que a concentração de Ge):* No início da evaporação, a taxa de evaporação do Si é maior que a do Ge, mas ambas são crescentes com o aumento da corrente e tensão do feixe de elétrons. Quando a evaporação do Ge e Si diminui, observa-se a evaporação de Al e, provavelmente Y e Er, de modo que tais elementos são encontrados distribuídos ao longo da espessura na região próxima à superfície dos filmes;

- *Para filmes SL-2 (obtidos a partir de pastilhas com mesma concentração de Si e Ge):* No início do processo de evaporação observa-se que a taxa de evaporação do Ge é maior que a do Si. É importante considerar que o aumento da taxa de evaporação do Ge favorece o fagulhamento da pastilha e, conseqüentemente, maior concentração de ilhotas é verificada na superfície do filme. Aumentando-se a corrente e a tensão do feixe de elétrons, a taxa do Ge aumenta (enquanto a do Si diminui), atinge um máximo e passa a diminuir (enquanto a do Si aumenta). Em condições de alta corrente e tensão, verifica-se a evaporação de Al e, provavelmente, Y e Er. Tais elementos não estão distribuídos uniformemente ao longo da espessura do filme, mas sim estão concentrados nas ilhotas que se encontram na superfície dos filmes. Vale lembrar que a densidade de ilhotas na superfície destes filmes é elevada;

- *Para filmes SL-3 (obtidos a partir de pastilhas com concentração de Si maior que a concentração de Ge):* A taxa de evaporação do Si é maior que a do Ge, mas ambas não sofrem variações significativas com o aumento da corrente e tensão. Tais filmes exibem composição uniforme de Ge e Si ao longo da espessura do filme, mas não exibem quantidade significativa de Y, Al e Er.

Tais conclusões com relação à cinética de evaporação estão representadas didaticamente através da Figura 56:

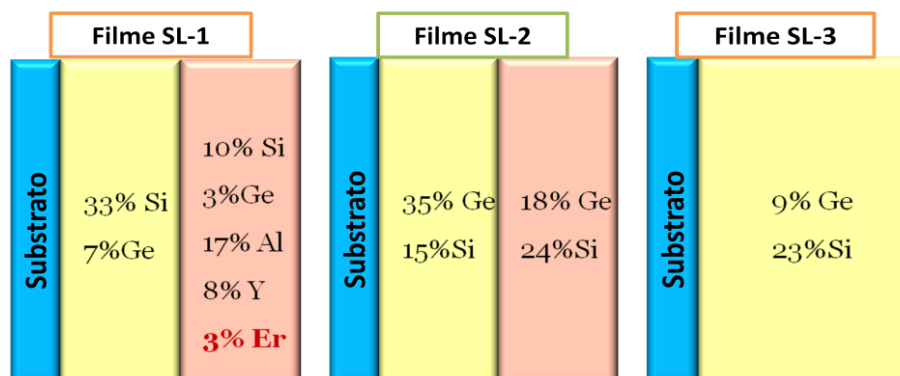


Figura 56 - Representação didática da análise composicional por EDX no perfil lateral dos filmes *SL-1*, *SL-2* e *SL-3*

A partir de uma breve análise da Figura 56, podemos concluir que dentre os filmes considerados, o único que exibe composição uniforme ao longo da espessura do filme é o *SL-3*. Composição uniforme é um dos pré-requisitos para aplicação deste filme como amplificador óptico. No entanto, no filme *SL-3* não foi detectada concentração significativa de érbio, impossibilitando sua aplicação. Portanto, ainda há um desafio na obtenção de filmes com a composição estudada a partir da técnica de PVD com boas propriedades de emissão dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ : a evaporação de quantidade significativa e uniforme de íons de  $\text{Er}^{3+}$  ao longo da espessura do filme.

## 10.2 Caracterização estrutural por DRX

Assim como os pós, os filmes obtidos foram submetidos a tratamentos térmicos com diferentes temperaturas  $T$  (até  $400^\circ\text{C}$  para filmes depositados em soda-lima e até  $700^\circ\text{C}$  para filmes depositados em sílica amorfa) com duração de 1h e taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Com o intuito de avaliar a cinética da cristalização em função de  $T$ , medidas de DRX foram consideradas. A Figura 57 mostra os resultados obtidos para os filmes *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A* após tratamento a  $400^\circ\text{C}$ .

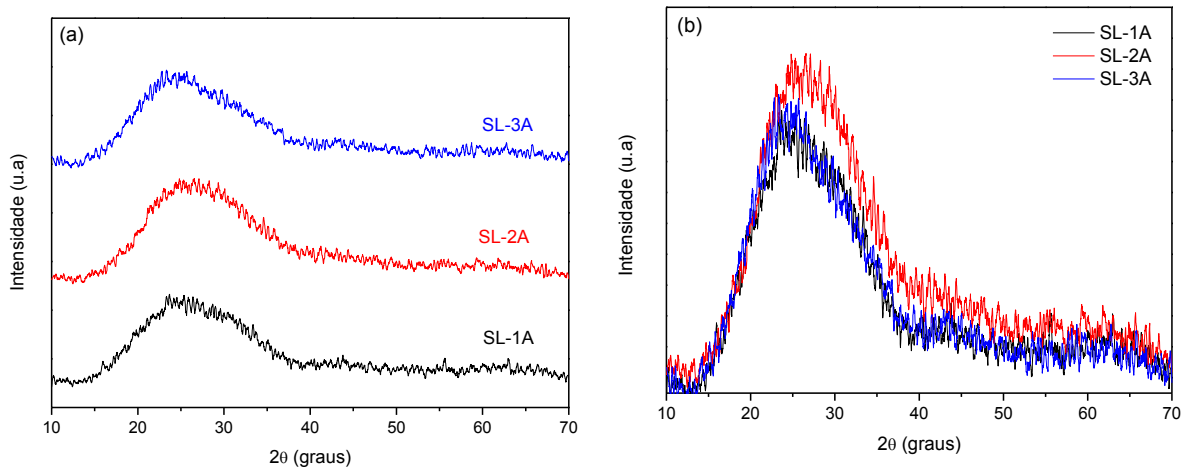


Figura 57 - (a) Difratomogramas dos filmes *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A* após tratamento térmico a 400°C durante 1h com taxa de aquecimento de 5°C/min. Em (b) é possível ver a contribuição da banda amorfa associada à fase rica em GeO<sub>2</sub> (~ 32°)

A partir da Figura 57 podemos observar que os filmes continuam amorfos após o tratamento térmico a 400°C. Resultados de DRX em pós do sistema com GeO<sub>2</sub> (sub-seção 9.4) mostraram que bandas amorfas centradas em ~32° são associadas a fases ricas em GeO<sub>2</sub>, enquanto que fases ricas em SiO<sub>2</sub> essa banda é centrada em ~22°. Os resultados de EDX para os filmes (sub-seção anterior) mostraram que o *SL-2A* é rico em Ge e, portanto, deve haver uma maior contribuição da banda amorfa centrada em 32° em seu difratograma, como mostrado na Figura 57(b). Para temperaturas acima de 400°C, foi necessário considerar filmes, com a mesma composição dos anteriores (obtidos no mesmo processo de evaporação), só que depositados em sílica amorfa: *S-1A*, *S-2A* e *S-3A*. No entanto, os filmes *S-1A* e *S-3A* trincaram após o tratamento térmico em temperaturas acima de 400°C. O filme *S-2A* resistiu até à temperatura de 700°C. Nesta temperatura a superfície do filme trinca, como pode ser visto na micrografia obtida por MEV (Figura 58).



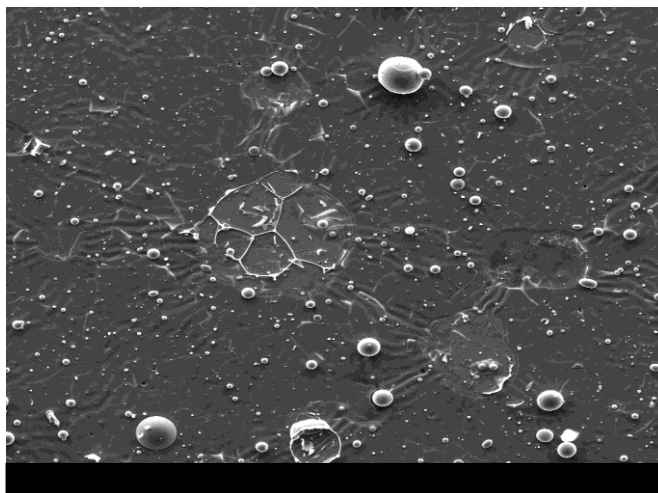


Figura 58 - Imagem obtida por MEV da superfície do filme S-2A após tratamento térmico a 700°C. As “estrias” e trincas observadas na superfície podem estar associadas ao processo de cristalização

O difratograma deste filme após o tratamento a 700°C revela a ocorrência de um processo de cristalização e está mostrado na Figura 59.

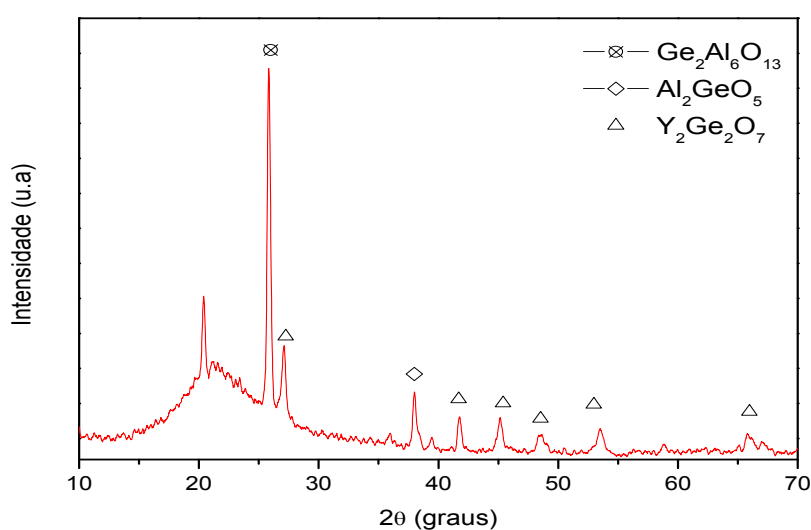


Figura 59- Difratograma do filme S-2A confirmando ocorrência de cristalização após tratamento térmico a 700°C. O pico que não foi indexado pode estar associado à fase YAG

É interessante considerar que com o tratamento térmico a 700°C ocorre a cristalização de fases de germanatos de ítrio e alumínio. O pico não indexado na Figura 59 pode estar associado ao aparecimento da fase YAG. Já a banda amorfa (centrada em ~ 22°) corresponde à porção amorfa rica em SiO<sub>2</sub>. Sistemas formados por GeO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> (dois formadores de rede), exibem uma estrutura resultante da interconexão entre as unidades tetraédricas SiO<sub>4</sub> e GeO<sub>4</sub>.

Com o aumento da temperatura pode haver uma ruptura da rede Si-O-Ge, permitindo a ocorrência de cristalização de fases com Ge. Essa ruptura da rede normalmente é acompanhada pela redução da energia de *bandgap* do material, como veremos a seguir. Mesmo comportamento foi exibido em filmes obtidos a partir da evaporação de pastilhas com  $x = 20$  e  $40$ .

### 10.3 Caracterização óptica dos filmes

#### 10.3.1 Emissão dos íons de $\text{Er}^{3+}$ para amplificação óptica

Quando se tem interesse na aplicação do filme como amplificador óptico da emissão em  $1.54 \mu\text{m}$ , o enfoque é dado na distribuição dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  na matriz e nos efeitos que afetam a população dos íons nos níveis envolvidos na transição óptica considerada. Os resultados de EDX mostraram que tais íons estão concentrados nas “ilhas” existentes na superfície dos filmes, as quais são regiões com maior concentração de Y e Al. Quando excitados com  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ , os filmes *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A* exibiram os espectros de emissão no NIR mostrados na Figura 60.

As variações observadas na emissão decorrente da transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  são fortemente dependentes da concentração de “ilhas” na superfície do filme. Apesar de detectável, a intensidade da emissão é muito baixa, de modo que não foi possível determinar parâmetros como o tempo de vida, ou observar processos de conversão ascendente utilizando-se os dispositivos experimentais disponíveis em nossos laboratórios. No entanto, quando lidamos com filmes finos que exibem transparência, outros parâmetros como índice de refração, espessura e energia de *bandgap* passam a ser relevantes para a caracterização óptica de materiais sob a forma de filmes, como mostra a sub-seção a seguir.

