

6.1.2.3 Avaliação das Propriedades Estruturais - Determinação de Área Superficial Específica e Volume de Poros

As análises de área superficial específica usando o modelo de B.E T., e de volume e diâmetro de poros usando o modelo de B.J.H. foram realizadas com as amostras contendo menor proporção de sílica (40%SiO₂), compensada por uma maior proporção de metais (30%ZnO-30%TiO₂), ocorrendo o contrário para a amostra com 80%SiO₂-10%ZnO-10%TiO₂. Estas amostras haviam sido tratadas a 600°C e 800°C, para eliminar a matéria orgânica, porém não apresentam grande aglomerados cristalinos, os valores obtidos para as medidas estão apresentados na Tabela 12.

A sílica possui grande área superficial, assim a amostra contendo maior proporção de sílica (80SZT-P), apresenta os maiores valores de área superficial. Independente da composição, os maiores valores de área superficial ocorreram para temperatura de 600°C e estes diminuem com a elevação da temperatura de tratamento térmico.

Os valores obtidos para os volumes de poros de modo geral, diminuem com o aumento da temperatura, tendo uma redução maior na temperatura de 800°C na amostra contendo 40SZT-P, devido à formação de fases cristalinas a partir desta temperatura. Os valores de diâmetros de poros variaram de 3,7 a 26,1 nm, sendo classificados como mesoporos (entre 2 nm e 50 nm), sendo que estes praticamente não variaram nas amostras contendo 80SZT-P.

Os valores de área superficial encontrados para a composição contendo 80SZT-P estão de acordo com sistema similares encontrados na literatura. No sistema com SiO₂-TiO₂ avaliado por KIM e colaboradores (2013) em relação ao desempenho na oxidação de CO, a SiO₂ pura apresentou área superficial de 195 m²g⁻¹ e a sílica recoberta com dióxido de titânio (SiO₂-TiO₂) dopado com platina obteve área de 193 m²g⁻¹ para, sendo que a sílica com metal apresentou atividade efetiva em oxidação de CO.

Tabela 12. Área superficial específica (B.E.T.) e volume de poros dos pós contendo 40SZT-P e 80SZT-P, tratados termicamente (T.T.) de 600°C a 800°C.

Propriedades Amostras	T.T. (°C)	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	VOLUME de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poros (nm)
40SZT-P	600	78,5 ± 0,4	0,37	19,0
40SZT-P	700	61 ± 1	0,40	26,1
40SZT-P	800	28,7 ± 0,6	0,03	3,7
80SZT-P	600	250 ± 1	0,24	3,9
80SZT-P	700	202 ± 1	0,20	3,9
80SZT-P	800	184 ± 1	0,17	3,7

6.1.2.4 Avaliação das Propriedades Ópticas – Pós

O efeito da temperatura na emissão fotoluminescente do material fica mais evidente ao comparar os espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 394$ nm) dos géis obtidos (Figura 34) com os espectros de emissão dos pós tratados termicamente de 700 a 1100°C (Figura 48). Os géis possuem uma banda larga na região entre 400 e 550 nm. Esta banda desaparece nos pós tratados termicamente a altas temperaturas. Isso porque os defeitos da matriz ($\equiv Si^{\cdot}$, $\equiv Si-O^{\cdot}$, $\equiv Si-Si\equiv$) diminuem com o tratamento térmico, principalmente a partir de 700°C.

Para temperaturas superiores a 900°C, ocorre a segregação de fase do TiO₂ e o aumento da cristalinidade do material, fato este que é refletido na redução da emissão fotoluminescente, como observado na Figura 48.

A diferença entre os raios iônicos do Eu³⁺ (1,05 Å), do Si⁴⁺ (0,40 Å) e do Ti⁴⁺ (0,69 Å) é um fator determinante para que o Eu³⁺ não se disperse de maneira efetiva no sistema, sendo, portanto sua solubilidade limitada (ZAREBA-GRODŹ et al., 2007). Efeito similar também foi relatado por SONG e colaboradores (2002b) na preparação de filmes finos contendo TiO₂-SiO₂ preparados via sol-gel. GONÇALVES (2001) obteve um espectro de emissão similar ao apresentado na Figura 48 e atribuiu essa forma devido aos íons Eu³⁺

presentes na superfície das partículas. Os três picos presentes na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é devido ao desdobramento Stark.

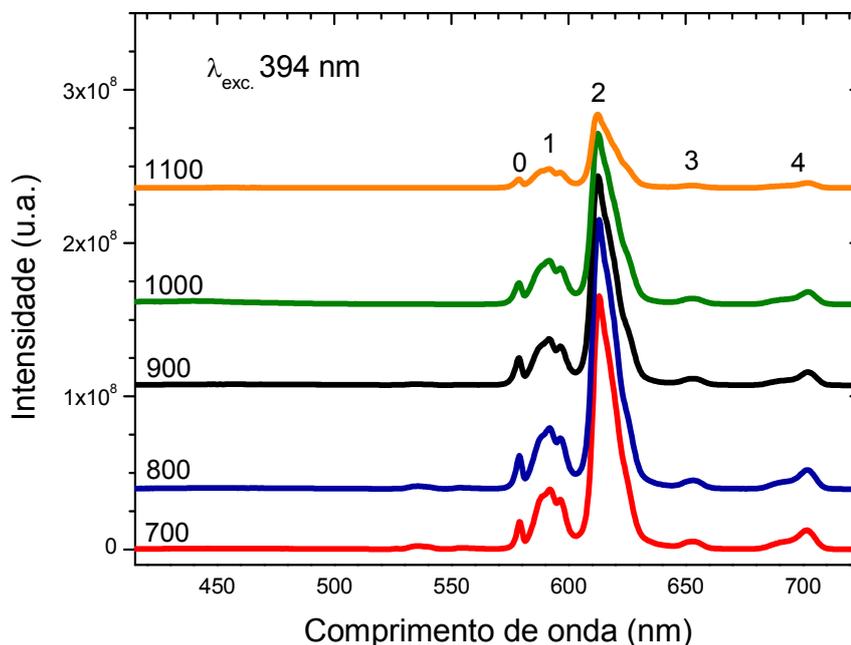


Figura 48. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 394$ nm) dos pós contendo 60SZT-P tratados termicamente, dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+} .

A intensidade das emissões pode ser avaliada em função das ligações químicas que são formadas ou rompidas na estrutura do material. A formação de ligações Si-O-Ti são mais fotossensíveis e, portanto, favoráveis em materiais voltados para aplicação como amplificadores ópticos. Por outro lado, a segregação do $TiO_{2(r)}$ pode causar atenuação na intensidade da luz durante a transmissão, assim podemos associar a presença de ligações Ti-O-Ti com a degradação das propriedades ópticas do composto. As ligações químicas dependem mais da composição inicial dos íons, da razão molar entre Si:Ti, do que de um efeito de tratamento térmico do material (YANG et al., 2005).

O aumento da cristalinidade do material provoca o crescimento do tamanho médio dos cristalitos (TiO_2 , Zn_2TiO_4 e $ZnTiO_3$), conforme resultados obtidos por DRX. Para entender a relação entre tamanho de cristalitos e fotoluminescência pode-se pensar nas nanopartículas formadas e nos íons dispersos nesta. A maioria dos íons nas nanopartículas se encontram em sua superfície devido ao seu tamanho nanométrico, estes íons não estão saturados em relação ao número de coordenação, elétrons ou mesmo buracos da rede,

por isso podem ser facilmente excitados. O tratamento térmico ocasiona uma diminuição dos íons não-saturados, fato que causa uma organização na vizinhança da matriz e um crescimento dos grãos, logo os defeitos ao redor dos íons diminuem e gera uma queda considerável na fotoluminescência (SONG et al., 2002b). Outro fator importante é que pode haver também a segregação de Eu^{3+} formando clusters (Eu-O-Eu), o que diminui a distância e leva à transferência de energia entre os íons de Eu^{3+} , causando uma supressão de sua fotoluminescência (REBOHLE e SKORUPA, 2010).

O comportamento obtido nos espectros de fotoluminescência apresentados na Figura 48 está diretamente relacionado aos valores obtidos no cálculo das razões R/O (Tabela 13). Às temperaturas de 700°C e 800°C, os valores ficaram entre 3,7 e 4,6 indicando uma assimetria em torno do íon Eu^{3+} , pois as amostras ainda se encontram amorfas e com grupos hidroxilas na estrutura. Porém, a 900°C ocorrem mudanças estruturais devido ao início da cristalização efetiva do material, seguido por uma redução da emissão de fotoluminescência em 610 nm. Posteriormente, por causa da cristalização do material, os valores de R/O para 60SZT-P decrescem para 3,2 em 1000°C e 1100°C, e a intensidade da emissão reduz novamente.

As demais proporções apresentaram comportamento semelhante ao da amostra contendo 60SZT-P, conforme observado na Tabela 13. A temperatura na qual se observou o maior valor da razão R/O, está relacionada com diferentes fases cristalinas formadas em cada amostra, como observado por FTIR, espectros de Raman e os padrões de difração de raios X.

Tabela 13. Razões R/O das diferentes proporções em função das temperaturas de tratamento térmico dos pós.

T.T. (°C)	40SZT-P	50SZT-P	60SZT-P	70SZT-P	80SZT-P
700	4,3	4,0	3,7	3,7	3,7
800	4,6	3,9	3,7	3,8	3,9
900	4,0	3,8	4,0	3,6	4,0
1000	3,9	3,4	3,2	3,6	3,4
1100	3,7	4,1	3,2	3,3	3,1

6.1.2.5 Tempo de Vida

As curvas de decaimento para os pós tratados termicamente entre 700°C e 1100°C, referente à emissão do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), em $\lambda = 612$ nm, quando excitados em $\lambda = 394$ nm, contendo diferentes proporções de sílica (40SZT-1% Eu^{3+} , 60SZT-1% Eu^{3+} e 80SZT-1% Eu^{3+}), estão apresentadas na Figura 49. Os tempos de vida médio destas amostras estão listados na Tabela 14. A medida é capaz de fornecer informações relevantes sobre a vizinhança do íon. Em caso de uma exponencial de primeira ordem, tem-se apenas um tempo de vida, devido ao íon Eu^{3+} estar ocupando um único sítio.

Tabela 14. Tempo de vida médio de decaimento ($\pm 0,05$ ms), da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de íons Eu^{3+} para os pós com 40SZT, 60SZT e 80SZT, tratados termicamente entre 700°C e 1100°C.

Temperatura (°C)	40SZT-P	60SZT-P	80SZT-P
700	2,00	1,26	1,37
800	1,82	1,21	1,51
900	1,59	1,32	1,50
1000	1,24	1,18	1,43
1100	1,11	1,01	1,21

Ao analisar detalhadamente as curvas exponenciais de decaimento apresentadas na Figura 49, constatou-se que estas não representam uma exponencial de primeira ordem e neste caso, não seria adequado estimar o tempo de vida médio pela equação (6) ($\tau = \int_{t_0}^{t_f} \frac{I(t)}{I_0} dt$) descrita anteriormente. Como o decaimento da fotoluminescência não foi monoexponencial, o desvio do comportamento monoexponencial pode dar informações sobre processos que podem estar ocorrendo no sólido, como transferência não radiativa de energia, mecanismo de transição ou ainda número de moléculas de água coordenadas ao redor do íon emissor.