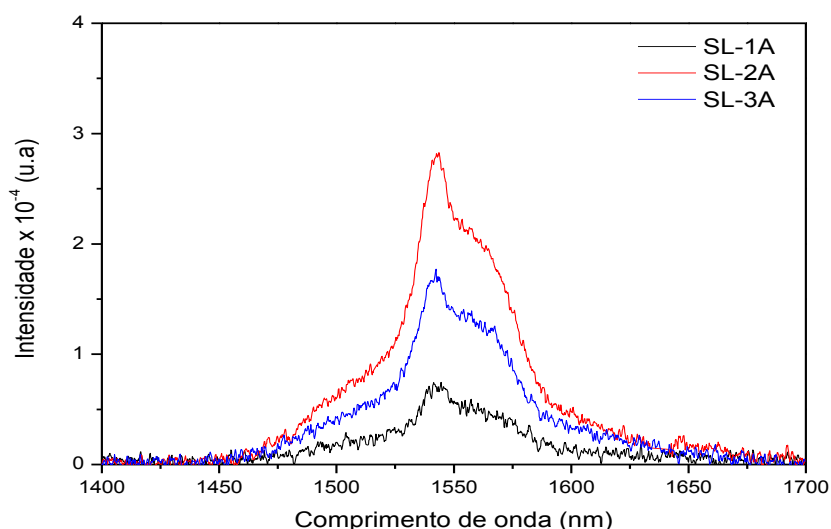


Figura 60 - Espectros de emissão no NIR dos filmes *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A* quando excitados em 980 nm por um laser de diodo

### 10.3.2 Guias de onda ópticos

Para transmitir a informação emitida por fontes de luz é preciso ter um meio material com baixa perda e que possa guiar a luz. Um dos materiais que apresentam essas qualidades é o vidro de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), o qual é o mais usado em guias de onda.

A transmissão por guiamento do feixe óptico num guia dielétrico evita a divergência dos feixes que é um inconveniente da transmissão no espaço livre. A fibra óptica, ou guia de onda circular, é o mais comumente utilizado em telecomunicações. No entanto, os guias de onda planares estão cada vez mais presente nos dispositivos de óptica integrada.

O princípio de funcionamento de todos estes dispositivos está baseado no fenômeno de confinamento óptico em um meio de índice de refração  $n_1$ , chamado de núcleo, onde a radiação fica confinada, recoberto por um meio de índice  $n_2$  (menor que  $n_1$ ) e chamado de “casca” (ou “*cladding*”), também conhecido como “*buffer*”.

Guias de onda planares podem ser definidos como todo material dielétrico com espessura ( $d$ ) e índice de refração ( $n_1$ ) adequado para suportar a propagação de ondas eletromagnéticas em determinados ângulos de incidência da luz. Este núcleo é envolvido por duas camadas com índice  $n_2$ , como mostra a Figura 61. Nesta figura a direção de propagação ao longo do guia é considerada seguindo o eixo  $O_z$ . Os feixes de luz refletem na interface dielétrica do guia e formam um ângulo  $\theta$  com este eixo. Para ocorrer o fenômeno de

guiamento, o ângulo deve satisfazer a condição de reflexão interna total em uma interface dielétrica:  $\theta < \frac{\pi}{2} - \theta_c$ , onde  $\theta_c = \text{sen}^{-1}(n_2/n_1)$  é o ângulo crítico.

Os feixes cujas direções de propagação coincidem com a direção do vetor de onda  $k$  das ondas eletromagnéticas, propagam-se por reflexões sucessivas nas interfaces. Os feixes com ângulos superiores ( $\theta > \frac{\pi}{2} - \theta_c$ ) refratam e saem do guia, reduzindo a intensidade do feixe confinado.

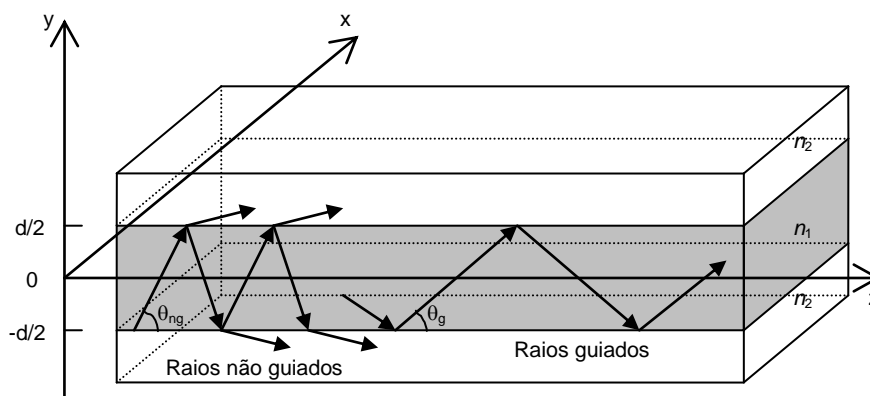


Figura 61 - Guia dielétrico planar

### 10.3.3 Determinação das constantes ópticas para aplicação como guias de onda

O primeiro passo na caracterização de um filme, o qual será aplicado como guia de onda planar, é determinar suas propriedades ópticas e espessura. Tais propriedades, tanto em filmes quanto em vidros, podem ser relacionadas com as suas estruturas atômicas, estruturas de bandas eletrônicas e também com as suas propriedades elétricas. Neste contexto, a energia de *bandgap*, o índice de refração e o coeficiente de absorção são parâmetros importantes no processo de caracterização de filmes. O Método da envoltória é um dos recursos utilizados para a determinação do índice de refração e da espessura a partir das medidas de transmissão (ou absorção) óptica na região do UV-Vis.

### 10.3.4 Método da envoltória

O método da envoltória leva em conta as franjas que aparecem no espectro de transmissão (ou absorção) devido aos efeitos de interferência da luz entre duas interfaces: ar – filme e filme – substrato. Para obter o índice de refração do filme é utilizado o valor da transmitância máxima e mínima nos comprimentos de onda onde ocorrem os máximos ou os mínimos de interferência. Nesta etapa, é preciso conhecer o valor do índice de refração do substrato para tais comprimentos de onda. A expressão utilizada neste método, deduzida por Manifacier et al (121), pode ser escrita como:

$$n_f = [N + (N^2 - n_s^2)^{0,5}]^{0,5} \quad (33)$$

onde

$$N = 0,5(1 + n_s^2) + 2n_s(T_{\max} - T_{\min}) / (T_{\max} \cdot T_{\min}) \quad (34)$$

sendo  $n_f$  o índice de refração do filme,  $n_s$  o índice de refração do substrato,  $T_{\max}$  a transmitância máxima e  $T_{\min}$  a transmitância mínima para um dado comprimento de onda.

A espessura pode ser obtida pela expressão:

$$d = (\lambda_1 \lambda_2) / \{2[n_f(\lambda_1)\lambda_2 - n_f(\lambda_2)\lambda_1]\} \quad (35)$$

onde  $n_f(\lambda_1)$  e  $n_f(\lambda_2)$  são os índices de refração do filme para dois máximos ou mínimos adjacentes, em  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ .

Na dedução das expressões acima foram feitas algumas aproximações e considerações. Uma delas é que a transmissão ocorre através de um filme simples e homogêneo, com espessura uniforme depositada em um substrato transparente.

Portanto, temos em mãos uma poderosa ferramenta que permite determinar o índice de refração do filme (pelo menos uma estimativa) a partir dos espectros de transmitância obtidos por espectroscopia UV-Vis.

A Figura 62 mostra os espectros de transmitância dos filmes *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A* com o intuito de avaliar o efeito da composição nas propriedades ópticas dos filmes. É importante lembrar que os filmes foram obtidos a partir da evaporação de pastilhas com diferentes concentrações de SiO<sub>2</sub> (Tabela 14), mas as composições encontradas para estes filmes, a partir de medidas de EDX, podem ser vistas na Tabela 15.

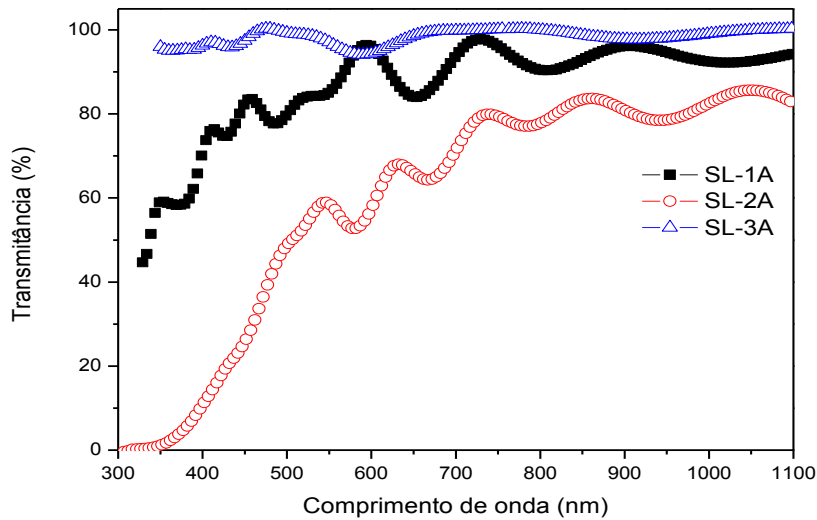


Figura 62 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis dos filmes *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A*. Os filmes considerados não foram tratados termicamente

Algumas observações importantes podem ser feitas a partir da análise dos espectros de transmitância dos filmes considerados:

- É fácil verificar que o filme *SL-3A* exibe elevada transparência. No entanto, as ondulações não são uniformes e não há uma variação significativa entre a transmitância máxima e mínima das ondulações. Já o filme *SL-1A* também exibe boa transparência, porém as ondulações do espectro de transmitância são mais uniformes, com máximos e mínimos bem definidos. De acordo com a Tabela 15, a composição dos filmes *SL-1A* e *SL-3A* [principalmente na proporção atômica entre Ge e Si ( $Ge:Si \sim 0.37$  em ambos)] é praticamente a mesma, mas as características ópticas exibidas por eles são diferentes. Portanto, embora a porcentagem atômica dos elementos seja a mesma, a distribuição destes elementos no filme também é um fator importante, pois os resultados de EDX (sub-seção 10.1) mostraram que a composição varia ao longo da espessura do filme;

- Já o filme *SL-2A* exibe ondulações uniformes e o fator mais interessante é a presença de uma borda de absorção para comprimentos de onda menores que 500 nm, típica de composições com maior concentração de Ge. Em comparação com aos demais filmes, exibe menor transparência (como pode ser visto na Figura 38 que mostra uma imagem fotográfica dos filmes).

Utilizamos então o método da envoltória para determinar o índice refração dos filmes *SL-1A* e *SL-2A*. Como as ondulações do espectro do filme *SL-3A* não são uniformes, não foi possível aplicar o método neste caso.

Como estamos interessados em aplicar estes filmes na amplificação óptica da emissão em 1540 nm dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , o índice de refração dos filmes neste comprimento de onda [ $n_{\text{filme}}(1540\text{nm})$ ] é um parâmetro importante. No entanto, os espectros de transmitância que obtivemos se restringe à faixa de 300-1100 nm, de modo que o índice de refração para este comprimento de onda foi estimado a partir dos resultados encontrados. Os valores encontrados para o  $n_{\text{filme}}(1540\text{nm})$  e a espessura (determinada a partir das imagens de MEV) estão mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores da espessura e do índice de refração (em 1540 nm) dos filmes considerados ( $n_{\text{filme}}$ ). Os valores de  $n_{\text{filme}}$  foram estimados a partir do método da envoltória e a espessura foi determinada através das imagens obtidas por MEV

Filme	$n_{\text{filme}}(1540\text{nm})$	Espessura ( $\pm 0.01 \mu\text{m}$ )
<b>SL-1A</b>	~ 1.7	1.02
<b>SL-2A</b>	~ 1.7	1.39
<b>SL-3A</b>	n.m*	1.12

\* n.m = não medido

De forma a comparar o índice de refração medido experimentalmente com o valor teórico, utilizou-se a fórmula de Lorentz-Lorenz (122):

$$\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} = f_a \left( \frac{\eta_a^2 - 1}{\eta_a^2 + 2} \right) + f_b \left( \frac{\eta_b^2 - 1}{\eta_b^2 + 2} \right) \quad (36)$$

onde  $\eta$  é o índice de refração do material final,  $\eta_a$  e  $\eta_b$  são os índices de refração dos componentes  $a$  e  $b$ , e  $f_a$  e  $f_b$  são as frações molares dos componentes  $a$  e  $b$ . Conhecendo-se previamente os valores dos índices de refração do YAG,  $\text{SiO}_2$  e do  $\text{GeO}_2$ , foi possível calcular o índice de refração do composto YAG +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{GeO}_2$  em diferentes proporções. A Figura 63 ilustra os valores obtidos para o índice de refração em 1540 nm em função da fração molar de  $\text{SiO}_2$ . Com base nos resultados obtidos por EDX para as composições dos filmes (sub-seção 10.1), indicamos na figura o valor do índice de refração esperado para os filmes *SL-1A* e *SL-2A* (lembrando que o filme *SL-3A* tem praticamente a mesma composição que o filme *SL-1A*).

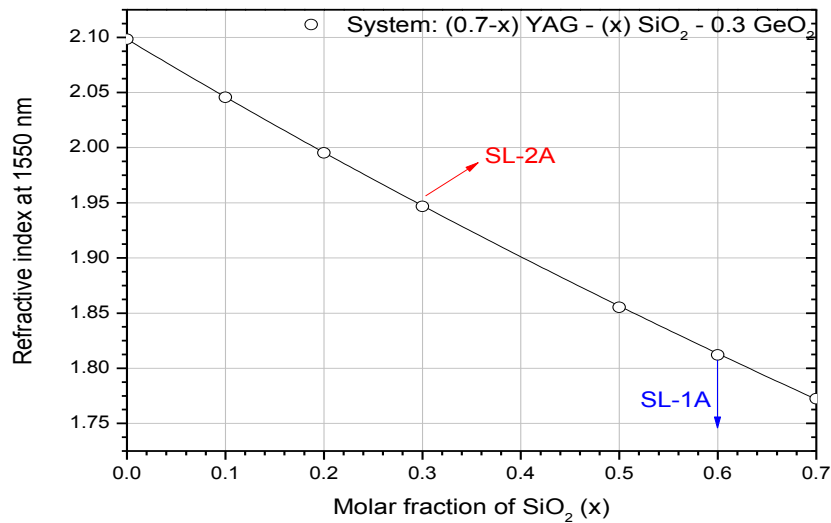


Figura 63 - Índice de refração em 1540 nm em composições do sistema YAG - SiO<sub>2</sub> - GeO<sub>2</sub> em função da concentração de SiO<sub>2</sub>. Os valores esperados para os filmes considerados estão sendo indicados

A combinação dos dados da Tabela 16 com os dados da Figura 63, nos permite observar que para o filme *SL-2A*, o qual exibe elevada concentração de GeO<sub>2</sub>, teríamos teoricamente um índice de refração de 1.95. Porosidade, defeitos na estrutura e variações composicionais ao longo da espessura do filme são fatores que justificam a obtenção de índices de refração menores que o valor teórico. Já no caso do filme *SL-1A*, o resultado encontrado confirma com a previsão teórica.

A condição básica para se ter guiamento da luz é ter um meio com índice de refração maior que o do substrato. Considerando que o índice de refração do substrato de sílica amorfa é de 1.44 e o que de soda-lima é 1.52, os resultados obtidos para  $n_{filme}$  ( $\sim 1.7$ ) nos levam a concluir que tais filmes são bastante viáveis para aplicações como guias de onda, já que quanto maior o contraste nos valores do índice de refração do filme e do substrato, melhor é o confinamento da luz no guia.

Com base nos resultados que obtivemos experimentalmente para o filme *SL-2A* (Tabela 16), a Figura 64 ilustra as curvas de (a)  $E^2$  e (b)  $H^2$  para os modos TE<sub>0</sub> e TM<sub>0</sub>, onde E representa o campo elétrico e H o campo magnético. Tais curvas foram simuladas com o auxílio de um programa desenvolvido por Manfred Lohmeyer (123). A escala em azul está correlacionada ao valor do índice de refração, onde tons mais escuros implicam em maiores valores do índice.



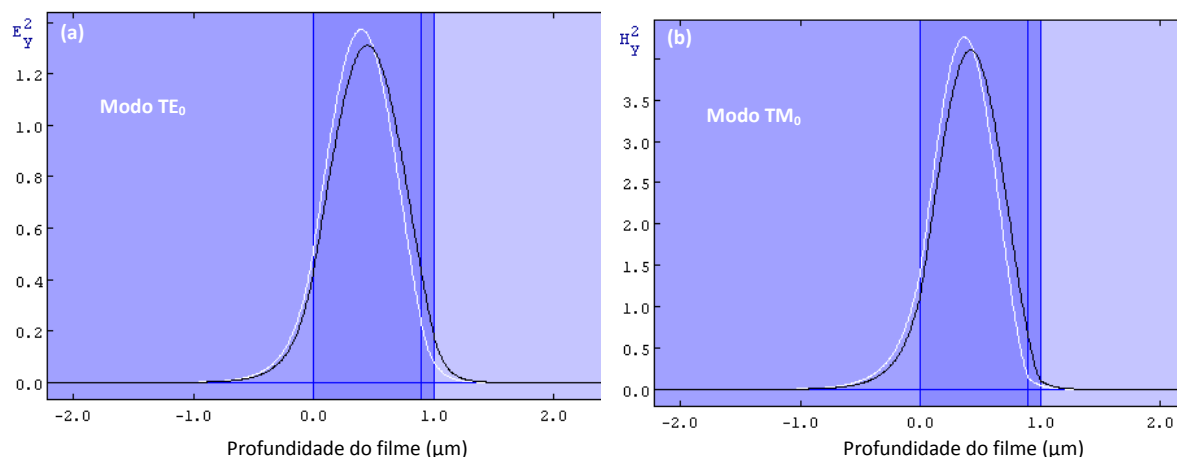


Figura 64 - Distribuição quadrática dos campos elétrico (E) e magnético (H) obtidos a partir da simulação com bases nos resultados obtidos experimentalmente para o filme *SL-2A*. A escala em azul está associada ao índice de refração, onde tons mais escuros implicam em maiores valores deste parâmetro

Ainda considerando a Figura 64, tanto em (a) quanto em (b) são apresentadas duas curvas, as quais representam o perfil vertical da distribuição quadrática do campo elétrico (ou magnético) para o modo  $TE_0$  (ou  $TM_0$ ): a mais escura, associada à região central do filme e a mais clara, associada à região lateral do filme. Como as linhas verticais em azul delimitam a espessura do filme, tais curvas revelam boas condições de confinamento dos modos  $TE_0$  e  $TM_0$ , para comprimento de onda igual a 1540 nm, classificando o filme *SL-2A* como um bom candidato para aplicações em amplificação óptica. A simulação das condições de guiamento com base nos resultados encontrados para o filme *SL-1A* mostrou comportamento semelhante ao encontrado para o filme *SL-2A*, já que ambos apresentam mesmo índice de refração com espessura ligeiramente diferente (Tabela 16).

### 10.3.5 Energia do bandgap do material

O estudo do espectro de absorção óptica tem sido um dos métodos mais produtivos no desenvolvimento e entendimento da estrutura e energia do *bandgap* de materiais amorfos. A partir desse espectro, o coeficiente de absorção pode ser calculado pela equação:

$$\alpha = \frac{2,303}{d} \log\left(\frac{T_0}{T}\right) = 2,303 \frac{A}{d} \quad (37)$$

onde  $T_0$  e  $T$  representam respectivamente a intensidade da luz incidente e transmitida,  $A$  é a absorvância e  $d$  a espessura do filme.

Na região de alta absorção, associada às transições entre a banda de valência e de condução (124), o coeficiente de absorção é dado pela seguinte expressão (125):

$$\alpha(\nu) = \frac{B}{E} (E - E_g)^{1/2} \quad (38)$$

onde  $B$  é uma constante,  $E_g$  é o bandgap óptico,  $\alpha(\nu)$  é o coeficiente de absorção na frequência  $\nu$  e  $E$  é a energia da luz incidente ( $E=h\nu$ , sendo  $h$  a constante de Planck).

Na expressão (38), a dependência do coeficiente de absorção com o quadrado da energia do *bandgap* é válida para as transições diretas, ou seja, transições com conservação do momento.

O valor de  $E_g$  de qualquer material amorfo pode ser obtido pela representação gráfica de  $(\alpha E)^2$  versus  $E$  através da extrapolação da região linear de alta absorção até o ponto que corta o eixo das abscissas, quando  $\alpha E = 0$ .

Com base nos espectros de transmissão na região do visível para os filme *SL-1A*, *SL-2A* e *SL-3A* (Figura 62), foi possível observar que o espectro do filme *SL-2A* exibe uma borda de absorção, a qual está associada à maior concentração de  $\text{GeO}_2$  nesta amostra. A Figura 65 mostra o cálculo da energia de *bandgap* para este filme antes e após o processo de tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$ .

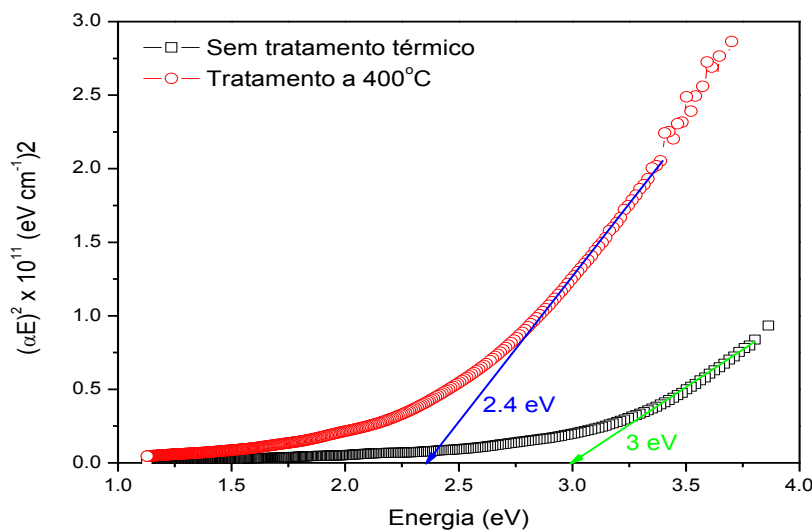


Figura 65 - Representação do coeficiente de absorção na forma  $(\alpha E)^2$  em função da energia do fóton ( $E$ ), de forma que a extrapolação da região linear permite determinar o *bandgap* óptico para o filme *SL-2A* antes e após tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$

O filme considerado exibe um *bandgap* óptico de 3 eV (caso sem tratamento térmico), valor baixo para um material óxido, o qual pode estar associado à elevada concentração de germânio nestes filmes. Como havíamos observado nos resultados de caracterização estrutural por DRX (sub-seção 10.2), o aumento da temperatura pode causar a ruptura da rede Si-O-Ge, permitindo a ocorrência da cristalização de fases com Ge. De acordo com a Figura 65, a ruptura da rede após o tratamento térmico a 400°C foi acompanhada pela redução da energia de *bandgap* do material, de 3.0 para 2.4 eV. Trata-se de um resultado bastante interessante quando levamos em consideração efeitos fotoinduzidos. Neste contexto, vidros e filmes amorfos à base de GeO<sub>2</sub> têm exibido diversos efeitos fotosensíveis (16). Quando expostos à luz com energia comparável à energia do *bandgap*, tais materiais podem exibir interessantes e úteis mudanças, como: mudanças ópticas (fotoescurecimento, fotocclareamento) e/ou mudanças estruturais (fotoexpansão, fotocontração).

Com o intuito de apenas verificar a ocorrência ou não de efeitos fotoinduzidos, os filmes sintetizados foram expostos à radiação UV (350 nm) de um laser de Kr<sup>+</sup> por cerca de duas horas. No caso do filme *SL-2A*, foi verificado a ocorrência fotoescurecimento após a iluminação. Para os demais filmes, obtidos a partir da evaporação de pastilhas com as mais variadas composições dos pós estudados neste trabalho, verificamos que algumas amostras fotocclarearam. Nenhum estudo sistemático foi feito a respeito, mas essas evidências mostraram que tais filmes podem ser também considerados candidatos para estudos em efeitos fotoinduzidos, assunto que pode ser tratado em trabalhos futuros.



## 11 Filmes obtidos pela técnica de spin-coating

A partir da resina polimérica (detalhes da síntese na Seção 7 e 9), filmes foram depositados em substrato de sílica amorfa utilizando-se a técnica de spin-coating. Diante da variedade de composições, escolhemos as resinas cujos pós mostraram melhores resultados de emissão dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  em 1540 nm. As seguintes composições foram escolhidas:

-  $x = 30$  (porcentagem molar) para as composições  $(100-x) \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - (x) \text{SiO}_2$ , utilizando-se etanol como solvente. Por facilidade de notação, filmes com essa composição serão denotados por **SPIN1**;

-  $x = 30$  (porcentagem molar) para as composições  $(70-x)\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - 30 \text{GeO}_2 - (x) \text{SiO}_2$ , denotadas por **SPIN2**.

Ambas as resinas foram dopadas com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Para a deposição de filmes com boa qualidade óptica, parâmetros como viscosidade da resina, velocidade e tempo de rotação foram otimizados. Durante um estudo sistemático destes parâmetros, verificamos que a viscosidade foi o parâmetro mais importante. Partindo de resinas com viscosidade de 10, 15 e 20 mPa·s, não foi possível obter filmes uniformes mesmo variando a velocidade e tempo de rotação. Alguns filmes trincaram na primeira etapa de tratamento térmico e, aqueles que não trincavam ficaram manchados ou com aspecto “estriado”. Vários testes foram feitos até encontrar as melhores condições de deposição, dadas por:

- *Filmes SPIN1*: viscosidade de 5 mPa·s, com velocidade de rotação de 6500 rpm durante 20s;

- *Filmes SPIN2*: viscosidade de 4 mPa·s, com velocidade de rotação de 5000 rpm durante 20s.

É importante lembrar que as amostras foram devidamente filtradas antes do processo de deposição.

A combinação de baixa viscosidade e alta velocidade de rotação resultou em filmes muito finos, de modo que foi necessária a deposição de várias camadas para a obtenção de filmes com espessuras consideráveis. Para filmes com composição sem  $\text{GeO}_2$  (*SPIN1*) foram depositadas 18 camadas, enquanto que para filmes com  $\text{GeO}_2$  (*SPIN2*) foram depositadas 20

camadas. Não foi possível obter filmes com maior número de camadas, pois acima destas condições os filmes ficaram opacos.