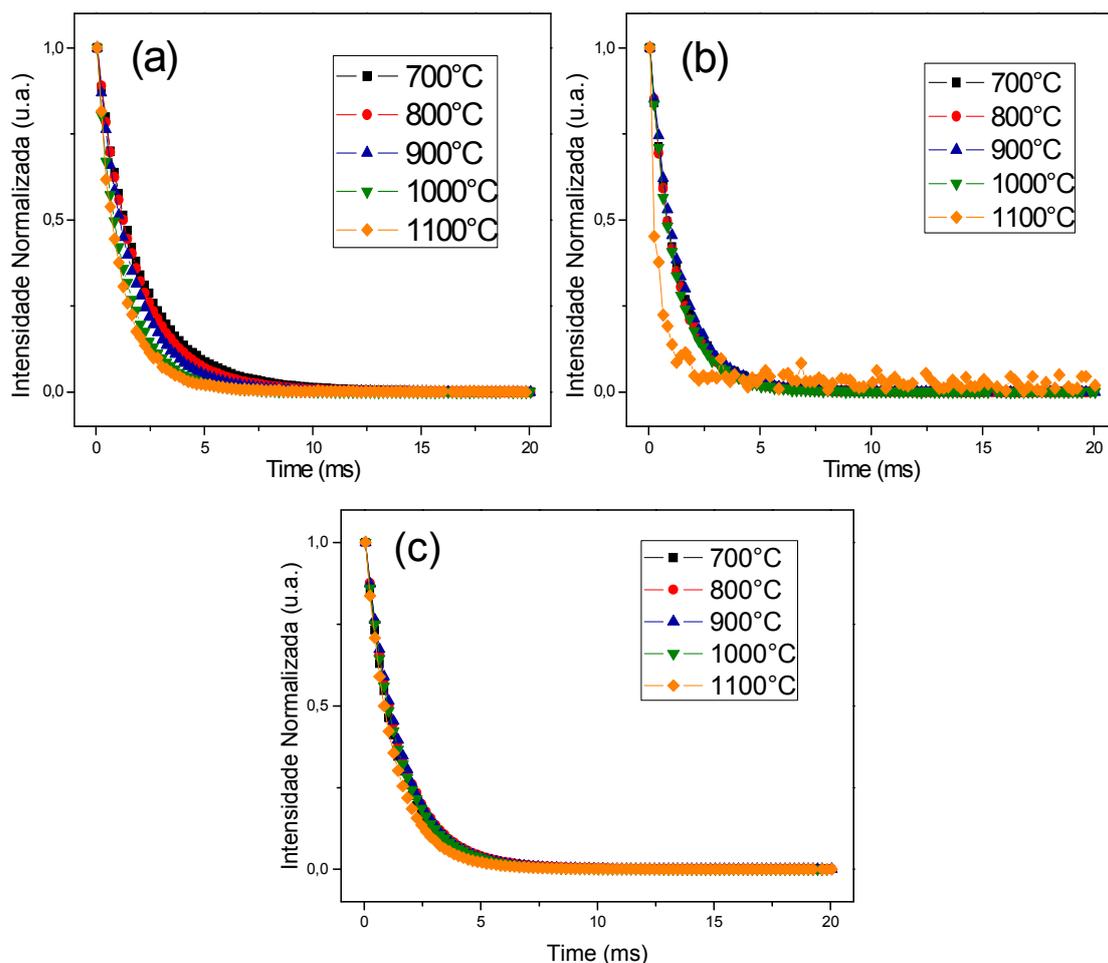


Figura 49. Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} dos pós contendo (a) 40SZT-P; (b) 60SZT-P e (c) 80SZT-P, dopados com 1% em mol de íons Eu^{3+} , tratadas termicamente de 700°C a 1100°C .

Sendo os perfis de decaimento curvas que não são mono-exponenciais, para melhor compreensão das variações todas as cinco curvas contidas na Figura 50 foram ajustadas com as contribuições de duas funções exponenciais, conforme equação 20 (MOHAMMADI e FRAY, 2010).

$$I = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (19)$$

onde, A_1 e A_2 são as amplitudes no tempo zero, e a soma entre A_1 e A_2 é igual à unidade ($A_1 + A_2 = 1$), I é a amplitude no tempo t , com τ_1 e τ_2 sendo o tempo de vida do decaimento. Os valores de cada parâmetro para determinada temperatura estão descritos na Tabela 15.

As novas curvas de decaimento do estado $^5D_3 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} para os pós com 60SZT-1% Eu^{3+} estão representadas na Figura 50. Estas apresentam mais de um tempo de vida, confirmando que o íon Eu^{3+} está ocupando mais de

um sítio no material. Com a ocorrência de dois tempos de vida, pode-se supor que pelo menos duas espécies estão contribuindo para a emissão, possivelmente uma mais isolada e outra mais agregada. Pode-se pensar também que pelo menos uma destas espécies possa estar sofrendo efeitos da presença de grupamentos orgânicos residuais (OH⁻, CO, CH) ou defeitos na matriz que alteram a energia de fônon. Ou ainda, que haja a presença de íons Eu³⁺ tanto na superfície dos grãos, quanto no interior dos grãos, indicando que o processo de transferência de energia está ocorrendo com maior eficácia, para uma destas espécies.

Tabela 15. Curva de monitoramento a 612 nm das emissões de decaimento a temperatura ambiente do Eu³⁺ sob excitação em 394 nm obtido para pós com 60SZT-1%Eu³⁺ tratados termicamente de 700°C a 1100°C.

Temperatura (°C)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	A_1	A_2
700	2,46 ± 0,01	1,11 ± 0,01	0,65	0,37
800	2,11 ± 0,01	1,09 ± 0,01	0,73	0,31
900	1,75 ± 0,01	0,71 ± 0,03	0,86	0,17
1000	1,37 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,90	0,16
1100	1,40 ± 0,05	0,53 ± 0,05	0,65	0,41

O tamanho do grão é dependente da temperatura e cresce com elevação do tratamento térmico. Se avaliarmos a relação do tamanho do grão, com o tempo de vida médio, nota-se que a tendência é que, com crescimento do grão, ocorra redução do tempo de vida. Isso ocorre em virtude da diminuição do caminho livre médio das partículas, assim pode-se supor que a maioria dos íons Eu³⁺ esteja no interior do grão.

Para os pós com 40SZT-P, observa-se uma diminuição do τ de 2,00 ms a 1,11 ms no tempo de vida. Nos pós de 60SZT-P há um aumento no valor até a temperatura de 900°C (1,32 ms), posteriormente uma diminuição do valor com o aumento da temperatura (1,01 ms). Para composição de 80SZT-P o

maior tempo de vida médio foi determinada a temperatura de 800°C (1,51 ms). Estas mudanças estão relacionadas com a densificação crescente, a formação de fases cristalinas (resultados anteriores de DRX), alterando assim a energia de fônon da rede e a eliminação dos grupos hidroxilas (resultados anteriores de FT-IR).

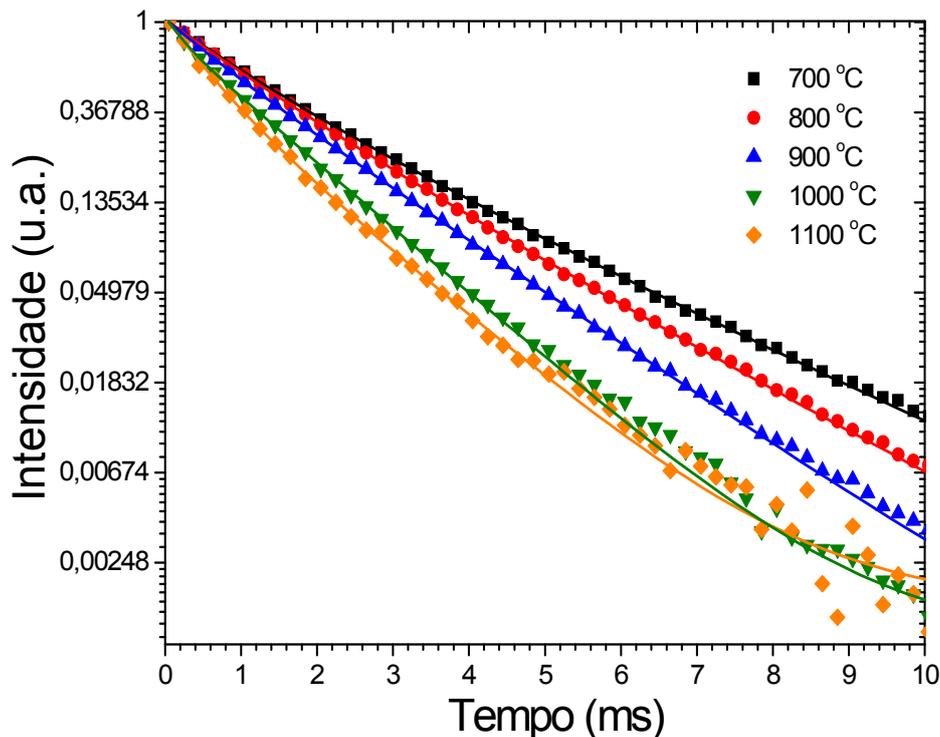


Figura 50. Curva de decaimento do estado ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} para os pós com 60SZT-1% Eu^{3+} tratados termicamente entre 700°C e 1100°C.

A proporção entre A_1 e A_2 , assim como os valores de tempo de vida médio de decaimento τ_1 e τ_2 mudam ao longo da temperatura de tratamento. Aumentando a temperatura de 700°C até 1100°C, há uma diminuição do valor de $\tau_1 = 2,46$ ms para 1,40 ms, e de mesma maneira, do valor de $\tau_2 = 1,11$ ms para 0,53 ms. Isso pode estar correlacionado com as diferenças na simetria do microambiente ou ambiente vizinho mais próximo do TR, bem como alterações de índice de refração (SNOEKS et al., 1995), como observado por FERRARI e colaboradores (2011) em um sistema binário de $\text{SiO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ dopado com Er^{3+} . De fato, o índice de refração do meio e a densidade eletrônica podem induzir mudanças na seção de choque de emissão e no tempo de vida radiativo do estado excitado.

O aumento de A_1 a partir da elevação da temperatura de 700°C até 1000°C, pode inclusive indicar que os íons Eu^{3+} estejam incorporados nos sítios de Zn^{2+} da fase ZnTiO_3 . Isso porque os íons Eu^{3+} possuem um raio iônico de 1.05 Å, mais próximo dos íons de Zn^{2+} (0,74 Å), do que dos íons e Ti^{4+} (0,69 Å) (KOLEN'KO et al., 2005; LUO et al., 2008). O indicativo é que a formação das fases de ZnTiO_3 , Zn_2TiO_4 (em todas as amostras) e/ou Zn_2SiO_4 (para amostra 40SZT-P) e de $\text{TiO}_{2(r)}$ (em todas as amostras) reduzem o tempo de vida de espécies $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_2$, em decorrência do crescimento dos grãos e diminuição do caminho livre médio.

Para um sistema binário de $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ dopado com Eu_2O_3 , OLIVEIRA (2008) encontrou tempos de vida entre 0,18 ms e 0,61 ms. Já para o sistema simples de SiO_2 dopado com Eu_2O_3 os valores de tempo de vida ficaram entre 0,42 ms e 0,67 ms. Em ambos os sistemas houve variação do tempo de vida de acordo com o tratamento térmico, o aumento da temperatura provocou uma incorporação do íon Eu^{3+} na matriz. BOTELHO e colaboradores (2013) encontraram um tempo de vida da ordem de 2,0 ms para amostra de $\text{SiO}_2/\text{Eu}^{3+}$. No experimento realizado por BARBOSA (2009) para avaliação da luminescência em sistemas coloidais polifosfato, o íon Eu^{3+} apresentou tempos variando entre 1,0 ms a 3,0 ms, sendo que os maiores valores foram justificados pela diminuição de grupos OH^- ao redor do íon.

6.1.2.6 Reflectância Difusa

Os espectros de refletância difusa dos pós tratados termicamente entre 700 e 1100°C, estão dispostos na Figura 51 (a, b e c). Pode-se destacar a elevada refletância acima de 70% para os pós com 60SZT (Figura 51b) e 80SZT (Figura 51c) e acima de 60% para os pós com 40SZT. O pó com 40SZT tratado à temperatura de 1100°C apresentou espectro com menor refletância difusa, fato que pode ser explicado pela formação da fase de willemita - Zn_2SiO_4 , já discutida anteriormente. O aumento da temperatura provoca alterações no valor da refletância dos pós, por causa da cristalização do material. A refletância difusa depende das fases majoritárias no material.

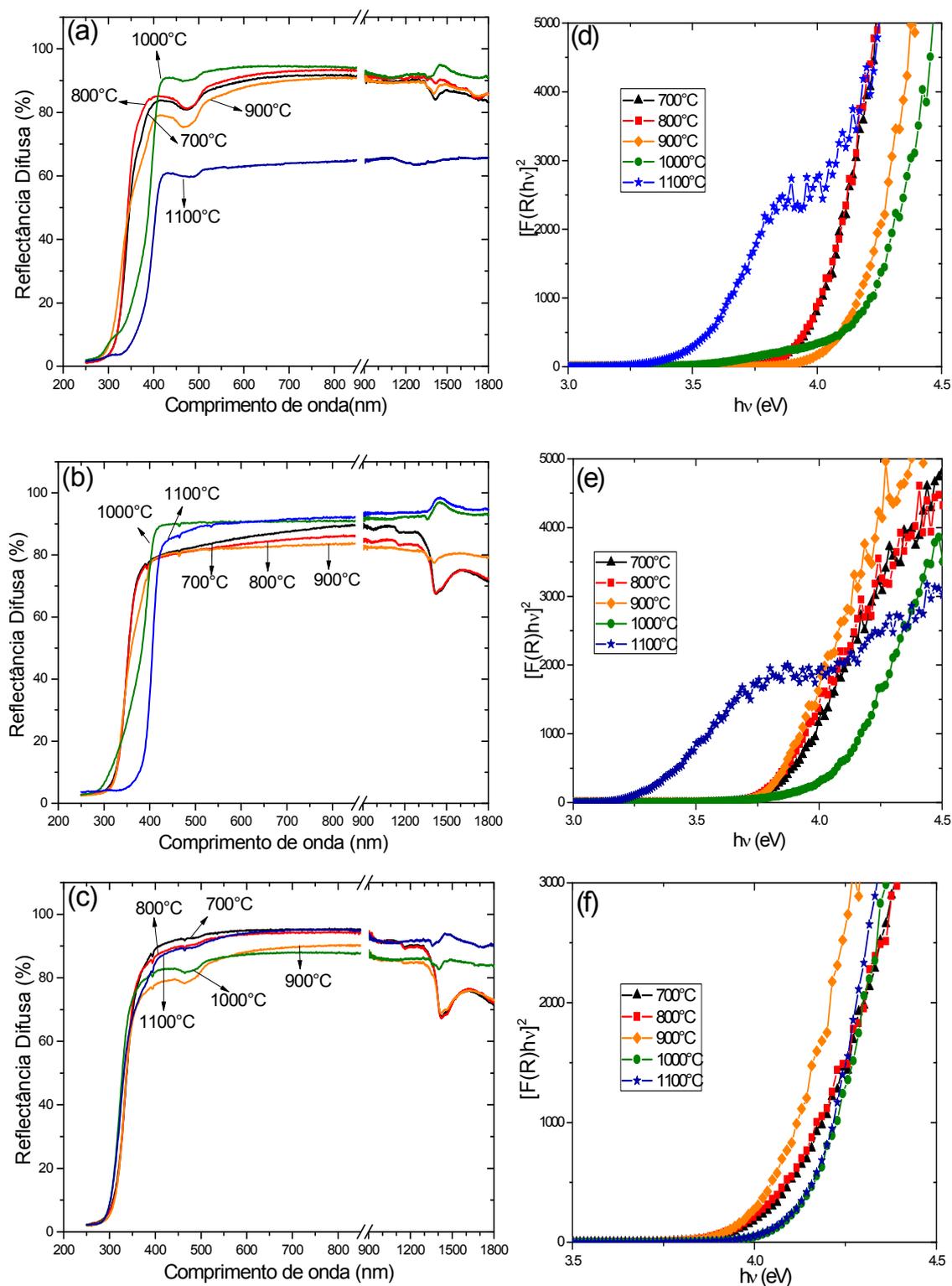


Figura 51. Espectros de reflectância difusa dos pós tratados termicamente entre 700 e 1100°C, para as composições contendo (a) 40SZT-P; (b) 60SZT-P e (c) 80SZT-P, com seus respectivos “band gap” em (d), (e) e (f).

Analisando, as amostras com 40SZT, tem-se à temperatura de 700°C um material praticamente amorfo; a reflectância se eleva em 800°C com a formação de ZnTiO₃; na temperatura de 900°C ela cai pela transição à Zn₂TiO₄ e TiO₂, com início da cristalização da fase Zn₂SiO₄; para 1000°C nova elevação da reflectância difusa com as fases Zn₂TiO₄ e TiO₂ já formadas; Em 1100°C há uma nova queda com intensa formação de Zn₂SiO₄ e segregação de TiO₂.

Os valores obtidos para os “band gap” dos pós tratados termicamente de 700 a 1100°C, para as concentrações contendo 40SZT, 60SZT e 80SZT estão na Tabela 16, e variaram entre 3,29 eV (60SZT-1000°C) e 4,01 eV (80SZT-1000°C e 1100°C). De modo geral a evolução dos valores do “band gap” em função da temperatura, pode-se observar que as amostras de 80SZT possuem os maiores do “band gap”. Esse comportamento é justificado pela maior proporção de sílica do composto, sendo que a sílica possui um “band gap” de 11,0 eV (CHEN, 2002).

Tabela 16. Valores do “band gap” ($E_g \pm 0,05$ eV) dos pós tratados termicamente entre 700°C a 1100°C, de todas as concentrações.

Amostras	40SZT-P	60SZT-P	80SZT-P
700°C	3,84 amorfo	3,79 amorfo	3,99
800°C	3,84 ZnTiO ₃	3,76 amorfo + ZnTiO ₃	3,97
900°C	3,98 Zn ₂ TiO ₄ + TiO ₂	3,76 ZnTiO ₃	3,96
1000°C	3,54 Zn ₂ TiO ₄ + Zn ₂ SiO ₄ + TiO ₂	3,94 ZnTiO ₃ + Zn ₂ TiO ₄	4,01
1100°C	3,42 + 3,92 TiO ₂ + Zn ₂ SiO ₄	3,29 + 3,57 TiO ₂ + Zn ₂ SiO ₄	4,01

Os valores do “band gap” podem ser correlacionados com as estruturas formadas de acordo com os difratogramas de raios X (Figuras 45 e 46). Para as amostras de 40SZT-P tem-se um aumento do “band gap” até 900°C devido à cristalização dos titanatos de zinco (ZnTiO₃ e Zn₂TiO₄); acima de 900°C tem-se uma diminuição do “band gap”, por causa da formação do silicato de zinco

(Zn_2SiO_4) com alto grau de segregação de titânio ($\text{TiO}_{2(r)}$). O “band gap” para Zn_2TiO_4 é da ordem de 3,6 eV e 3,8 eV para ZnTiO_3 (KRYLOVA et al., 2010), 3,03 eV para titânio rutilo (SCANLON et al., 2013) e de 5,50 eV para silicatos de zinco (CHANG et al., 1999). Para as amostras de 60SZT-P ocorre um aumento do “band gap” a 1000°C devido a cristalização das fases ZnTiO_3 e Zn_2TiO_4 , seguida de uma queda a 1100° pela segregação do $\text{TiO}_{2(r)}$.

6.1.3 Filmes Finos

6.1.3.1 Propriedade Estrutural dos filmes finos

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura ilustrada na Figura 52, é de um filme inicial de 60STZ-F contendo apenas 3 camadas, tratadas termicamente ainda a temperatura de 500°C . A imagem por MEV é referente à secção transversal do filme sobre o substrato com aumento de 25.000 vezes. Avaliando a imagem estimou-se a espessura do filme em 637 ± 43 nm, sendo, portanto uma média de 212 nm de cada camada depositada. A título de comparação obteve-se uma espessura de 562 ± 68 nm usando os espectros de transmitância nas regiões do UV-Vis-NIR e o método da envoltória, logo, ambos os métodos utilizados para estimar a espessura dos filmes são próximos considerando as barras de erro.

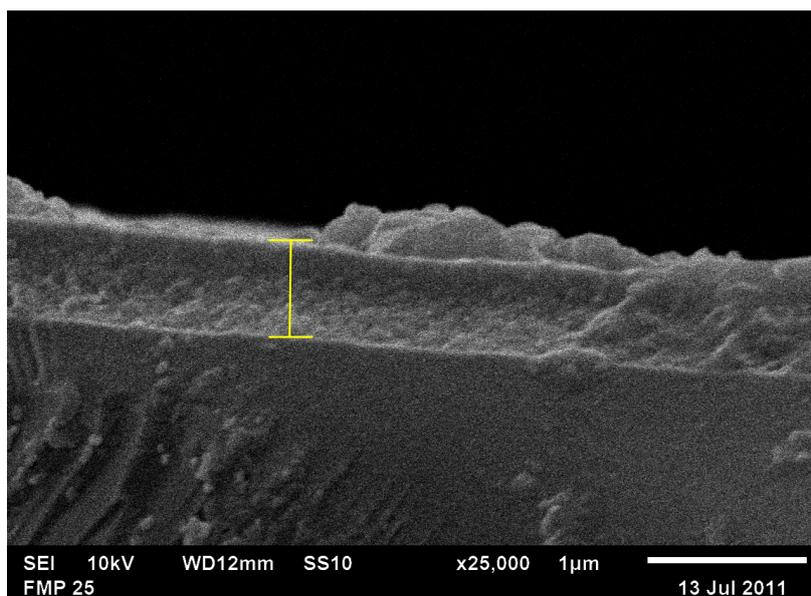


Figura 52. Imagem de MEV da secção transversal de um filme fino de três camadas, contendo 60SZT-F com aumento de 25.000 vezes.

A imagem permitiu uma avaliação da morfologia do filme e pôde-se visualizar a união de esferas nanométricas (informação também obtida por MET das amostras na forma de pós) dando origem ao filme e o tamanho médio dessas esferas é da ordem de 60 ± 10 nm. Através de imagens não apresentadas da superfície dos filmes foi possível constatar que estes estão homogêneas, uniformes e sem trincas, sendo que este era um objetivo fundamental para a preparação de filmes visando aplicações em óptica integrada.