Entre a deposição de uma camada e outra, foram realizadas as seguintes etapas de tratamento térmico:

- *Primeira etapa:* Logo após a deposição, os filmes foram colocados numa chapa térmica pré-aquecida a 80°C (para filmes SPIN1) e 150°C (para filmes SPIN2). Tais valores de temperatura permitiram rápida evaporação do solvente e foram determinados empiricamente para cada uma das composições estudadas;

- *Segunda etapa:* Etapa de aquecimento a 400 + 700°C para eliminação de orgânicos, fundamental em amostras sintetizadas pelo método Pechini. Para esta etapa, dois métodos de aquecimento foram considerados:

- Método convencional utilizando-se forno, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Os filmes foram mantidos por 1h nos patamares a 400 e 700°C;

- Método utilizando sistema de sinterização por microondas, que permite obter taxas de aquecimento de até 130°C/min. Os filmes foram mantidos por 20 min nos patamares a 400 e 700°C. O aquecimento utilizando microondas possui muitas vantagens em relação aos métodos convencionais de aquecimento, como redução do tempo de processamento, economia de energia e melhora na uniformidade estrutural dos corpos cerâmicos. O equipamento consiste em um microondas doméstico adaptado, cuja peça chave é o uso de uma placa de carbetto de silício que absorve a microonda e transfere calor para a amostra, colocada em um cadinho de alumina.

- *Terceira etapa:* Tratamento térmico em temperaturas variando de 800 a 1100°C. Nesta etapa utilizamos apenas o forno convencional, pois no caso do sistema de microondas (para a faixa de temperatura considerada), é difícil ter um controle da temperatura.

Para facilitar o reconhecimento das amostras, acrescentamos a sigla **Fo** para os filmes tratados utilizando-se apenas forno convencional e a sigla **Mi** para os filmes tratados com o sistema de microondas.

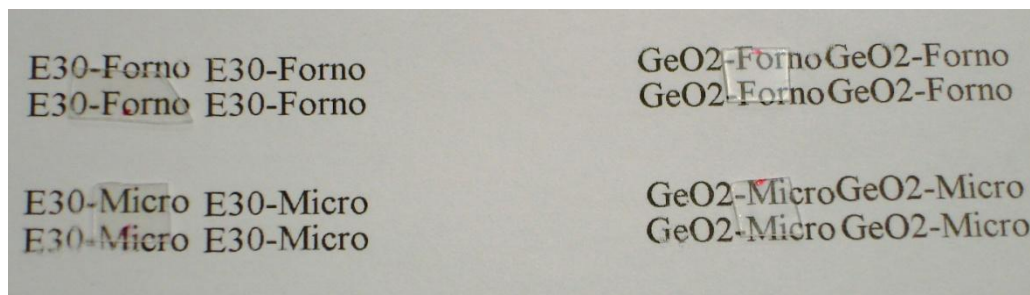


Figura 66 - Filmes depositados em substratos de sílica amorfa pela técnica de spin-coating a partir das resinas poliméricas compostas (em porcentagem molar) por 70  $Y_3Al_5O_{12}$  – 30  $SiO_2$  (E30) e 40  $Y_3Al_5O_{12}$  – 30  $GeO_2$  – 30  $SiO_2$  e dopadas com 1% em mol de  $Er_2O_3$

A Figura 66 mostra a imagem fotográfica de algumas amostras de filmes, levando-se em conta as duas diferentes composições (com e sem  $GeO_2$ ) e o tratamento térmico com forno convencional e com o sistema de microondas.

Após o processo de deposição e tratamento térmico dos filmes, determinamos suas propriedades ópticas, as quais foram correlacionadas com suas propriedades estruturais.

### 11.1 Caracterização óptica e estrutural: Espectroscopia UV-Vis, FT-IR e DRX

A Figura 67 mostra os espectros de transmitância na região do UV-Vis para os filmes (a) SPIN1-Fo e (b) SPIN1-Mi, após tratamento térmico em diferentes temperaturas. É importante considerar que as amostras SPIN1-Fo e SPIN1-Mi foram sintetizadas em processos independentes.

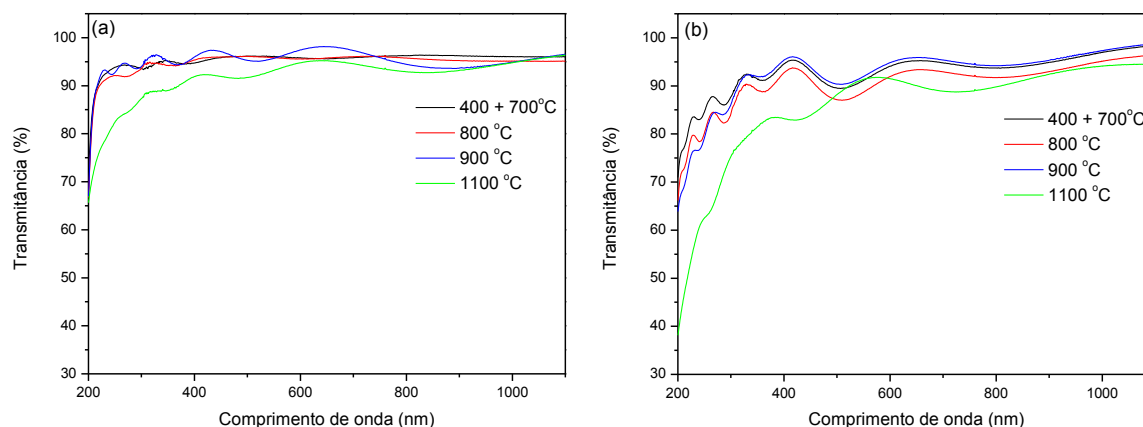


Figura 67 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis para os filmes (a) *SPIN1-Fo* e (b) *SPIN1-Mi* após tratamento térmico em diferentes temperaturas

Com o aumento da temperatura, tanto para os filmes tratados no forno (*SPIN1-Fo*) quanto para os filmes tratados no sistema de microondas (*SPIN1-Mi*), as ondulações no espectro de transmitância ficam mais uniforme, com variação mais significativa entre a transmitância máxima e mínima. Dessa forma, foi possível aplicar o método da envoltória e obter informações a respeito do índice de refração ( $n_{filme}$ ) e da espessura das amostras. Os cálculos feitos para  $T = 900^{\circ}\text{C}$  podem ser vistos na Tabela 17. A partir dos dados da transmitância também foi possível determinar a energia de *bandgap* ( $E_g$ ). Os valores obtidos para os filmes tratados a  $1100^{\circ}\text{C}$  (quando surge uma borda de absorção devido à cristalização) também estão apresentados na tabela. Os valores do índice de refração teórico ( $n_{esperado}$ ) para os sistemas YAG-SiO<sub>2</sub> e YAG – SiO<sub>2</sub> – GeO<sub>2</sub>, calculados a partir da fórmula de Lorentz-Lorenz (maiores detalhes na sub- seção 10.3.4) também foram considerados.

Tabela 17 - Valores do índice de refração e espessura a partir do método da envoltória ( $T = 900^{\circ}\text{C}$ ). A partir destes valores, a porosidade das amostras foi calculada. Os valores da energia de *bandgap* ( $E_g$ ) foram calculados a partir dos espectros de transmitância ( $T = 1100^{\circ}\text{C}$ ). A porosidade foi calculada com base na equação 39

Filmes	$n_{filme} (\pm 0.01)^*$	$n_{esperado}$	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Bandgap ( $E_g$ , eV) ( $\pm 0.01$ )	Porosidade (%)
<b>SPIN1-Fo</b>	1.55	1.68	( $0.44 \pm 0.04$ )	3.3	24
<b>SPIN1-Mi</b>	1.63	1.68	( $0.42 \pm 0.06$ )	3.1	10
<b>SPIN2-Fo</b>	1.62	1.94	( $0.72 \pm 0.06$ )	3.7	42
<b>SPIN2-Mi</b>	1.72	1.94	( $0.23 \pm 0.02$ )	4.0	30

\* O valor mostrado é uma média dos valores calculados a partir dos espectros UV-Vis na faixa de 300-1100nm

A Figura 68 mostra os espectros de transmitância para os filmes (a) *SPIN2-Fo* e (b) *SPIN2-Mi*, após tratamento térmico com diferentes temperaturas. Os resultados para o índice de refração ( $n_{filme}$ ) e espessura, obtidos a partir do método da envoltória, assim como os valores de  $E_g$  também estão mostrados na Tabela 17.



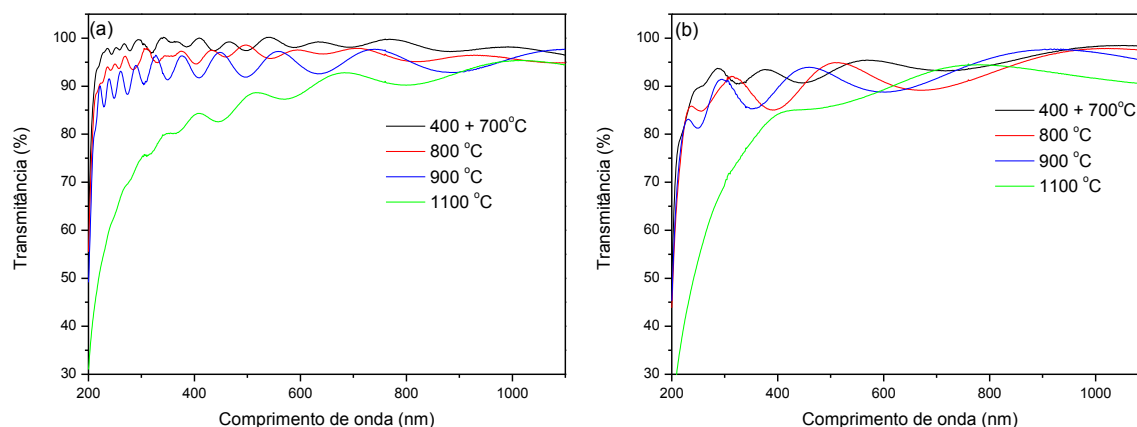


Figura 68 - Espectros de transmitância para os filmes (a) *SPIN2-Fo* e (b) *SPIN2-Mi*, após tratamento térmico com diferentes temperaturas

Interessantes conclusões podem ser tiradas a partir da análise dos resultados da Tabela 17 com relação aos valores obtidos para o  $n_{filme}$ . Tanto para os filmes *SPIN1* quanto para os filmes *SPIN2*, aqueles que foram submetidos à segunda etapa de tratamento térmico com altas taxas de aquecimento (sistema de microondas) exibiram maiores valores de  $n_{filme}$ . Valores mais próximos do esperado ( $n_{esperado}$ ) podem estar associados à melhor densificação do filme, a qual pode estar associada à porosidade da amostra e à concentração de grupos hidroxilas (água adsorvida na estrutura).

A Figura 69 mostra os espectros de FT-IR obtidos para os filmes (a) *SPIN1-Fo* e (b) *SPIN1-Mi* tratados em diferentes temperaturas, com o intuito de observar a variação da banda larga em  $3000-3450\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H.

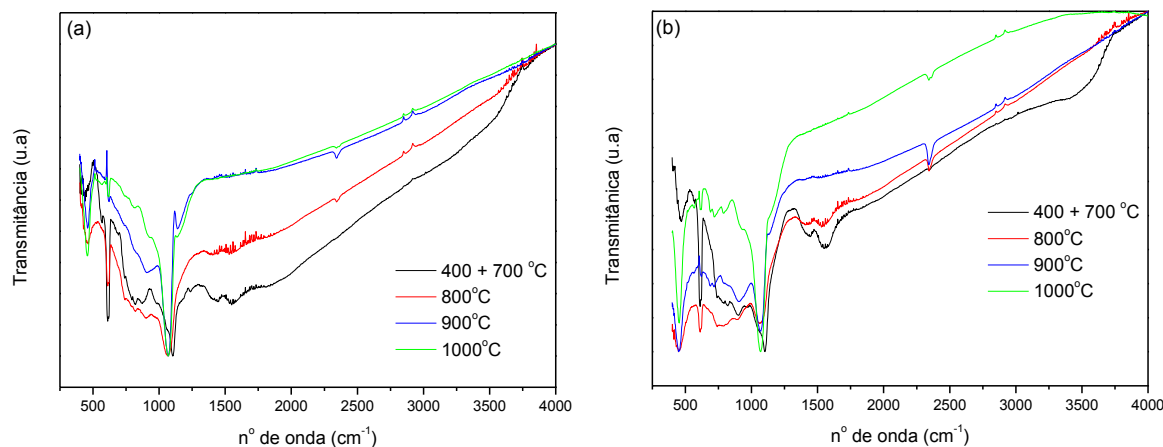


Figura 69 - Espectros de FT-IR obtidos para os filmes (a) *SPIN1-Fo* e (b) *SPIN1-Mi* tratados em diferentes temperaturas

É fácil verificar que o tratamento térmico a 800°C já é suficiente para a eliminação de grupos hidroxilas, tanto para amostras tratadas no forno quanto no microondas. As bandas observadas na faixa de 470-1100cm<sup>-1</sup> são semelhantes às verificadas nas amostras em forma de pó (sub-seções 7.6 e 9.5). Não há variações significativas que justifiquem as diferenças entre os filmes *SPIN1-Fo* e *SPIN1-Mi*. Os espectros de FT-IR para os filmes *SPIN2* não foram apresentados, já que exibem mesmo comportamento em relação à eliminação dos grupos hidroxilas.

Portanto, diante da eficiente eliminação dos grupos OH<sup>-</sup> com o tratamento térmico, as variações observadas no  $n_{filme}$  estão associadas à porosidade das amostras, que pode ser calculada pela fórmula:

$$Porosidade(\%) = [1 - (n_{filme}^2 - 1) / (n_{esperado}^2 - 1)] \cdot 100 \quad (39)$$

onde  $n_{esperado}$  é o índice de refração calculado pela fórmula de Lorentz-Lorenz para a composição considerada (Tabela 16).

A partir destes resultados, concluímos que a etapa de tratamento térmico com elevadas taxas de aquecimento parece favorecer a diminuição da porosidade das amostras, favorecendo o processo de densificação dos filmes, aumento o índice de refração e melhorando as condições de guiamento.

Quando a temperatura atinge 1100°C ocorre, em ambos os filmes (*SPIN1* e *2*), o aparecimento de uma borda de absorção nos correspondentes espectros de transmissão (Figura 65), a qual pode estar associadas à variações da energia do *bandgap* do material (Tabela 17). Estas variações podem estar associadas ao processo de cristalização, como mostram os resultados de DRX da Figura 70.

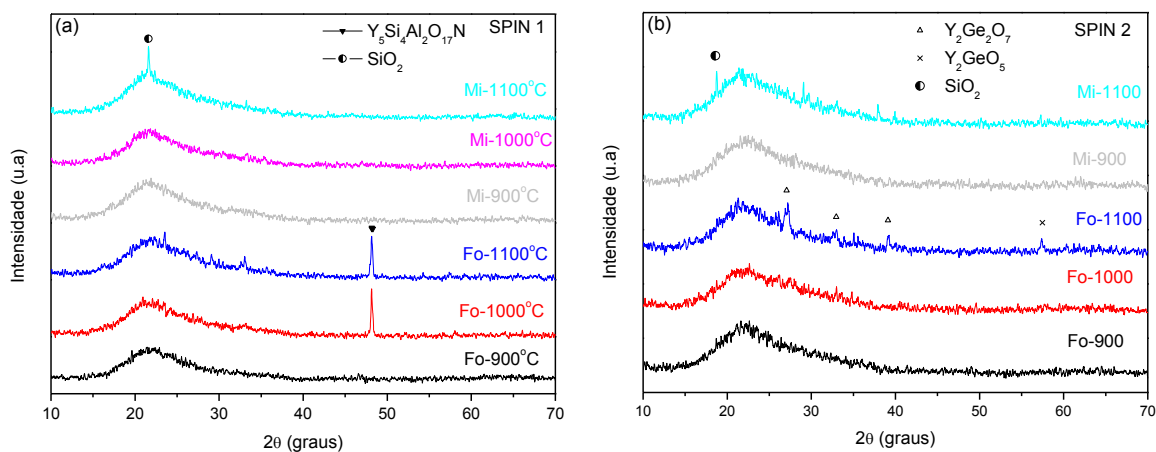


Figura 70 - Difratomogramas de DRX para os filmes (a) *SPIN1* e (b) *SPIN2* tratados em diferentes temperaturas (900, 1000 e 1100°C). Para cada temperatura, foram considerados os dois tipos de tratamento térmico, usando forno e sistema de microondas

Com relação à cristalização, podemos concluir que:

- Para os filmes SPIN1, quando tratados apenas no forno, a cristalização ocorre a 1000°C, com o aparecimento de uma fase de oxinitreto, que também aparece nas amostras na forma de pós. No entanto, quando os filmes são tratados no microondas, a cristalização ocorre apenas a 1100°C, com aparecimento de um pico associado à sílica cristalina. Portanto, tratamentos térmicos com altas taxas de aquecimento (sistema de microondas) favorecem o processo de densificação do filme sem a ocorrência de cristalização, a qual só ocorre em temperaturas mais elevadas;

- Para os filmes SPIN2, a cristalização ocorre apenas a 1100°C. Tanto nas amostras SPIN2-Fo e Mi ocorre o aparecimento de fases de germanato de ítrio, de modo que as variações em  $E_g$  não são tão significativas. Assim como para os filmes SPIN1, o tratamento térmico com altas taxas de aquecimento (sistema de microondas) leva à cristalização da  $\text{SiO}_2$ , a qual só ocorre para  $T = 1100^\circ\text{C}$ .

Como a cristalização pode aumentar as perdas da propagação, para que um filme tenha boas condições de guiamento, é necessário que seja amorfo. Temperatura de tratamento térmico igual a 900°C parece ser a ideal, pois nesta temperatura há a eliminação de grupos hidroxilas sem ocorrência de cristalização.

A partir das equações de Maxwell para campos eletromagnéticos se propagando num meio dielétrico planar, conhecendo-se o índice de refração do filme ( $n_{filme}$ ), do substrato ( $n_s$ ) e do recobrimento ( $n_{ar} = 1$ ), é possível determinar a espessura mínima ( $d_m$ ) para que se tenha pelo menos um único modo de propagação no guia, onde :

$$d_m = \frac{m\pi + tg^{-1}\left(g_b \frac{\sqrt{n_s^2 - n_{ar}^2}}{\sqrt{n_{filme}^2 - n_s^2}}\right)}{k\sqrt{n_{filme}^2 - n_s^2}} \quad (40)$$

onde  $g_b = 1$  para o modo TE e  $g_b = \left(\frac{n_{filme}}{n_s}\right)^2$  para o modo TM,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  e  $\lambda$  é o comprimento

de onda a ser propagado no guia.

Os valores de  $d_m$  calculados a partir dos parâmetros obtidos para os filmes estudados (Tabela 17) podem ser vistos na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores da espessura mínima ( $d_m$ ) para um guia suportar pelo menos um modo de propagação TE e TM para cada um dos filmes estudados, considerando  $\lambda = 980$  e  $1540$  nm

Filme	$d_m(980 \text{ nm})$ (nm)	$d_m(1540 \text{ nm})$ (nm)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
SPIN1-Fo	297	700	$(0.44 \pm 0.04)$
SPIN1-Mi	202	320	$(0.42 \pm 0.06)$
SPIN2-Fo	210	330	$(0.72 \pm 0.06)$
SPIN2-Mi	152	239	$(0.23 \pm 0.02)$

Com relação ao comprimento de onda de bombeio (980 nm), todos os filmes conseguem acoplá-lo. Como estamos interessados em aplicar estes filmes para amplificação óptica da emissão em  $1.54 \mu\text{m}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , vemos que os filmes *SPIN1-Fo* e o *SPIN2-Mi* não têm espessura suficiente para permitir a propagação de pelo menos um modo TE e TM neste comprimento de onda. Já o filme *SPIN1-Mi* e *SPIN2-Fo* têm condições (índice de refração e espessura) suficientes para acoplar estes modos.

Ao tentarmos medir os espectros de emissão destes filmes no NIR com  $\lambda_{\text{exc}} = 980$  nm, nenhum sinal foi verificado, provavelmente por ser tão baixo a ponto de não ser detectável. Embora tenham condições de guiamento, a espessura ainda é muito baixa para exibir fotoluminescência em 1540 nm com intensidade significativa. No entanto, não foi possível obter filmes com maior número de camadas a partir das resinas e condições de deposição consideradas.

## 12 CONCLUSÕES

Resinas e pós foram sintetizados pelo método Pechini modificado para dois sistemas diferentes:

-  $(100-x) Y_3Al_5O_{12} - (x) SiO_2$ , com  $x = 0 - 70$  (em porcentagem molar) e dopados com 1% em mol de  $Er_2O_3$

-  $(70-x) Y_3Al_5O_{12} - 30 GeO_2 - (x) SiO_2$ , com  $x = 0 - 60$  (em porcentagem molar) e dopados com 1% em mol de  $Er_2O_3$

com o intuito encontrar as composições que otimizassem as propriedades ópticas dos íons de  $Er^{3+}$ , ou seja, elevada emissão em 1540 nm, com largura e tempo de vida do nível  $^4I_{13/2}$  satisfatórios. Todas as análises foram realizadas levando em conta o papel da adição da  $SiO_2$  nas diferentes composições.

Eficientes rotas de síntese das resinas e dos pós nanométricos dopados com  $Er_2O_3$  foram desenvolvidas, visando à maximização de suas propriedades estruturais e ópticas. No caso das amostras com  $GeO_2$  foi desenvolvida uma rota rápida e inédita na literatura, pois utiliza óxido de germânio (diluído em água e hidróxido de tetrametilamônio) como precursor, em substituição ao alcóxido de germânio (precursor de elevado custo e altamente reativo).

- Para os pós do sistema  $(100-x) Y_3Al_5O_{12} - (x) SiO_2$  dopados com 1% em mol de  $Er_2O_3$ , as condições que otimizam  $I_{max}$  e FWHM, são dadas por:
  - *Para etanol como solvente:*  $x = 30$  e  $T = 900^\circ C$ . Nessas condições FWHM = 55 nm e  $\tau = 5.2$  ms;
  - *Para água como solvente:*  $x = 70$  e  $T = 1000^\circ C$ . Nessas condições FWHM = 56 nm e  $\tau = 5.2$  ms.

As condições ótimas parecem estar associadas à coexistência de fases amorfa e as várias fases cristalinas do sistema  $Y_2O_3 - Al_2O_3$ , que permitiu aumentar a variedade de sítios de  $Er^{3+}$ , aumentar o alargamento não-homegêneo e consequentemente aumentar a intensidade da emissão em 1540 nm com o aumento da dispersão dos íons de  $Er^{3+}$  na matriz. É importante notar que as condições ótimas quando água é usada como solvente são bastante diferentes das condições encontradas para etanol, confirmando que as propriedades ópticas na região do infravermelho próximo são altamente sensíveis a mudanças na estequiometria da matriz e nas condições de processamento. Observamos que o uso de água como solvente favorece a cristalização das amostras.

Na investigação da concentração molar de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  que pode ser incorporada à matriz hospedeira sem efeitos de supressão da luminescência foram consideradas as matrizes que exibiram as melhores intensidades da emissão em 1540 nm, dopadas com 1, 3 e 5%. Os resultados mostraram que deve haver uma concentração molar limite entre 3 e 5% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , condição válida tanto para E(30) quanto para A(70).

Pós nas condições ótimas [E(30)-900°C e A(70)-1000°C] foram sintetizados e pastilhados com o intuito de obter filmes finos a partir dessas pastilhas utilizando-se a técnica de evaporação por canhão de elétrons, a qual foi proposta no projeto inicial como sendo a técnica principal de obtenção de filmes em decorrência da evaporadora disponível em nossos laboratórios. Apesar da transparência e uniformidade destes filmes, nenhum sinal de FL foi verificado em filmes deste sistema. Mesmo nas condições limite de corrente e tensão do feixe de elétrons da evaporadora não foi possível realização a evaporação de érbio, a qual só foi possível após a inserção de  $\text{GeO}_2$  ao sistema.

- Para os pós do sistema  $(70-x) \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - 30 \text{GeO}_2 - (x) \text{SiO}_2$  (com  $x = 0 - 60$ ) dopados com 1% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , as amostras que exibem condições ótimas de emissão, largura e  $\tau$  são:

- Pós com  $x \leq 20$ , tratados a 900°C com FWHM = 44-51 nm e  $\tau = 1.9 - 3.9$  ms.

No caso destas amostras, as condições ótimas estão associadas à incorporação dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  em sítios de uma fase cristalina preferencial. Nesses sítios, a distância entre os íons diminui e a interação íon-íon passa a ser significativa.