A Figura 53 apresenta o histograma de diâmetros de partículas obtidos a partir da imagem de MEV do filme 60STZ-F (Figura 52). Nota-se que há uma dispersão de 30 nm a 100 nm nas partículas que compõem o filme, sendo que cerca de 60% destas tem diâmetro entre 55nm e 65 nm. As partículas esféricas tiveram diâmetro médio de 60 nm (estimado pelo ajuste de curva gaussiana).

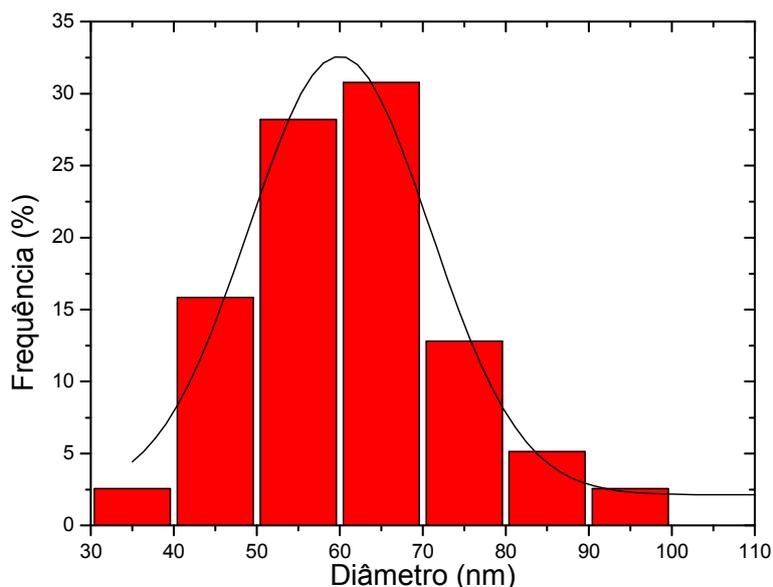


Figura 53. Histograma de diâmetros de partículas obtidos a partir da imagem de MEV do filme 60SZT-F.

Os difratogramas de raios X dos filmes obtidos após a etapa de tratamento térmico estão apresentados na Figura 54. A análise dos difratogramas mostrou que a elevação da temperatura e do tempo de tratamento térmico geram alterações significativas nas estruturas formadas. Nos difratogramas das amostras tratadas a temperatura de 800°C , os valores de 2θ e as intensidades relativas dos picos se referem a estrutura cúbica de ZnTiO_3 , independente do tempo de permanência na temperatura máxima. Com

o aumento na temperatura de tratamento para 850°C (1h) surge uma nova fase cristalina em 27,4° devido à segregação do TiO₂ na fase rutilo.

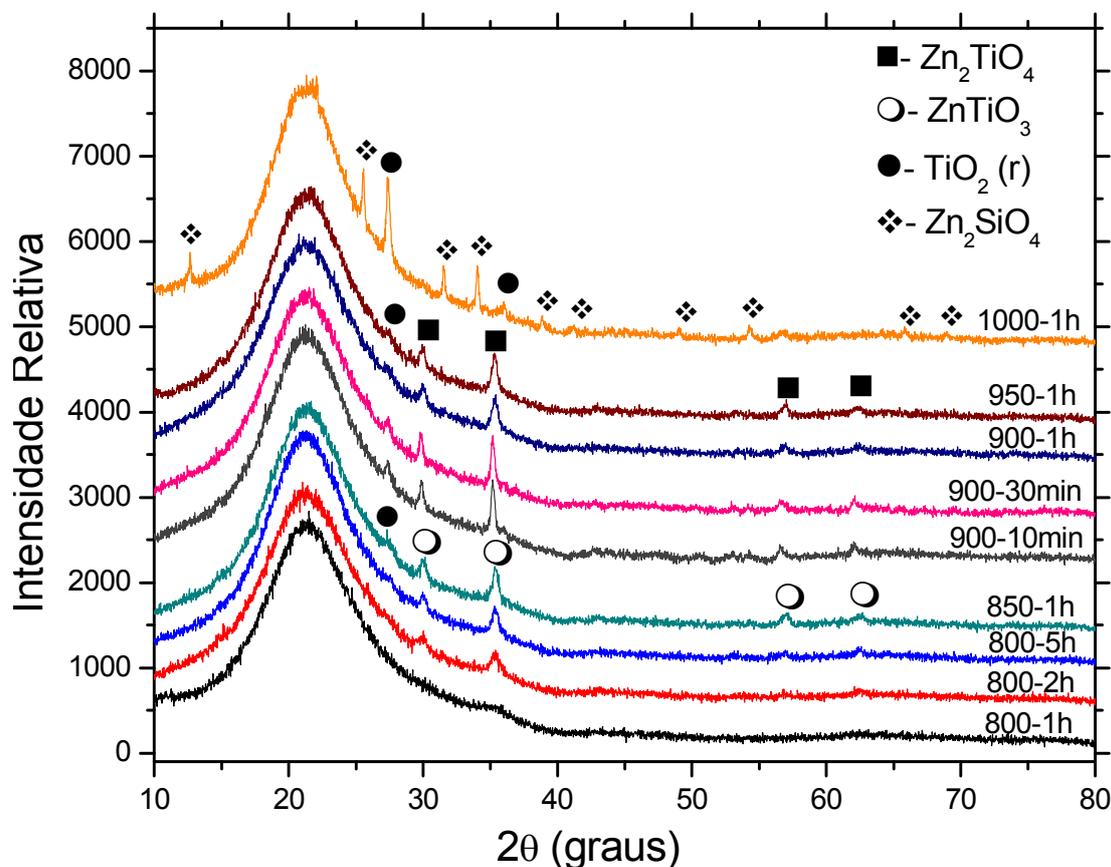
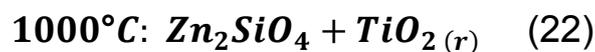
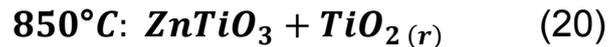


Figura 54. Difratogramas de raios X dos filmes obtidos após a etapa de tratamento térmico.

Nos difratogramas tratados a 900°C/10 min e 900°C/30 min, há um ligeiro deslocamento dos picos principais em 35,4° e em 30,0° para ângulos menores, o que é um indicativo da formação da fase α -Zn₂TiO₄ que também apareceu nos pós, juntamente com aumento da intensidade do pico referente ao TiO_{2(r)}. Com um tempo de permanência maior, nesta mesma temperatura 900°C/1h, o pico de TiO_{2(r)} diminui sua intensidade por causa do rearranjo que continua na temperatura de 950°C/1h, finalizando em 1000°C/1h. Nesta temperatura tem-se a presença da estrutura romboédrica de Zn₂SiO₄ descrita nos pós, acompanhada do pico de TiO_{2(r)} bem intenso e definido, mostrando novamente separação das fases.

Como nos pós, estes resultados são muito consistentes com a literatura para o sistema binário de ZnO-TiO₂. Só uma diferença ficou evidente

comparando os resultados entre pós e filmes finos de mesma composição (60SZT- 1%Eu³⁺), a ocorrência de Zn₂SiO₄ nos filmes a 1000°C. Esta fase não foi identificada nos pós de mesma composição, provavelmente devido à diferença na área de contato e no tratamento térmico aplicado. As equações de (21) a (23), apresentam as estruturas majoritárias nas respectivas temperaturas.



6.1.3.2 Propriedades Ópticas dos Filmes

Através dos espectros de transmissão nas regiões do UV-Vis-NIR dos filmes tratados termicamente por 1 hora (Figura 55), é possível avaliar a transparência dos filmes pela elevada transmissão (> 80%). Estes espectros permitiram estimar a espessura dos filmes, através de suas franjas de interferência e do método da envoltória, os valores obtidos juntamente com o erro calculado estão na Tabela 17.

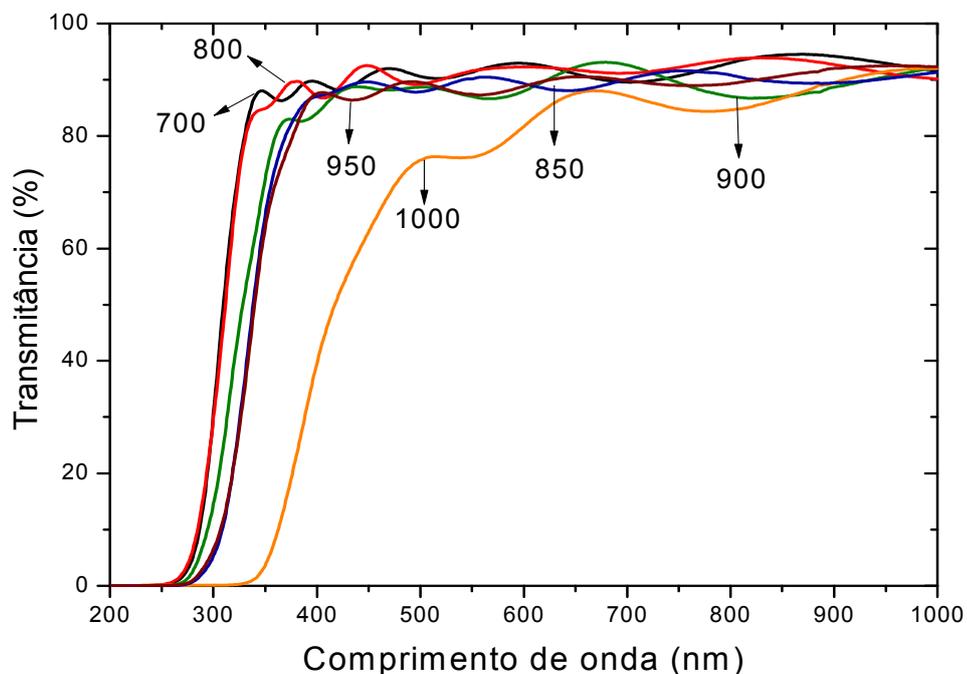


Figura 55. Espectros de transmissão nas regiões do UV-Vis-NIR dos filmes tratados termicamente por 1 hora.

O tratamento térmico promove uma ligeira queda na transmissão dos filmes por causa da cristalização do material. O filme que apresentou transmissão inferior foi justamente o tratado a temperatura de 1000°C, pela formação da fase de Zn₂SiO₄. Ao final do tratamento térmico seu aspecto visual era levemente opaco, conforme se pode constatar pela Figura 56. Os demais filmes ficaram completamente transparentes.

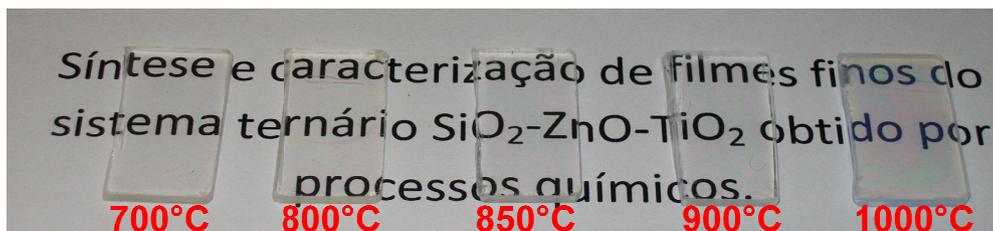


Figura 56. Imagem dos filmes finos contendo 60SZT-F, dopados com 1% em mol de íons Eu³⁺, obtidos por tratamento térmico entre 700°C e 1000°C.