Filmes foram obtidos pela técnica de PVD a partir da evaporação de pastilhas dos pós deste sistema tratados a 900°C, só que dopados com 5% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , com o intuito de aumentar a probabilidade de evaporação do érbio. Os filmes foram evaporados em substratos de soda-lima e sílica amorfa. Para o processo de caracterização, tanto óptica, estrutural e composicional, foram considerados filmes obtidos a partir dos pós com  $x = 10, 30$  e 50. Para estes filmes obtivemos os seguintes resultados:

- Resultados de EDX mostraram que apenas as regiões com considerável concentração de Y e Al exibiram concentração significativa de Er. Essas regiões foram chamadas de “ilhas” e são estruturas resultantes do fagulhamento da pastilha durante a evaporação, o qual é fortemente dependente da taxa de evaporação dos elementos envolvidos (principalmente Ge e Si), e é maior quando as concentrações de Ge e Si na pastilha são iguais;
- Medidas de EDX também foram realizadas no perfil lateral do filme, com o intuito de avaliar as variações de composição ao longo da espessura;

- Os filmes obtidos a partir da pastilha com concentração de Si maior que a de Ge são bons candidatos para aplicação como amplificadores ópticos planares, por combinarem boa uniformidade com boas propriedades de emissão no NIR dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  ao longo de toda a superfície do filme;
- Espectros de emissão no NIR com  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$  mostraram que as variações observadas na emissão decorrente da transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  são fortemente dependentes da concentração de “ilhas” na superfície do filme. Apesar de detectável, a intensidade da emissão é muito baixa, de modo que não foi possível determinar parâmetros como o tempo de vida ou observar processos de conversão ascendente;
- O método da envoltória foi utilizado para a determinação do índice de refração dos filmes ( $n_{\text{filme}}$ ) a partir das medidas de transmissão óptica na região do UV-Vis. Porosidade, defeitos na estrutura e variações composicionais ao longo da espessura do filme são fatores que justificam a obtenção de índices de refração menores que o valor teórico calculado a partir da composição;
- Considerando que o índice de refração do substrato de sílica amorfa é de 1.44 e que o de soda-lima é de 1.52, os resultados obtidos para o  $n_{\text{filme}}$  (~1.7) nos levam a concluir que tais filmes são bastante viáveis para aplicações como guias de onda, com bom confinamento da luz;
- Tais filmes foram expostos à radiação UV (350 nm) apenas com o intuito de verificar a ocorrência de efeitos fotoinduzidos, como fotocloreamento e fotoescurecimento. Nenhum estudo sistemático foi feito a respeito, mas as evidências encontradas classificam tais filmes como possíveis candidatos para estudos em efeitos fotoinduzidos.
  - Resinas poliméricas com composições dadas por  $(70)\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - (30)\text{SiO}_2$  e  $(40)\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - (30)\text{GeO}_2 - (30)\text{SiO}_2$ , ambas dopadas com 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , foram usadas na deposição de filmes pela técnica de spin-coating. Para estes filmes obtivemos os seguintes resultados:
    - Resultados obtidos para o índice de refração ( $n_{\text{filme}}$ ), obtidos a partir do método da envoltória, mostraram que os filmes tratados termicamente com o sistema de microondas (taxa de aquecimento de  $130^\circ\text{C}/\text{min}$ ) exibiram maiores valores do  $n_{\text{filme}}$ . Tal resultado pode estar associado à melhor densificação do filme;
    - Espectros de FT-IR revelaram que o tratamento térmico a  $800^\circ\text{C}$  já é eficiente na eliminação de grupos hidroxilas, tanto para as amostras tratadas no forno convencional quanto no

microondas. Diante da eficiente eliminação dos grupos OH<sup>-</sup> com o tratamento térmico, as variações observadas no ( $n_{filme}$ ) foram associadas à porosidade das amostras;

- O tratamento térmico com o sistema de microondas parece favorecer a diminuição da porosidade, a qual aumenta do índice de refração do filme e, conseqüentemente, melhora as condições de guiamento. Este tipo de tratamento térmico também favorece a densificação do filme sem a ocorrência de cristalização, a qual só ocorre em temperaturas mais elevadas (~1100°C);

-  $T = 900^{\circ}\text{C}$  parece ser a temperatura de tratamento térmico ideal para eficiente densificação e eliminação de grupos hidroxilas, sem a ocorrência de cristalização;

- Para que estes filmes possam ser usados na amplificação óptica da emissão em 1.54  $\mu\text{m}$  dos íons de Er<sup>3+</sup>, é necessário que tais filmes tenham ter valores adequados para o índice de refração e espessura para acoplar pelo menos um modo TE e TM neste comprimento de onda. Os filmes SPIN1-Mi e SPIN2-Fo exibiram condições de guiamento, mas não foi possível observar a fotoluminescência no NIR com  $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$  com intensidade significativa.

## RESULTADOS RECENTES

Após a realização de inúmeras tentativas e ajustes nos parâmetros da evaporadora presente em nossos laboratórios, conseguimos realizar a evaporação completa da pastilha do pó E(30)-900°C em condições limite de corrente e tensão da evaporadora. A Figura 71(a) mostra a micrografia da superfície deste filme obtida por MEV. Apesar da presença de alguns defeitos decorrentes do processo de evaporação, a superfície do filme é bastante uniforme, já que neste caso não ocorreu fagulhamento da pastilha. A Figura 71(b) é a representação esquemática dos resultados obtidos através da análise composicional por EDX no perfil lateral do filme. É possível observar a presença de uma concentração significativa de Y, Al e Er ao longo de uma espessura considerável, de modo que este filme pode ser considerado um bom candidato para aplicação como amplificador óptico.



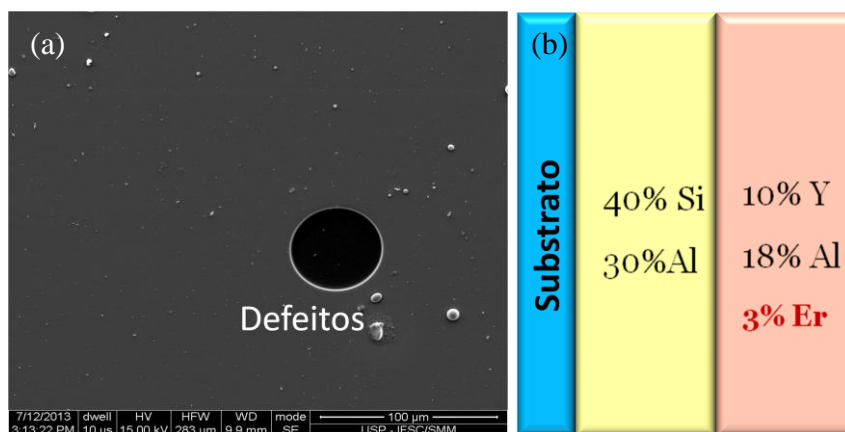


Figura 71 - (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do filme obtido pela evaporação da pastilha do pó E(30)-900°C. (b) Espectro de emissão no NIR deste filme quando excitado em 980 nm por um laser de diodo

Além da boa uniformidade da superfície e composição ao longo da espessura, tal filme exibe boas propriedades de emissão dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , como mostra o espectro de emissão no NIR do filme quando excitado em 980 nm por um laser de diodo (Figura 72).

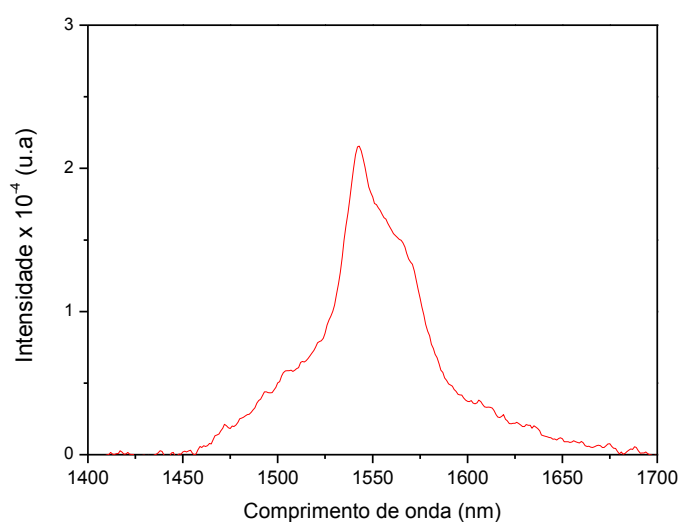


Figura 72 - Espectro de emissão no NIR do filme evaporado a partir da pastilha E(30)-900°C quando excitado em 980 nm por um laser de diodo

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Pós nanoestruturados e filmes finos dopados com érbio e/ou outras terras raras, com as mesmas composições estudadas neste trabalho serão sintetizados via método sol-gel, já que o estudo desses sistemas ainda é pouco reportado na literatura. Os filmes serão preparados *por spin e dip-coating* e os nanopós serão obtidos pela gelificação, secagem controlada e tratamento térmico dos colóides. As propriedades de FL (excitação, emissão e tempo de vida) da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  serão avaliadas. Técnicas como DRX, FT-IR e micro-Raman serão consideradas para avaliar a evolução estrutural. As propriedades térmicas serão analisadas pelas curvas de TG e DTA. A morfologia será investigada por MEV. Visando aplicações em fotônica, a gravação de guias de onda sobre os filmes através da técnica de microfabricação a laser será estudada.

## PUBLICAÇÃO DECORRENTE DESTE TRABALHO

MENDES, A. C.; MAIA, L. J. Q.; PARIS, E. C.; SIU LI, M. Solvent effect on the optimization of 1.54  $\mu\text{m}$  emission in Er-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  powders synthesized by a modified Pechini method. **Current Applied Physics**. v. 13, n. 8, p. 1558-1565, 2013.

Novos artigos estão sendo redigidos para futuras publicações.

**REFERÊNCIAS**

- 1 KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1954.
- 2 KOESTER, C. J.; SNITZER, E. Amplification in a fiber laser. **Appl. Opt.** v. 3, n. 10, p. 1182-1186, 1964.
- 3 KENYON, A. J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. **Progress in Quantum Electronics**. v. 26, n. 4-5, p. 225-284, 2002.
- 4 TANABE, S. Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication. **Comptes Rendus Chimie**. v. 5, p. 815-824, 2002.
- 5 SALA, O. **Fundamentos de espectroscopia raman e no infravermelho**. São Paulo: Unesp, 1996.
- 6 UHLMANN, D. R.; BOULTON, J. M.; TEOWEE, G. New optical materials by wet chemical processing. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 196, p. 26-36, 1996.
- 7 NYKOLAK, G.; HANER, M.; BECKER, P. C.; SHMULOVICH, J.; WONG, Y. H. Systems evaluation of an Er<sup>3+</sup>-doped planar waveguide amplifier. **IEEE Photonics Technology Letters**. v. 5, n. 10, p. 1185-1187, 1993.
- 8 ALMEIDA, R. M.; DU, X. M.; BARBIER, D.; ORIGNAC, X. Er<sup>3+</sup>-doped multicomponent silicate glass planar waveguides prepared by sol-gel processing. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 14, n. 2, p. 209-216, 1999.
- 9 BARBIER, D.; ORIGNAC, X.; DU, X. M.; ALMEIDA, R. M. Improved composition for sol-gel rare-earth doped planar waveguides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 8, n. 1-3, p. 1013-1016, 1997.
- 10 AIZAWA, H.; TAKEI, K.; KATSUMATA, T.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T.; ISHIZAWA, H.; TOBA, E. Development of erbium-doped silica sensor probe for fiber-optic fluorescence thermometer. **Review of Scientific Instruments**. v. 76, n. 9, p. 2005.
- 11 ZHOU, Y.; LAM, Y. L.; WANG, S. S.; LIU, H. L.; KAM, C. H.; CHAN, Y. C. Fluorescence enhancement of Er<sup>3+</sup>-doped sol-gel glass by aluminum codoping. **Applied Physics Letters**. v. 71, n. 5, p. 587-589, 1997.

- 12 DUVERGER, C.; MONTAGNA, M.; ROLLI, R.; RONCHIN, S.; ZAMPEDRI, L.; FOSSI, M.; PELLI, S.; RIGHINI, G. C.; MONTEIL, A.; ARMELLINI, C.; FERRARI, M. Erbium-activated silica xerogels: Spectroscopic and optical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 280, n. 1-3, p. 261-268, 2001.
- 13 CASTANEDA, J.; MENESES-NAVA, M. A.; BARBOSA, G.; AMP; X; A, O.; DE LA ROSA-CRUZ, E.; MOSINO, J. F. The red emission in two and three steps up-conversion process in a doped erbium SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-gel powder. **Journal of Luminescence**. v. 102-103, n. 0, p. 504-509, 2003.
- 14 BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; MIRANDA, L. C. M.; DE SOUZA, D. F.; SAMPAIO, J. A.; NUNES, L. A. O. Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 276, n. 1-3, p. 8-18, 2000.
- 15 MIZUTANI, Y.; YASUDA, H.; OHNAKA, I.; WAKU, Y. Phase selection of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system controlled by nucleation. **Materials Transactions Jim**. v. 42, n. 2, p. 238-244, 2001.
- 16 NISHII, J.; YAMANAKA, H.; HOSONO, H.; KAWAZOE, H. Origin of enormous photon-induced volume expansion of GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin glass films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v. 141, p. 625-628, 1998.
- 17 KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. v. 72, n. 7, p. 1427-1443, 1999.
- 18 LIN, J.; YU, M.; LIN, C.; LIU, X. Multifunctional oxide optical materials via the versatile Pechini-type sol-gel process: Synthesis and characteristics. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 111, n. 16, p. 5835-5845, 2007.
- 19 STONE, B. T.; BRAY, K. L. Fluorescence properties of Er<sup>3+</sup>-doped sol-gel glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 197, n. 2-3, p. 136-144, 1996.
- 20 COTTON, F. A. **The crystal field theory**. 3rd ed. New York: Wiley, 1990.
- 21 LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. 4th ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1991.

- 22 TREPAKOV, V.; DIMZA, V.; JASTRABIK, L.; SAVINOV, A.; BRYKNAR, Z. Luminescence and optical absorption in nominally pure and Cr-doped PLZT ceramics. **Physica Status Solid (b)**. v. 183, n. 1, p. 299-307, 1994.
- 23 OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **Journal of Chemical Physics**. v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
- 24 JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**. v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.
- 25 ATSUKI, T.; SOYAMA, N.; YONEZAWA, T.; OGI, K. Preparation of Bi-based ferroelectric thin-films by sol-gel method. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers**. v. 34, n. 9B, p. 5096-5099, 1995.
- 26 HEBERT, T.; WANNEMACHER, R.; LENTH, W.; MACFARLANE, R. M. Blue and green CW upconversion lasing in Er-YLiF<sub>4</sub>. **Applied Physics Letters**. v. 57, n. 17, p. 1727-1729, 1990.
- 27 BREDE, R.; HEUMANN, E.; KOETKE, J.; DANGER, T.; HUBER, G.; CHAI, B. Green up-conversion laser-emission in Er-doped crystals at room-temperature. **Applied Physics Letters**. v. 63, n. 15, p. 2030-2031, 1993.
- 28 SCHEPS, R. Er<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub> upconversion laser. **Quantum Electronics, IEEE Journal of**. v. 30, n. 12, p. 2914-2924, 1994.
- 29 JOUBERT, M.-F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. **Optical Materials**. v. 11, n. 2-3, p. 181-203, 1999.
- 30 AUZEL, F. Upconversion processes in coupled ion systems. **Journal of Luminescence**. v. 45, n. 1-6, p. 341-345, 1990.
- 31 SILVERSMITH, A. Upconversion excitation of green fluorescence in Er : YAG. **Journal of Luminescence**. v. 60-61, p. 636-639, 1994.
- 32 GEORGESCU, S.; TOMA, O.; IVANOV, I. Upconversion from the <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> and <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> levels in Er:YAG. **Journal of Luminescence**. v. 114, n. 1, p. 43-52, 2005.
- 33 HEHLEN, M. P.; COCKROFT, N. J.; GOSNELL, T. R.; BRUCE, A. J. Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>- and Yb<sup>3+</sup>-doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses. **Physical Review B**. v. 56, n. 15, p. 9302-9318, 1997.

- 34 PATRA, A. Study of photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles. **Solid State Communications**. v. 132, n. 5, p. 299-303, 2004.
- 35 SNOEKS, E.; KIK, P. G.; POLMAN, A. Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses. **Optical Materials**. v. 5, n. 3, p. 159-167, 1996.
- 36 HEHLEN, M. P.; COCKROFT, N. J.; GOSNELL, T. R.; BRUCE, A. J. Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  - and  $\text{Yb}^{3+}$  -doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses. **Physical Review B**. v. 56, n. 15, p. 9302-9318, 1997.
- 37 POLMAN, A. Erbium implanted thin film photonic materials. **Journal of Applied Physics**. v. 82, n. 1, p. 1-39, 1997.
- 38 AFIFY, N. D.; DALBA, G.; ROCCA, F.; FERRARI, M.  $\text{Er}^{3+}$  - activated  $\text{SiO}_2$ -based glasses and glass-ceramics: From structure to optimisation. **Physics and Chemistry of Glasses**. v. 48, n. 4, p. 229-234, 2007.
- 39 MARCUS, M.; JACOBSON, D.; VREDENBERG, A.; LAMBLE, G. Concentration and annealing effects on photoluminescence and local structure of Er-implanted silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 195, n. 3, p. 232-238, 1996.
- 40 AFIFY, N. D.; GRISENTI, R.; DALBA, G.; ARMELLINI, C.; FERRARI, M.; LARCHERI, S.; ROCCA, F.; KUZMIN, A. Short-range order around  $\text{Er}^{3+}$  in silica waveguides containing aluminium, titanium and hafnium. **Optical Materials**. v. 28, n. 6-7, p. 864-867, 2006.
- 41 CATTARUZZA, E.; BATTAGLIN, G.; GONELLA, F.; MAURIZIO, C.; ALI, S.; TRAVE, E. Doping of silicate glasses with erbium by a field-assisted solid-state-ion exchange technique. **Journal of Physics D-Applied Physics**. v. 42, n. 4, p. 045301, 2009.
- 42 FORTES, L. M.; SANTOS, L. F.; GONÇALVES, M. C.; ALMEIDA, R. M.; D'ACAPITO, F. Influence of  $\text{Er}^{3+}$  on the early stages of crystallization of chloro-tellurite glasses studied by xrd and exafs. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 348, p. 11-16, 2004.
- 43 MINISCALCO, W. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm. **IEEE Journal of Lightwave Technology**. v. 9, n. 2, p. 234-250, 1991.

- 44 ARAI, K.; NAMIKAWA, H.; KUMATA, K.; HONDA, T.; ISHII, Y.; HANDA, T. Aluminum or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural-properties of neodymium-doped silica glass. **Journal of Applied Physics**. v. 59, n. 10, p. 3430-3436, 1986.
- 45 RYU, C. K.; CHOI, H.; KIM, K. Fabrication of highly concentrated Er<sup>3+</sup> doped aluminosilicate films via sol-gel processing. **Applied Physics Letters**. v. 66, n. 19, p. 2496-2498, 1995.
- 46 AINSLIE, B. J.; CRAIG, S. P.; DAVEY, S. T. The fabrication and optical properties of Nd<sup>3+</sup> in silica-based optical fibres. **Materials Letters**. v. 5, n. 4, p. 143-146, 1987.
- 47 CHEN, S.-Y.; TING, C.-C.; LI, C.-H. Fluorescence enhancement and structural development of sol-gel derived Er<sup>3+</sup> - doped SiO<sub>2</sub> by yttrium codoping. **Journal of Materials Chemistry**. v. 12, p. 1118-1123, 2002.
- 48 KLIAVA, J.; EDELMAN, I. S.; POTSELUYKO, A. M.; PETRAKOVSKAJA, E. A.; BERGER, R.; BRUCKENTAL, I.; YESHURUN, Y.; MALAKHOVSKII, A. V.; ZARUBINA, Y. V. Magnetic and optical properties and electron paramagnetic resonance of gadolinium-containing oxide glasses. **Journal of Physics-Condensed Matter**. v. 15, n. 40, p. 6671-6681, 2003.
- 49 RIGHINI, G. C.; PELLI, S.; FERRARI, M.; ARMELLINI, C.; ZAMPEDRI, L.; TOSELLO, C.; RONCHIN, S.; ROLLI, R.; MOSER, E.; MONTAGNA, M. Er-doped silica-based waveguides prepared by different techniques: Rf-sputtering, sol-gel and ion-exchange. **Optical and Quantum Electronics**. v. 34, n. 12, p. 1151-1166, 2002.
- 50 ORIGNAC, X.; BARBIER, D.; DU, V. M.; ALMEIDA, R. M.; MCCARTHY, O.; YEATMAN, E. Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm. **Optical Materials**. v. 12, n. 1, p. 1-18, 1999.
- 51 HUI, Y. Y.; SHIH, P.-H.; SUN, K.-J.; LIN, C.-F. Enhancement of 1.5 μm emission in erbium-doped spin-on glass by furnace annealing. **Thin Solid Films**. v. 515, n. 17, p. 6754-6757, 2007.
- 52 PAL, S.; MANDAL, A.; DE, G.; TRAVE, E.; BELLO, V.; MATTEI, G.; MAZZOLDI, P.; SADA, C. Improved photoluminescence properties of sol-gel derived Er<sup>3+</sup> doped silica films. **Journal of Applied Physics**. v. 108, p. 113116, 2010.
- 53 ABEDRABBO, S.; LAHLOUH, B.; FIORY, A. T. Analytical study of thermal annealing behavior of erbium emission in Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-sol-gel silica films. **Journal of Physics D-Applied Physics**. v. 44, n. 31, p. 315401, 2011.

- 54 LEE, M. B.; LEE, J. H.; FREDERICK, B. G.; RICHARDSON, N. V. Surface structure of ultra-thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on metal substrates. **Surface Science**. v. 448, n. 2-3, p. L207-L212, 2000.
- 55 YANG, J. H.; DAI, S. X.; DAI, N. L.; XU, S. Q.; WEN, L.; HU, L. L.; JIANG, Z. H. Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the spectroscopic properties of erbium-doped bismuth silicate glasses. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**. v. 20, n. 5, p. 810-815, 2003.
- 56 NGA, P. T.; BARTHO, C.; BENALLOUL, P.; THANG, P. N.; CHUNG, L. N.; HOI, P. V.; LUAT, L. V.; CUONG, P. T. Effects of yttrium codoping on fluorescence lifetimes of  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sol-gel glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 352, n. 23-25, p. 2385-2389, 2006.
- 57 DENG, Y.; GUAN, Y. F.; RACK, P. D. Combinatorial synthesis and sputter parameter optimization of chromium-doped yttrium aluminum garnet photoluminescent thin films. **Thin Solid Films**. v. 515, n. 4, p. 1721-1726, 2006.
- 58 PEREIRA, P. F. S.; CAIUT, J. M. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; CIUFFI, K. J.; ROCHA, L. A.; MOLINA, E. F.; NASSAR, E. J. Microwave synthesis of YAG:Eu by sol-gel methodology. **Journal of Luminescence**. v. 126, n. 2, p. 378-382, 2007.
- 59 FLORIAN, P.; GERVAIS, M.; DOUY, A.; MASSIOT, D.; COUTURES, J.-P. A multi-nuclear multiple-field nuclear magnetic resonance study of the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase diagram. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 105, n. 2, p. 379-391, 2000.
- 60 PILLAI, K. T.; KAMAT, R. V.; VAIDYA, V. N.; SOOD, D. D. Synthesis of yttrium aluminium garnet by the glycerol route. **Materials Chemistry and Physics**. v. 44, n. 3, p. 255-260, 1996.
- 61 IKESUE, A.; FURUSATO, I.; KAMATA, K. Fabrication of polycrystal line, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 78, n. 1, p. 225-228, 1995.
- 62 MEDRAJ, M.; HAMMOND, R.; PARVEZ, M. A.; DREW, R. A. L.; THOMPSON, W. T. High temperature neutron diffraction study of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  system. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 26, n. 16, p. 3515-3524, 2006.
- 63 SARDAR, D. K.; CHANDRASEKHARAN, S.; NASH, K. L.; GRUBER, J. B. Optical intensity analyses of  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{YAlO}_3$ . **Journal of Applied Physics**. v. 104, n. 2, p. 8, 2008.



- 64 MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. **Physical Review B**. v. 1, n. 7, p. 2961-2969, 1970.
- 65 ZVEREV, G. M.; KOLODNYI, G. Y.; ONISHCHENKO, A. M. Nonradiative transitions between levels of trivalent rare-earth ions in yttrium-aluminum garnet crystals. **Soviet Physics JETP**. v. 33, n. 3, p. 497, 1971.
- 66 YOUNG, Y. E.; SETZLER, S. D.; SNELL, K. J.; BUDNI, P. A.; POLLAK, T. M.; CHICHLIS, E. P. Efficient 1645-nm Er:YAG laser. **Optics Letters**. v. 29, n. 10, p. 1075-1077, 2004.
- 67 GRUBER, J. B.; NIJJAR, A. S.; SARDAR, D. K.; YOW, R. M.; RUSSELL, C. C.; ALLIK, T. H.; ZANDI, B. Spectral analysis and energy-level structure of  $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$  in polycrystalline ceramic garnet  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . **Journal of Applied Physics**. v. 97, n. 6, p. 8, 2005.
- 68 SARDAR, D. K.; RUSSELL, C. C.; GRUBER, J. B.; ALLIK, T. H. Absorption intensities and emission cross sections of principal intermanifold and inter-stark transitions of  $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$  in polycrystalline ceramic garnet  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . **Journal of Applied Physics**. v. 97, n. 12, p. 6, 2005.
- 69 PELLETIER-ALLARD, N.; PELLETIER, R. High-resolution spectroscopic study of Er:YAlO<sub>3</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 275-277, p. 374-378, 1998.
- 70 WEBER, M. J.; BASS, M.; DEMARS, G. A. Laser action and spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  in YAlO<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**. v. 42, p. 301, 1971.
- 71 LI, Y. Q.; DELSING, A. C. A.; DEWITH, G.; HINTZEN, H. T. Luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated alkaline-earth silicon-oxynitride  $\text{MSi}_2\text{O}_{2-x}\text{N}_{2+2/3x}$  (M=Ca, Sr, Ba): A promising class of novel led conversion phosphors. **Chemistry of Materials**. v. 17, n. 12, p. 3242-3248, 2005.
- 72 MULIUOLIENE, I.; MARTHUR, S.; JASAITIS, D.; SHEN, H.; SIVAKOV, V.; RAPALAVICIUTE, R.; KAREIVA, A. Evidence of the formation of mixed-metal garnets via sol-gel synthesis. **Optical Materials**. v. 22, n. 3, p. 241-250, 2003.
- 73 FIELD, S. J.; HANNA, D. C.; LARGE, A. C.; SHEPHERD, D. P.; TROPPER, A. C.; CHANDLER, P. J.; TOWNSEND, P. D.; ZHANG, L. Low threshold ion-implanted Nd:YAG channel waveguide laser. **Electronics Letters**. v. 27, n. 25, p. 2375-2376, 1991.