O tratamento térmico torna o filme mais denso e inicialmente tende a reduzir sua espessura (de 700°C para 800°C), conforme Tabela 17. Isto ocorre porque o aumento da temperatura provoca a eliminação de compostos orgânicos e a redução dos poros do material. O filme tratado à temperatura de 700°C, completamente amorfo, tem uma espessura média de $0,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Da temperatura de 850°C para a de 900°C, tem-se um aumento na espessura do filme, pela formação de cristais no meio amorfo, este fato gerou um aumento do índice de refração médio do material.

Tabela 17. Índice de refração para $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, espessura estimada pelo método da envoltória e “band gap” óptico dos filmes.

<i>Filmes</i>	Índ. de Refração ($\pm 0,01$)	Espessura (μm)	Band-Gap (eV) ($\pm 0,05 \text{ eV}$)
700°C	1,59	$0,8 \pm 0,1$	4,45
800°C	1,54	$0,75 \pm 0,08$	4,47
850°C	1,57	$0,72 \pm 0,01$	3,62 e 4,26
900°C	1,66	$0,9 \pm 0,2$	4,30 e 4,36
950°C	1,56	$0,65 \pm 0,07$	4,26 e 4,61
1000°C	1,74	$0,58 \pm 0,07$	3,48 e 4,80

Na temperatura de 950°C, novamente ocorre uma redução do índice de refração e espessura em virtude da transição de fase ($2\text{ZnTiO}_3 \rightarrow \text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_{2(r)}$). Para temperatura de 1000°C, tem-se nova redução da espessura devido à densificação do filme que é acompanhado por um aumento do índice de refração, pelo aumento do conteúdo da fase $\text{TiO}_{2(r)}$, que tem um índice de refração de 2,57 em $\lambda=632,8$ nm e da formação de Zn_2SiO_4 romboédrico. Todas as amostras avaliadas têm índice de refração mais elevado do que a da sílica pura (1,45 para $\lambda=632,8$ nm) (SZCZYRBOWSKI, 1999).

A Figura 57 representa o comportamento da espessura (calculada pelo método da envoltória), e do índice de refração para o $\lambda=632,8$ nm, em função da temperatura de tratamento térmico dos filmes. Pode-se notar que o comportamento é praticamente o mesmo. Quando se tem uma diminuição da espessura, esta é seguida por uma queda do índice de refração. O comportamento só é invertido na temperatura de 1000°C, pela formação das estruturas já comentadas.

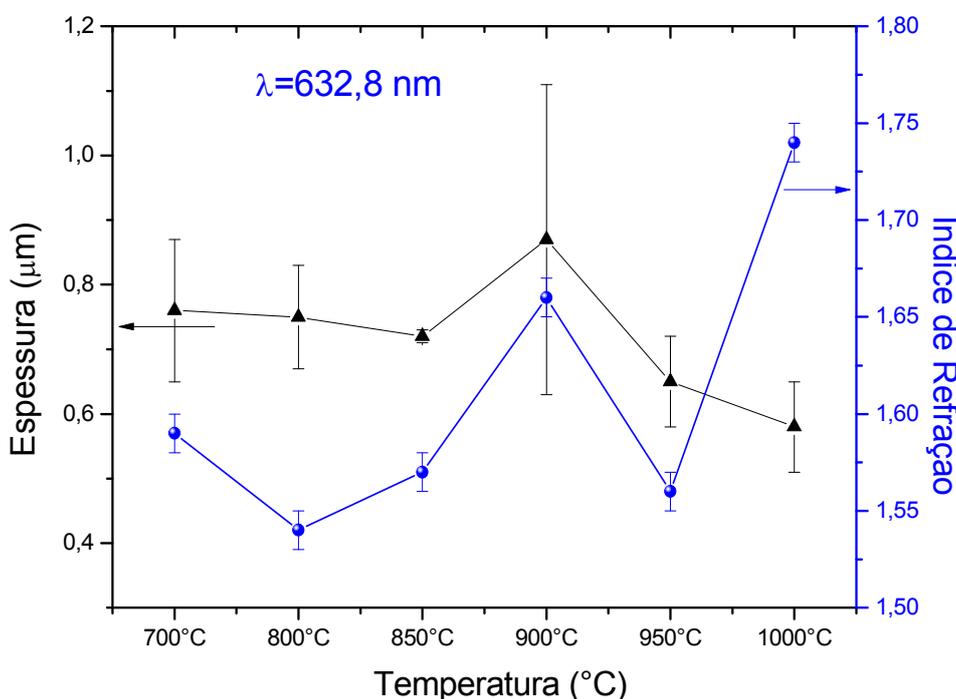


Figura 57. Espessura estimada pelo da envoltória e índice de refração dos filmes para o $\lambda=632,8$ nm e em função das temperaturas de tratamento térmico.

O “band gap” óptico foi calculado com base na transmitância (T), conforme equação 24, onde A é aproximadamente a unidade na borda de absorção, e está correlacionado com o coeficiente de absorção (α), sendo d a espessura dos filmes finos. A relação entre o coeficiente de absorção e a energia do fóton incidente ($h\nu$) para transições permitidas indiretas pode ser escrita pela equação 25, onde B_2 é uma constante e E_g^2 o valor do “band gap” óptico indireto. O valor do expoente determina o tipo de transição eletrônica fazendo com que a absorção possa assumir valores $\frac{1}{2}$ ou 2 para transições diretas ou indiretas, respectivamente (BEGUM e AHMED, 2008).

$$T = A \exp(-\alpha d) \quad (23)$$

$$\alpha h\nu = B_2 (h\nu - E_g^2)^2 \quad (24)$$

O valor do “band gap” óptico é estimado indiretamente por extrapolação a $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$. A extrapolação intercepta o eixo da energia do fóton $h\nu$, como indicado na Figura 58. A criação de defeitos na estrutura diminui o valor do “band gap” óptico ao aproximar um pouco as bandas de condução e de valência.

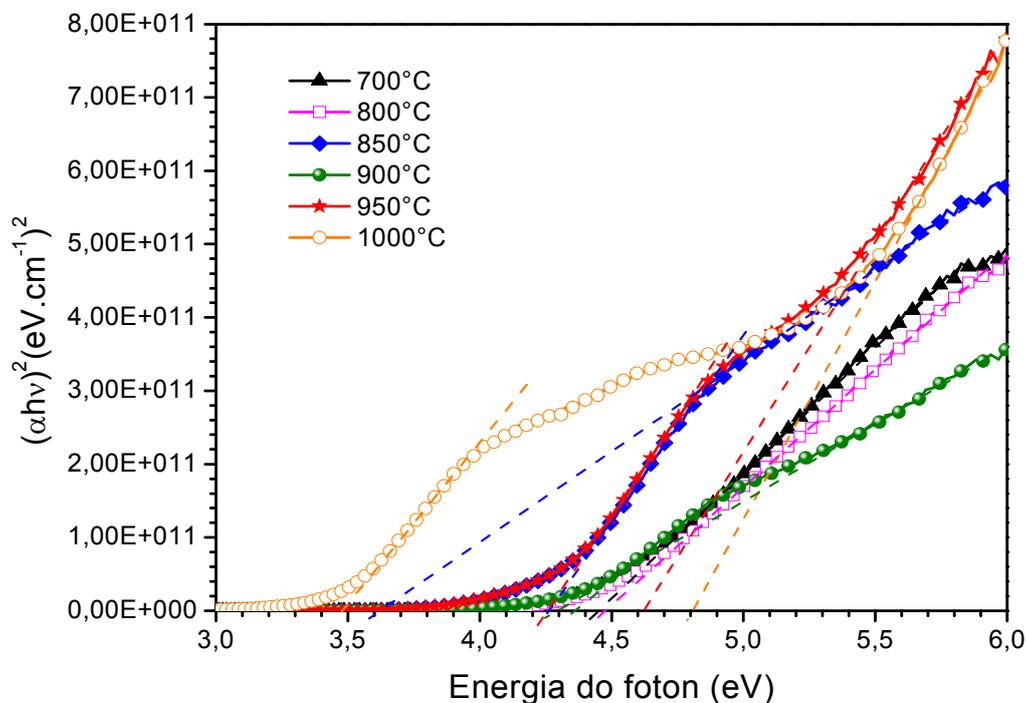


Figura 58. $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente na região próxima ao “band gap” para filmes finos tratado termicamente por 1 hora, a diferentes temperaturas.

Os valores de “band gap” óptico (Figura 58) para as amostras de 700°C e 800°C não diferem substancialmente (4,45 eV e 4,47 eV), nestas amostras o sistema permanece amorfo, conforme identificado por DRX (Figura 54). A 900°C, ocorrem dois valores de intervalo de banda óptica do material, que é um indicativo da mistura de fases. O “band gap” óptico dos materiais individuais são apresentados na Tabela 18, para comparação com os valores de “band gap” obtidos, que variaram de 3,48 eV à 4,80 eV dependendo do tratamento térmico. Para os titanatos de zinco ($ZnTiO_3$ e Zn_2TiO_4) houve variação dos valores de “band gap” encontrados na literatura.

Tabela 18. “Band gap” óptico dos materiais individuais.

Estrutura	“band gap” óptico (eV)	Referências
SiO_2	11,0	CHEN et al., 2002
$TiO_{2(r)}$	3,03	SCANLON et al., 2013
$ZnTiO_3$	3,1 e 3,8	JAIN et al., 2010 e KRYLOVA et al., 2010
Zn_2TiO_4	2,91 e 3,6	NOLAN et al., 2011 e KRYLOVA et al., 2010
Zn_2SiO_4	5,5	CHANG et al., 1999

Os espectros de emissão de Eu^{3+} ($\lambda_{exc}= 394$ nm) dos filmes finos dopados com 1% em mol de íons Eu^{3+} , tratados termicamente entre 700°C e 1000°C por 1 hora, estão apresentados na Figura 59. Em todos os espectros foram observados emissões de Eu^{3+} entre 570 e 700 nm, sendo os picos centrados em 610 nm e 590 nm, referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, no laranja e vermelho, respectivamente.

Os espectros possuem fortes emissões da matriz de sílica entre 350 e 550 nm, emitindo também no azul (430 a 490 nm) e no verde (490 a 560 nm), mesmo depois de tratados termicamente à elevadas temperaturas. A origem dessas emissões pode estar relacionada com defeitos intrínsecos da matriz de óxidos metálicos, tais como vacâncias de átomos de oxigênio, íons metálicos (Zn, Ti) intersticiais ou vacantes, que inclusive coexistem com frequência (YE et

al., 2009). É interessante ressaltar que a mistura das cores obtidas pode gerar luz branca, este tipo de emissão está sendo visada para aplicação como diodos emissores de luz - LEDs (LIN et al., 2011).

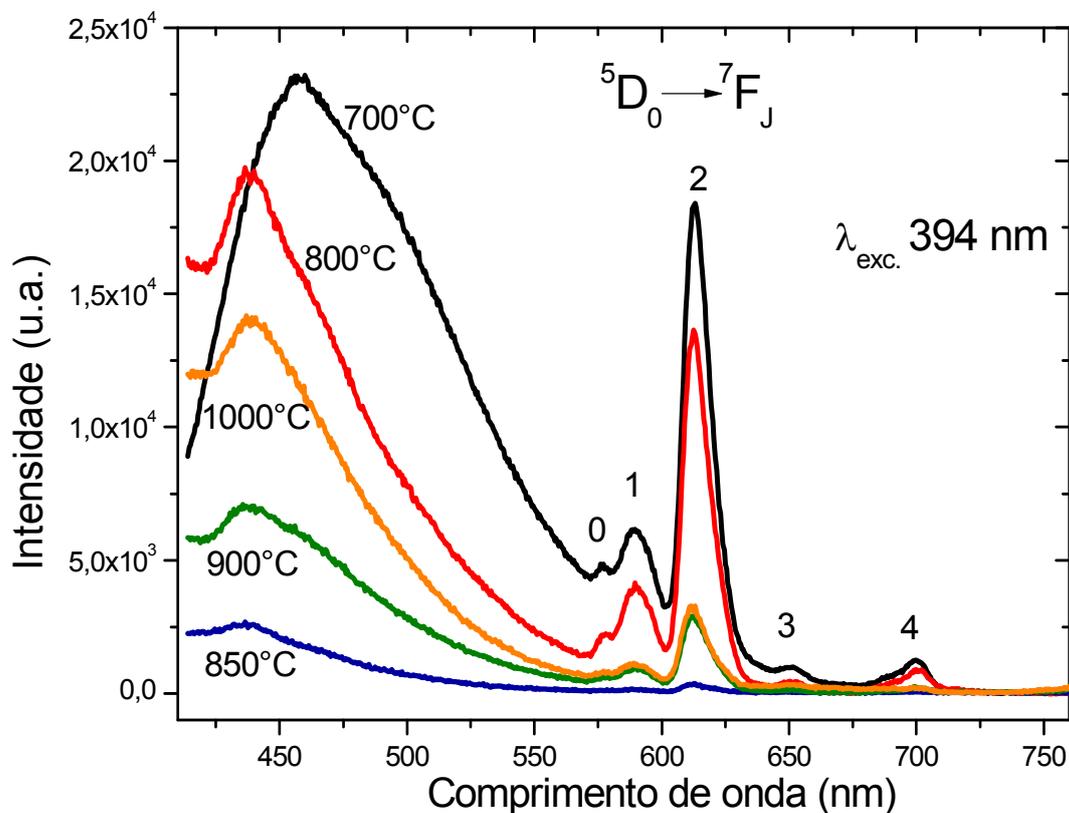


Figura 59. Espectros de emissão do Eu^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$) nos filmes finos de 700°C a 1000°C , dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+} .

No sistema binário $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a emissão nesta região também fica mais intensa, mesmo com elevação da temperatura de tratamento térmico e segregação do TiO_2 . Este fato foi atribuído à tendência de alguns íons Ti^{4+} a se manterem dispersos na matriz de sílica após a separação de fase. A diferença nos raios iônicos ($\text{Ti}^{4+} = 0,69 \text{ \AA}$ e $\text{Si}^{4+} = 0,40 \text{ \AA}$) e tetraedros de Ti^{4+} geram pequenas distorções na rede de sílica resultando em emissões na região a matriz (SONG et al., 2002).

Devido à espessura dos filmes finos os processos de superfície são mais significativos, diferente dos pós (PERMPOON et al., 2006). Os óxidos de TiO_2 e SiO_2 são imiscíveis na fase cristalina e portanto, a cristalização em filmes mistos implica na segregação ou difusão de Ti (SANKUR e GUNNING, 1989). YAN e colaboradores (2011) na preparação de ZnTiO_3 mesoestruturada

correlacionaram a fotoluminescência com a distorção local dos íons dentro do Ti^{4+} octaedros TiO_6 , vacâncias de oxigênio, efeitos de superfície ou transferências de carga através de defeitos intrínsecos dentro dos oxigênio octaedros.

Relacionando a fotoluminescência (PL) com os padrões de DRX, o filme com maior intensidade é o tratado termicamente a $700^{\circ}C$, que está amorfo. À temperatura de $800^{\circ}C$ com o início da fase de cristalização da fase $ZnTiO_3$, todas as bandas de emissão PL diminuem suas intensidades. Para a temperatura de $850^{\circ}C$, tem-se uma queda brusca da emissão em torno de 450 nm, devido a maior cristalinidade da fase de $ZnTiO_3$ e à segregação do $TiO_{2(r)}$, conforme ilustrado na Figura 54.

YANG e colaboradores (2005) observaram que a separação de fases, reduz a qualidade óptica dos filmes finos contendo SiO_2-TiO_2 , pois aglomerados de Ti-O-Ti podem causar atenuação da intensidade da luz durante sua transmissão em um guia de onda. Por outro lado, ligações Si-O-Ti podem fornecer mais oxigênio ao sistema e permitir uma melhor dispersão do íon terra-rara na matriz hospedeira.

Na temperatura de $900^{\circ}C$, inicia-se o processo de transição de fase para Zn_2TiO_4 , que termina em torno de $950^{\circ}C$ com aumento do conteúdo de $TiO_{2(r)}$. A reorganização estrutural que ocorre na temperatura de $1000^{\circ}C$ promovida pela formação de Zn_2SiO_4 aumenta as emissões PL nas regiões azul e verde. Isso provavelmente deve estar correlacionado há novos defeitos, gerados pela transição da fase cúbica para a romboédrica. Foram observadas as mesmas tendências para as emissões vermelhas. Como se pode observar, todas as propriedades podem ser relacionadas com as transições de fases que ocorrem durante o tratamento térmico.

Ainda com base nos espectros de fotoluminescência da Figura 59, foi possível calcular a razão R/O destes filmes, conforme Tabela 19. As razões R/O dos filmes apresentaram comportamento similar às intensidades de emissão e ao índice de refração, já avaliados (Tabela 16), portanto, estão correlacionados às mudanças de estruturas em cada temperatura.

Tabela 19. Razões R/O dos filmes finos contendo 60SZT-F, dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+} , em função das temperaturas de tratamento térmico.

Temperatura (°C)	Razão R/O
700	2,5
800	3,0
850	2,5
900	2,2
1000	3,0

Através da espectroscopia m-Line foi possível obter informações sobre o índice de refração, a espessura e o número de modos guiados dos filmes finos. A Tabela 20 mostra que os filmes finos são monomodais, quando tratados as temperaturas de 700°C e 800°C por 1 hora. Estes filmes também apresentam um único valor de “band gap” óptico, indicando boa homogeneidade do sistema. Para as temperaturas de 900°C e 1000°C os filmes apresentaram dois modos de guiamento. Filmes tratados a 500°C não apresentaram nenhum modo de guiamento. Os filmes monomodais são apropriados para serem usados como guias de onda em sistemas ópticos miniaturizados, conforme objetivo deste trabalho.

Tabela 20. Resultado de guiamento por m-Line dos filmes finos.

Temperatura (°C)	m-Line	T.E.	T.M.	Índice Refração	Espessura (μm) ($\pm 0,05$)
700	1	1,4437	-	1,5428	0,76
800	1	1,4472	-	1,5642	0,75
850	2	1,4720	1,4587	1,6427	0,61
900	2	1,5784	1,5020	1,6047	0,86
950	2	1,6092	1,6035	1,6436	0,73
1000	2	1,5108	1,4677	1,7058	0,44

A Tabela 21 compara os valores de espessura e índice de refração obtidos por transmitância e pelo método da envoltória a fim de se avaliar se é possível aplicar o método da envoltória como alternativa à espectroscopia m-

Line. As duas técnicas permitiram obtenção de valores similares, embora o método da envoltória possua um erro elevado associado à medida (devido alguma rugosidade superficial da amostra que não foi avaliada). Apesar disto, o método da envoltória se fez bastante viável, principalmente pela simplicidade da técnica em relação ao m-Line, que necessita de um conjunto de prismas e lasers. Pode-se variar a espessura dos filmes de acordo com o tratamento térmico aplicado, bem como pelo número de camadas. Nos apêndices (10.3), foi adicionada uma tabela a fim de estabelecer uma comparação entre os valores das principais propriedades do sistema ternário dopado com íons Európio, e os valores obtidos por sistemas binários da literatura, bem como especificar as vantagens do sistema ternário na forma de pós e filmes.

Tabela 21. Valores de espessura e índice de refração (η), obtidos por transmitância e o método da envoltória e por m-Line.

Filmes	Espessura envoltória (μm)	Espessura por m-Line (μm)	η por envoltória ($\pm 0,01$)	η por m-Line ($\pm 0,0005$)
900°C	0,87 \pm 0,24	0,86 \pm 0,05	1,66	1,6047
1000°C	0,58 \pm 0,07	0,44 \pm 0,05	1,74	1,7058

6.1.4 Conclusões Parciais dos Materiais Dopados com Európio (Eu^{3+})

As soluções foram preparadas variando a proporção molar de 40% SiO_2 -30% ZnO -30% TiO_2 a 80% SiO_2 -10% ZnO -10% TiO_2 , todas as misturas ficaram transparentes, límpidas e estáveis. Estas deram origem a géis por eliminação do solvente, a pós, via tratamento térmico, e a filmes utilizando “spin coating”. Os géis obtidos para todas as proporções de sílica também ficaram transparentes e apresentaram fotoluminescência, nas regiões do azul, verde, laranja e vermelho, ou seja, obteve-se emissão de luz branca. Na proporção contendo 60SZT obteve-se a mais intensa emissão, para excitação em $\lambda = 394$ nm referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do Eu^{3+} .

Os pós tratados termicamente apresentaram uma diversidade de fases cristalinas conforme variações da temperatura e proporções entre SiO_2 , ZnO e TiO_2 , conforme análise de DRX, espectroscopias Raman e infravermelho.

Estas fases não interferem de fato para uma possível aplicação do material como “display”, uma vez que o objetivo é a obtenção de intensa emissão na região do vermelho. Para os pós tratados termicamente de composição 60SZT, o espectro de fotoluminescência mais intenso foi a 800°C, sob excitação em $\lambda = 394$ nm, que estava predominantemente amorfo.

Os valores de “band gap” (3,29 eV a 4,01 eV) e do tempo de vida médio (1,01 ms a 2,00 ms) são dependentes do tratamento térmico e da composição dos pós (conteúdos cristalinos e amorfos). O aumento na quantidade de sílica proporciona um aumento na organização da rede polimérica inorgânica (Si-O-Si), aumentando a simetria de sítios na vizinhança dos íons Eu^{3+} e diminuindo os valores do tempo de vida.

Foi possível a obtenção de filmes finos transparentes, sem trincas e fotoluminescentes partindo das soluções iniciais. Nos filmes também foi observada uma mistura de fases, com titanatos de zinco (ZnTiO_3 e Zn_2TiO_4) e $\text{TiO}_{2(r)}$, além da ocorrência da fase de Zn_2SiO_4 para os filmes tratados a temperatura de 1000°C. No caso dos filmes finos o tratamento térmico que proporcionou uma maior intensidade fotoluminescente foi à temperatura de 700°C. Estimou-se a espessura dos filmes usando espectros de transmitância (> 80%) associada ao método da envoltória, estes resultados foram compatíveis com os obtidos via microscopia eletrônica de varredura. Pode-se variar a espessura dos filmes de acordo com o tratamento térmico, o tempo de rotação e quantidade de camadas depositadas.