- 74 WADA, K.; MIYAZAKI, Y. Amplification characteristics of waveguide type optical amplifier using Nd doped garnet thin films. **IEICE Transactions on Electronics**. v. E77-C, n. 7, p. 1138-1145, 1994.
- 75 BAI, G. R.; CHANG, H. L. M.; FOSTER, C. M. Preparation of single-crystal  $Y_3Al_5O_{12}$  thin film by metalorganic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**. v. 64, n. 14, p. 1777-1779, 1994.
- 76 STANOI, D.; POPESCU, A.; GHICA, C.; SOCOL, G.; AXENTE, E.; RISTOSCU, C.; MIHAILESCU, I. N.; STEFAN, A.; GEORGESCU, S. Nanocrystalline Er:YAG thin films prepared by pulsed laser deposition: An electron microscopy study. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 8268-8272, 2007.
- 77 WU, Y.-C.; PAROLA, S.; MARTY, O.; VILLANUEVA-IBANEZ, M.; MUGNIER, J. Structural characterizations and waveguiding properties of YAG thin films obtained by different sol-gel processes. **Optical Materials**. v. 27, n. 9, p. 1471-1479, 2005.
- 78 JIA, P. Y.; LIN, J.; HAN, X. M.; YU, M. Pechini sol-gel deposition and luminescence properties of  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ln^{3+}$  ( $Ln^{3+}=Eu^{3+}, Ce^{3+}, Tb^{3+}; 0 \leq x \leq 5$ ) thin films. **Thin Solid Films**. v. 483, n. 1-2, p. 122-129, 2005.
- 79 SHELBY, J. E.; KOHLI, J. T. Rare-earth aluminosilicate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 73, n. 1, p. 39-42, 1990.
- 80 HYATT, M. J.; DAY, D. E. Glass properties in the yttria-alumina-silica system. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 70, n. 10, p. C-283-C-287, 1987.
- 81 KOHLI, J. T.; SHELBY, J. E. Formation and properties of rare-earth aluminosilicate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**. v. 32, n. 2, p. 67-71, 1991.
- 82 JOHNSON, J.; WEBER, R.; GRIMSDITCH, M. Thermal and mechanical properties of rare earth aluminate and low-silica aluminosilicate optical glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 351, n. 8-9, p. 650-655, 2005.
- 83 SHELBY, J. E.; MINTON, S. M.; LORD, C. E.; TUZZOLO, M. R. Formation and properties of yttrium aluminosilicate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**. v. 33, n. 3, p. 93-98, 1992.

- 84 KOHLI, J. T.; SHELBY, J. E.; FRYE, J. S. A structural investigation of yttrium aluminosilicate glasses using  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance. **Physics and Chemistry of Glasses**. v. 33, p. 73-78, 1992.
- 85 TANABE, S.; SUGIMOTO, N.; ITO, S.; HANADA, T. Broad-band 1.5  $\mu\text{m}$  emission of  $\text{Er}^{3+}$  ions in bismuth-based oxide glasses for potential wdm amplifier. **Journal of Luminescence**. v. 87-89, p. 670-672, 2000.
- 86 MORI, A.; SAKAMOTO, T.; KOBAYASHI, K.; SHIKANO, K.; OIKAWA, K.; HOSHINO, K.; KANAMORI, T.; OHISHI, Y.; SHIMIZU, M. 1.58  $\mu\text{m}$  broad-band erbium-doped tellurite fiber amplifier. **Journal of Lightwave Technology**. v. 20, n. 5, p. 822-827, 2002.
- 87 KOHLI, J. T.; CONDRATE, S. R. A.; SHELBY, J. E. Raman and infrared spectra of rare earth aluminosilicate glasses **Physics and Chemistry of Glasses**. v. 34, p. 81-87, 1993.
- 88 TIKHOMIROV, V. K.; FURNISS, D.; SEDDON, A. B.; REANEY, I. M.; BEGGIORA, M.; FERRARI, M.; MONTAGNA, M.; ROLLI, R. Fabrication and characterization of nanoscale,  $\text{Er}^{3+}$ -doped, ultratransparent oxy-fluoride glass ceramics. **Applied Physics Letters**. v. 81, n. 11, p. 1937-1939, 2002.
- 89 ARITA, I. H.; WILKINSON, D. S.; PURDY, G. R. Crystallization of yttria-alumina-silica glass. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 75, p. 3315-3320, 1992.
- 90 SUN, J.; ZHANG, J.; LUO, Y.; LIN, J.; SONG, H. Spectral components and their contributions to the 1.5  $\mu\text{m}$  emission bandwidth of erbium-doped oxide glass. **Journal of Applied Physics**. v. 94, p. 1325, 2003.
- 91 MINISCALCO, W. J.; ANDREWS, L. J.; THOMPSON, B. A.; WEI, T.; HALL, B. T. The effect of glass composition on the performance of  $\text{Er}^{3+}$  fiber lasers. **Proceedings of SPIE**. v. 1171, p. 93-102, 1989.
- 92 WANG, H.; GAO, L.; NIIHARA, K. Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method. **Materials Science and Engineering: A**. v. 288, n. 1, p. 1-4, 2000.
- 93 KANG, Y. C.; LENGGORO, I. W.; PARK, S. B.; OKUYAMA, K. Photoluminescence characteristics of YAG:Tb phosphor particles with spherical morphology and non-aggregation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 60, n. 11, p. 1855-1858, 1999.

- 94 HAKUTA, Y.; HAGANUMA, T.; SUE, K.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water. **Materials Research Bulletin**. v. 38, n. 7, p. 1257-1265, 2003.
- 95 JIA, P. Y.; LIN, J.; HAN, X. M.; YU, M. Pechini sol-gel deposition and luminescence properties of  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ln^{3+}$  ( $Ln^{3+}=Eu^{3+}, Ce^{3+}, Tb^{3+}$ ;  $0 < x < 5\%$ ) thin films. **Thin Solid Films**. v. 483, n. 1-2, p. 122-129, 2005.
- 96 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **The physics and chemistry of sol-gel processing**. ed. Londres: Academic Press, 1990.
- 97 RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalizadores de  $V_2O_3$  suportados em  $TiO_2$** . 2001. Tese (Doutorado) - IFSC/IQSC/EESC, USP, São Carlos, 2001.
- 98 MACÊDO, M. A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromáticos**. 1994. Tese (Doutorado) - IFSC, USP, São Carlos, 1994.
- 99 FU, Q.; CAO, C.-B.; ZHU, H.-S. Preparation of alumina films from a new sol-gel route. **Thin Solid Films**. v. 348, n. 1-2, p. 99-102, 1999.
- 100 LO, J.-R.; TSENG, T.-Y. Phase development and activation energy of the  $Y_2O_3-Al_2O_3$  system by a modified sol-gel process. **Materials Chemistry and Physics**. v. 56, n. 1, p. 56-62, 1998.
- 101 MARCHI, M. C.; ARAMENDIA, P. F.; BARJA, B. C. Luminescent hybrid oxydiacetic/ethyleneglycol/TEOS/Eu(III) material: Thermal and spectroscopic analysis. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 54, n. 3, p. 292-300, 2010.
- 102 AASLAND, S.; MCMILLAN, P. F. Density-driven liquid-liquid phase separation in the system  $Al_2O_3-Y_2O_3$  **Nature**. v. 369, p. 633-636, 1994.
- 103 DU, J. C.; BENMORE, C. J.; CORRALES, R.; HART, R. T.; WEBER, J. K. R. A molecular dynamics simulation interpretation of neutron and X-ray diffraction measurements on single phase  $Y_2O_3-Al_2O_3$  glasses. **Journal of Physics-Condensed Matter**. v. 21, n. 20, p. 2009.
- 104 LI, M. J.; WU, Y. C.; YEN, F. S.; HUANG, C. Y. Influence of ionic mobility on the phase transformation route in  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) stoichiometry. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 31, n. 12, p. 2099-2106, 2011.

105 IFTEKHAR, S.; GRINS, J.; EDEN, M. Composition-property relationships of the  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 356, n. 20-22, p. 1043-1048, 2010.

106 RANGANATHAN, V.; KLEIN, L. C. Sol-gel synthesis of erbium-doped yttrium silicate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 354, n. 30, p. 3567-3571, 2008.

107 DE LA ROSA, E.; DIAZ-TORRES, L. A.; SALAS, P.; ARREDONDO, A.; MONTOYA, J. A.; ANGELES, C.; RODRIGUEZ, R. A. Low temperature synthesis and structural characterization of nanocrystalline YAG prepared by a modified sol-gel method. **Optical Materials**. v. 27, n. 12, p. 1793-1799, 2005.

108 SIMON, V.; TURCU, R.; ENIU, D.; SIMON, S. Short-range order changes induced by heat treatment in yttrium-aluminosilicate glasses. **Physica B-Condensed Matter**. v. 403, n. 1, p. 139-144, 2008.

109 NISHI, M.; TANABE, S.; INOUE, M.; TAKAHASHI, M.; FUJITA, K.; HIRAO, K. Optical-telecommunication-band fluorescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped YAG nanocrystals synthesized by glycothermal method. **Optical Materials**. v. 27, p. 655-662, 2005.

110 JORGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**. v. 8, n. 3, p. 281-290, 1964.

111 TANABE, S.; OHYAGI, T.; TODOROKI, S.; HANADA, T.; SOGA, N. Relation between the  $\Omega_6$  intensity parameter of  $\text{Er}^{3+}$  ions and the  $^{151}\text{Eu}$  isomer shift in oxide glasses. **Journal of Applied Physics**. v. 73, p. 8451, 1993.

112 TANABE, S.; OHYAGI, T.; SOGA, N. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of  $\text{Er}^{3+}$  ion in alkali-metal borate glasses. **Physical Review B**. v. 46, p. 3305-3310, 1992.

113 POTDEVIN, A.; LECHEVALLIER, S.; CHADEYRON, G.; CAPERAA, N.; BOYER, D.; MAHIOU, R. Waveguiding terbium-doped yttrium aluminum garnet coatings based on the sol-gel process. **Thin Solid Films**. v. 517, n. 16, p. 4610-4614, 2009.

114 PETERS, P. M.; HOUDE-WALTER, S. N. X-ray absorption fine structure determination of the local environment of  $\text{Er}^{3+}$  in glass. **Applied Physics Letters**. v. 70, n. 5, p. 541-543, 1997.

115 JANDER, P.; BROCKLESBY, W. S. Spectroscopy of yttria-alumina-silica glass doped with thulium and erbium. **IEEE Journal of Quantum Electronics**. v. 40, n. 5, p. 509-512, 2004.

116 MARTUCCI, A.; CHIASERA, A.; MONTAGNA, M.; FERRARI, M. Erbium-doped GeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-gel waveguides. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 322, n. 1-3, p. 295-299, 2003.

117 FILHO, F. D. M. F. **Compostos do sistema ternário SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> dopados com Er para aplicação óptica**. 2012.117. Dissertação (Mestre em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

118 XIANG, Q.; ZHOU, Y.; OOI, B. S.; LAM, Y. L.; CHAN, Y. C.; KAM, C. H. Optical properties of Er<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> planar waveguide fabricated by sol-gel process. **Thin Solid Films**. v. 370, n. 1-2, p. 243-247, 2000.

119 HENG, C. L.; FINSTAD, T. G.; LI, Y. J.; GUNNAES, A. E.; OLSEN, A.; STORAS, P. Ge nanoparticle formation and photoluminescence in Er doped SiO<sub>2</sub> films: Influence of sputter gas and annealing. **Microelectronics Journal**. v. 36, n. 3-6, p. 531-535, 2005.

120 CONTI, G. N.; BERNESCHI, S.; BRENCI, M.; PELLI, S.; SEBASTIANI, S.; RIGHINI, G. C.; TOSELLO, C.; CHIASERA, A.; FERRARI, M. UV photoimprinting of channel waveguides on active SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> sputtered thin films. **Applied Physics Letters**. v. 89, n. 12, p. 121102-121104, 2006.

121 MANIFACIER, J. C.; GASLOT, J.; J. P., F. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film **Journal of Physics E: Scientific Instruments**. v. 9, n. 11, p. 1002-1004, 1976.

122 GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; CHIASERA, A.; JESTIN, Y.; FERRARI, M.; RIBEIRO, S. J. L. Erbium-activated silica-zirconia planar waveguides prepared by sol-gel route. **Thin Solid Films**. v. 516, p. 3094-3097, 2008.

123 WMM: Wave-matching method for mode analysis of dielectric waveguides. Alemanha: University of Osnabrueck, 1999. Simulação desenvolvida por Manfred Lohmeyer. Disponível em: <<http://www.computational-photonics.eu/eims.html>>. Acesso em: 10 jan.2013.

124 TAUC, J. **Amorphous and liquid semiconductors**. ed. Londres: Plenum, 1974.

125 DAVIS, E. A.; MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline systems v: Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **Philosophical Magazine**. v. 22, p. 903-922, 1970.