Os espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm) dos filmes apresentaram emissões de Eu^{3+} intensas em 612 nm e em 590 nm, devido respectivamente, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. O sistema apresentou também fortes emissões da matriz entre 350nm e 560 nm, emitindo no azul e no verde. A razão R/O está correlacionada com as intensidades da emissão fotoluminescente, sendo que quanto maior esta razão menor é a simetria do campo em torno do íon Eu^{3+} .

Os valores de índice de refração variaram entre 1,54 e 1,74 a 632 nm, de acordo com o tratamento térmico. Foram observados dois valores de “band gap” óptico para os filmes tratados acima de 850°C, indicando mistura de fases

nos filmes, com valores próximos aos obtidos em titanatos de zinco. Os filmes tratados as temperaturas de 700°C e 800°C (por 1 hora) apresentaram um único modo guiado e os filmes tratados as temperaturas de 900°C e 1000°C (por 1 hora), apresentaram dois modos de guiamento pela espectroscopia m-Line. Para aplicação como guia de onda, ter apenas um modo de guiamento é o mais apropriado.

6.2 Materiais Dopados com Érbio (Er^{3+})

6.2.1 Avaliação das Propriedades Estruturais dos Pós

Os difratogramas de raios X dos pós dopados com diferentes concentrações de íons Er^{3+} (0,2% Er^{3+} e 2,0% Er^{3+}), tratadas termicamente entre 700 e 1100°C, estão apresentados nas Figura 60 e Figura 61. Estes se mostraram similares, sem alterações significativas nas fases cristalinas, por utilizar o sistema (60% SiO_2 -20% ZnO -20% TiO_2) otimizado nos estudos com íons Eu^{3+} . A avaliação dos pós dopados com íons Er^{3+} se deu pela variação da concentração do íon, em função do tratamento térmico.

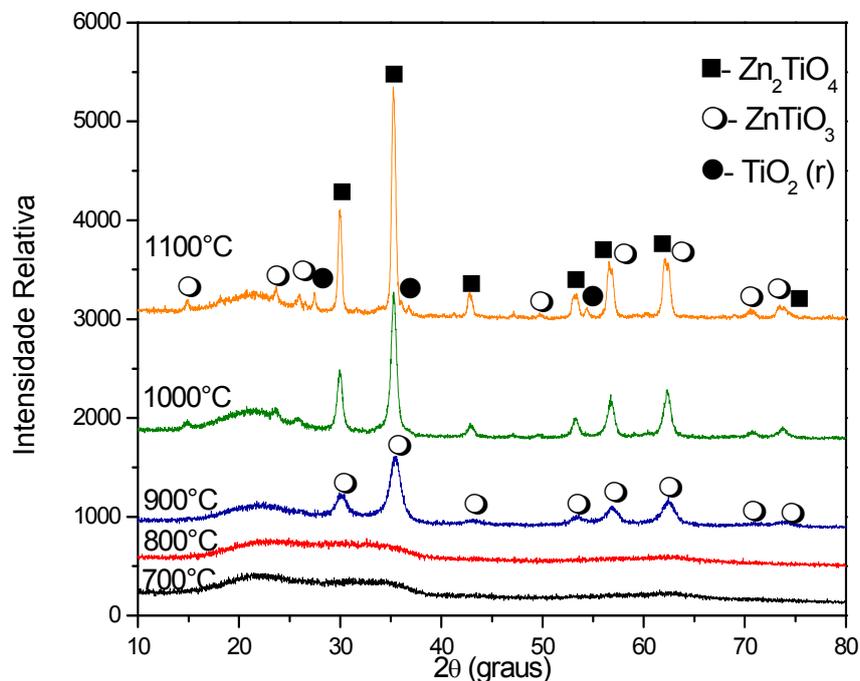


Figura 60. Difratogramas de raios X da amostra 60SZT dopada com 0,2% em mol de Er^{3+} .

Para temperaturas acima de 900°C, os sistemas apresentaram mistura de fases de titanatos de zinco (ZnTiO_3 e Zn_2TiO_4) e rutilo ($\text{TiO}_{2(r)}$). À

temperatura de 1100°C para o pó contendo 60SZT- 2,0%Er³⁺, tem-se também a ocorrência da formação da fase Zn₂SiO₄.

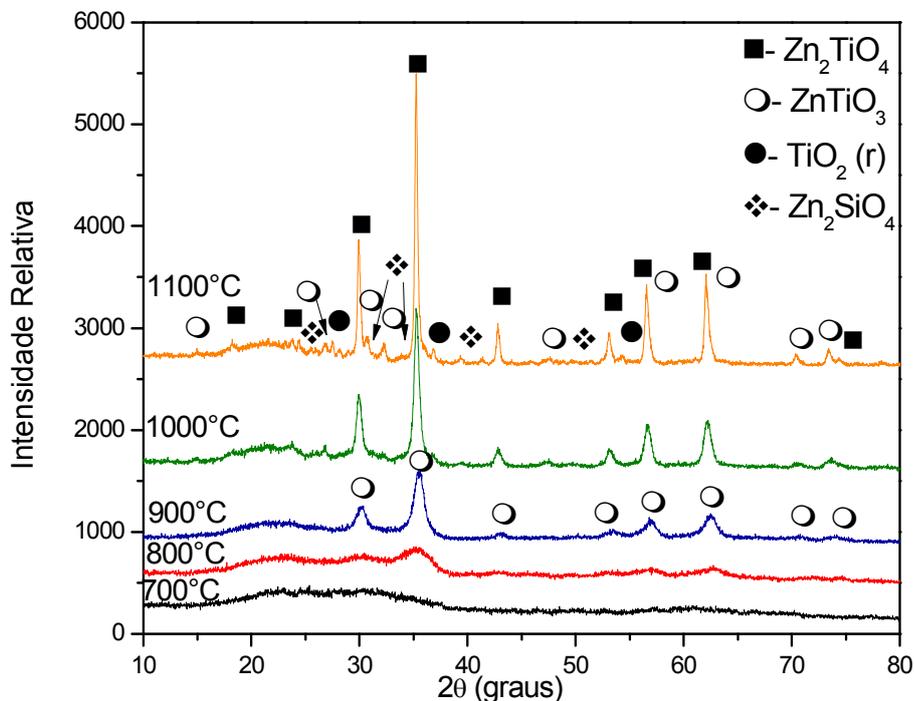


Figura 61. Difratogramas de raios X da amostra 60SZT dopada com 2,0% em mol de Er³⁺.

6.2.2 Avaliação das Propriedades Ópticas dos pós

O espectro de fotoluminescência do íon Er³⁺ se origina das transições entre níveis *Stark* do primeiro estado excitado ⁴I_{13/2} para o nível fundamental ⁴I_{15/2}. Assim, os pós tratados termicamente entre 700 a 1100°C, foram excitados com luz de um laser de diodo operando em 980 nm e as emissões foram coletadas na faixa de 1400 a 1700 nm, referente à transição ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} do Er³⁺. O número de níveis *Stark*, é dado por $g = J + 1/2$ levando em conta só a perturbação devida ao campo elétrico. Assim para o primeiro estado excitado (⁴I_{13/2} tem-se $g_1 = 7$) e para o estado fundamental (⁴I_{15/2}) $g_2 = 8$, correspondendo a um total de 56 ($g_1 \times g_2$) transições possíveis (CALERO, 2000). O número de transições permitidas entre estes níveis depende de regras de seleção impostas por simetria, conforme Tabela 22.

A Figura 62 apresenta o diagrama parcial de níveis do Er³⁺ ilustrando a excitação em 980 nm, correspondente à transição ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2}, com posterior decaimento para ⁴I_{13/2} e emissão em torno de 1540 nm, pela transição ⁴I_{13/2} →

$^4I_{15/2}$. Os espectros de emissão fotoluminescente para as amostras de 60SZT-P dopadas com diferentes concentrações de érbio (0,2%, 1,0% e 2,0% em mol de Er^{3+}) apresentaram intensidade máxima da banda de emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ centrada em 1535 nm.

Tabela 22. Desdobramento dos níveis eletrônicos das terras-raras em campos cristalinos para um sistema local com J não-intero (KAMINSKII, 1996).

J semi - inteiro									
Simetria local	J=1/2 2J+1=2	3/2 4	5/2 6	7/2 8	9/2 10	11/2 12	13/2 14	15/2 16	17/2 18
Cúbica O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Outros tipos de simetrias	1	2	3	4	5	6	7	8	9

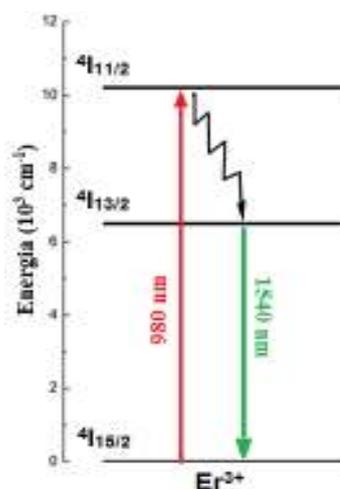


Figura 62. Diagrama parcial de níveis de energia Er^{3+} sob excitação a 980 nm.

Conforme avaliação dos espectros em função do tratamento térmico para a amostra contendo 60SZT- 0,2% Er^{3+} (Figura 63), pode-se observar que o aumento na temperatura de tratamento térmico conduz a uma maior intensidade de emissão. Para os pós com esta concentração, a amostra tratada a temperatura de 1000°C apresenta a maior intensidade e área integrada da banda de emissão. Os valores das intensidades relativas e áreas Integradas, para emissão em ~1535 nm, para todos os pós tratados termicamente entre 700 e 1100°C, estão apresentados na Tabela 23. A tabela visa apenas facilitar a observação dos dados espectrais obtidos, porém, vale ressaltar que a

obtenção dos espectros não se dá de maneira idêntica, assim a tabela, não tem a intenção de estabelecer uma comparação minuciosa entre os resultados espectrais.

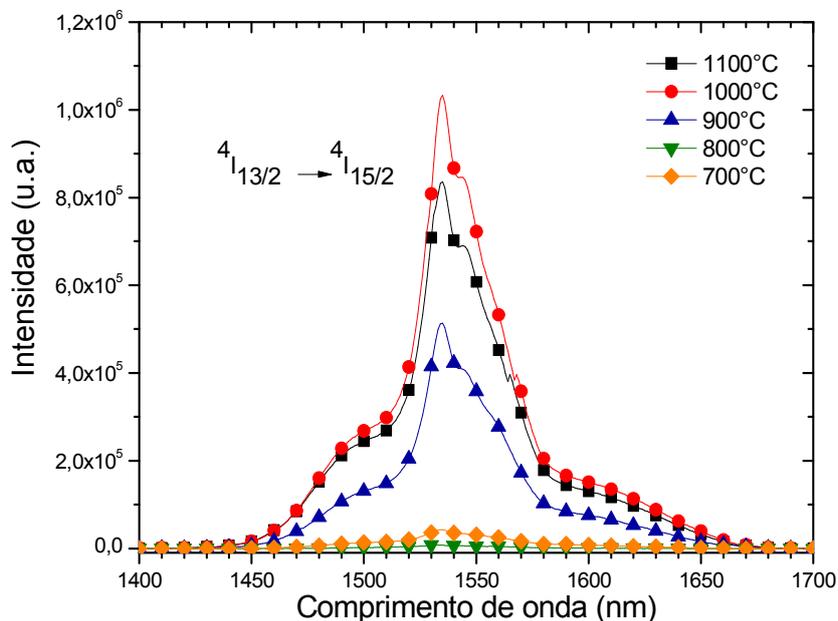


Figura 63. Espectros de emissão dos pós da matriz 60SZT tratados a diferentes temperaturas (700°C a 1100°C), dopados com 0,2% em mol de Er^{3+} .

Tabela 23. Valores de Intensidade (I) e Área Integrada ($A. I.$) para os pós com 60SZT- 0,2% Er^{3+} a 60SZT- 2,0% Er^{3+} tratados termicamente (T. T.) entre 700°C e 1100°C.

Dopagem	0,2% Er^{3+}		1,0% Er^{3+}		2,0% Er^{3+}	
	I (u.a.) $\times 10^5$	$A. I.$ (u.a.) $\times 10^5$	I (u.a.) $\times 10^5$	$A. I.$ (u.a.) $\times 10^5$	I (u.a.) $\times 10^5$	$A. I.$ (u.a.) $\times 10^5$
700	0,08	6,22	0,13	8,31	0,14	9,28
800	0,42	25,53	0,48	24,72	0,24	15,60
900	5,14	287,51	3,16	192,82	2,35	148,73
1000	10,33	585,24	4,32	280,22	7,40	479,33
1100	8,36	505,17	6,89	456,84	10,15	699,18

Os espectros de emissão em função do tratamento térmico, para as amostra contendo 60SZT- 1,0% Er^{3+} (Figura 64) e 60SZT- 2,0% Er^{3+} (Figura 65),

apresentaram maior intensidade e área integrada para temperatura de 1100°C. Um aumento da temperatura de tratamento térmico promove a redução dos grupos hidroxilas (OH), fator que justifica o aumento da intensidade de emissão.

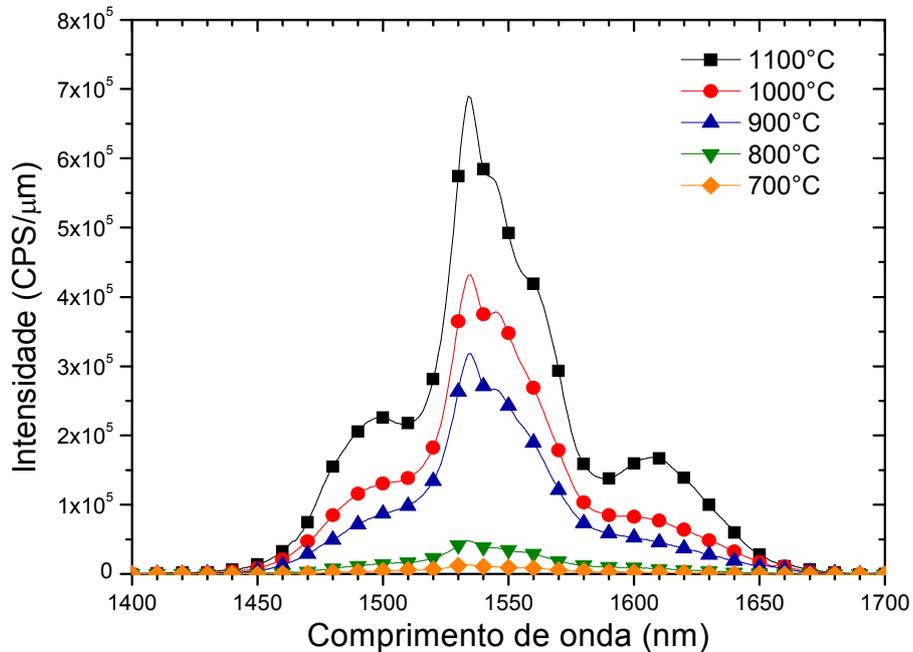


Figura 64. Espectros de emissão dos pós da matriz 60SZT tratados a diferentes temperaturas (700°C a 1100°C), dopados com 1,0% em mol de Er^{3+} .

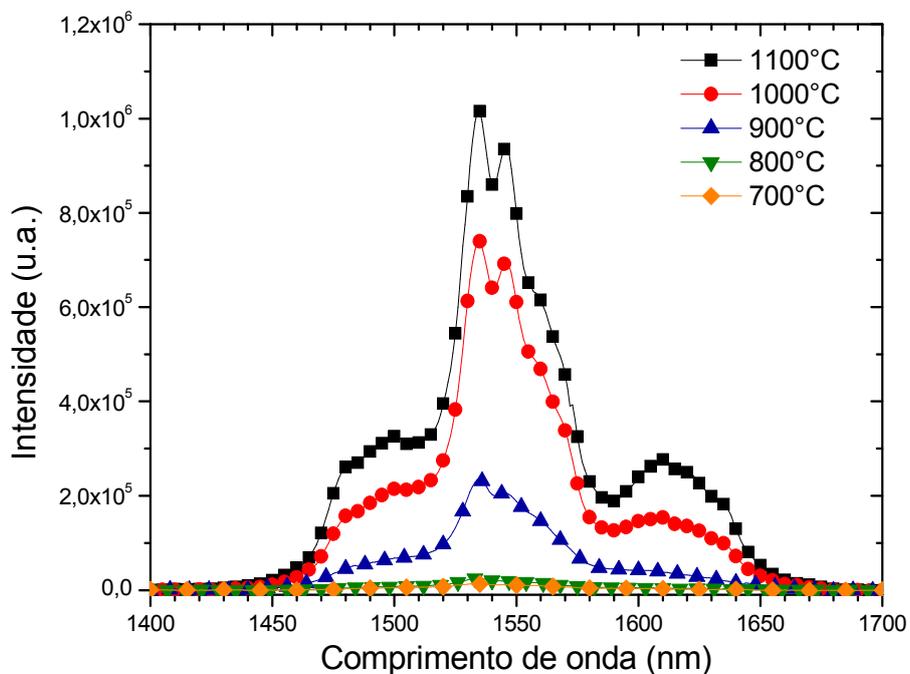


Figura 65. Espectros de emissão dos pós da matriz 60SZT tratados a diferentes temperaturas (700°C a 1100°C), dopados com 2,0% em mol de Er^{3+} .

A existência de grupos OH em materiais dopados com Er^{3+} é considerada um importante mecanismo de supressão de luminescência e exercem efeitos sobre as propriedades ópticas do Er^{3+} (NIE et al., 2007). Isso porque as frequências de vibração do OH ocorrem no intervalo $2500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ e o “gap” de energia de $\pm 6500\text{ cm}^{-1}$ da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} corresponde à energia do segundo harmônico da vibração de estiramento do OH. Assim, se um Er^{3+} estiver acoplado a dois modos do OH, a relaxação não radiativa do nível ${}^4I_{13/2}$ pode ocorrer.

O comportamento da intensidade da banda de emissão em função do tratamento térmico, para todas as concentrações de érbio ($0,2\%\text{Er}^{3+}$ a $2,0\%\text{Er}^{3+}$), pode ser visualizado na Figura 66. Ao avaliar o comportamento especificamente para as temperaturas de 700 e 800°C , nota-se que a intensidade da banda de emissão praticamente não varia independente da concentração de érbio utilizada. Porém, foram as menos intensas, por ainda apresentar elevada concentração de grupos OH.

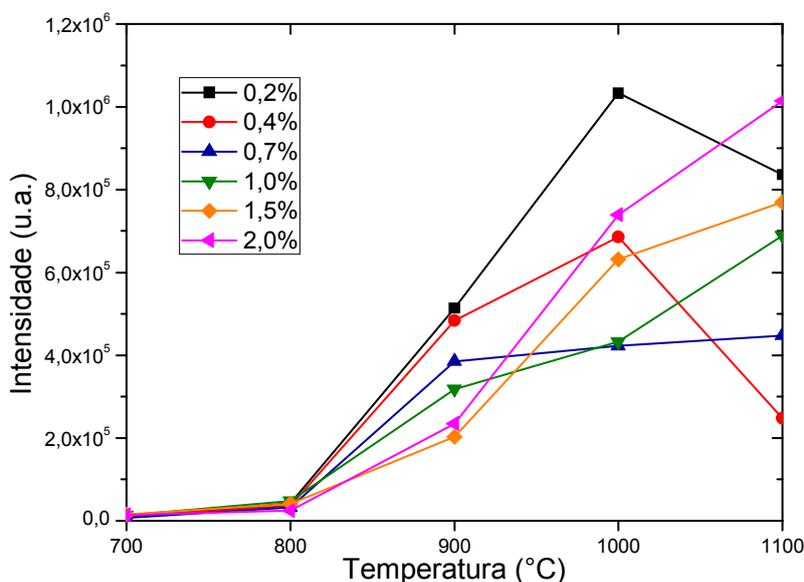


Figura 66. Representação do comportamento da intensidade da banda de emissão de érbio centrada em $\sim 1530\text{ nm}$, em função da temperatura do tratamento térmico.

Para temperatura de 900°C observa-se uma queda da intensidade da emissão da banda com o aumento da concentração de érbio. Já para as temperaturas de 1000°C e 1100°C os comportamentos foram similares, com maior emissão nas concentrações extremas de $0,2\%\text{Er}^{3+}$ e $2,0\%\text{Er}^{3+}$. Como a

amostra 60SZT-0,2%Er³⁺ apresentou maior intensidade de emissão, em praticamente todos os tratamentos térmicos aplicados (exceção para temperatura de 1100°C), esta foi selecionada para preparação dos filmes finos dopados com érbio.

Na Figura 67 ilustramos os espectros de emissão normalizados e igualmente espaçados para comparação de suas formas. Se a forma da banda não é alterada com o tratamento térmico aplicado, isso é um indicativo que os íons érbio não têm sua vizinhança alterada significativamente. Emissões com bandas largas, sem alterações na forma dos espectros, sugerem que os íons Er³⁺ estão hospedados em diferentes sítios nestes materiais.

As formas dos espectros não são exatamente iguais em todas as amostras. Pode-se observar na amostra com 60SZT- 2,0%Er³⁺, um pronunciamento da banda centrada em 1546 nm. A forma do alargamento do espectro de PL é muito importante na emissão, pois geralmente têm-se dois tipos de alargamento o homogêneo ou inhomogêneo. Quando no espectro a linha de cada átomo individual é alargada de maneira igualitária, o alargamento é dito homogêneo e ocorre devido à interação entre fônons e átomos da matriz (pode ser chamada de colisão), ou devido à emissão espontânea, denominado de alargamento natural. O alargamento não homogêneo ou inhomogêneo, como é mais conhecido, conduz a uma distribuição espectral das transições atômicas gerando um alargamento da emissão, resultando em uma linha alargada para o sistema, sem o alargamento da linha individual dos átomos.

O alargamento inhomogêneo ocorre devido a variações de campos 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*, levando a superposição dos picos das transições, no caso do Er³⁺, entre os níveis $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Cada um dos picos *Stark* apresenta um alargamento inhomogêneo devido à variação do campo elétrico nos diferentes sítios que podem ser ocupados pelos íons Er³⁺ na rede amorfa. Sua largura depende diretamente do grau de não homogeneidade dos sítios atômicos no material e da temperatura, isto porque a população dos subníveis *Stark* varia em função da temperatura segundo a estatística de Boltzmann (CALERO, 2000; FARIA FILHO, 2012).

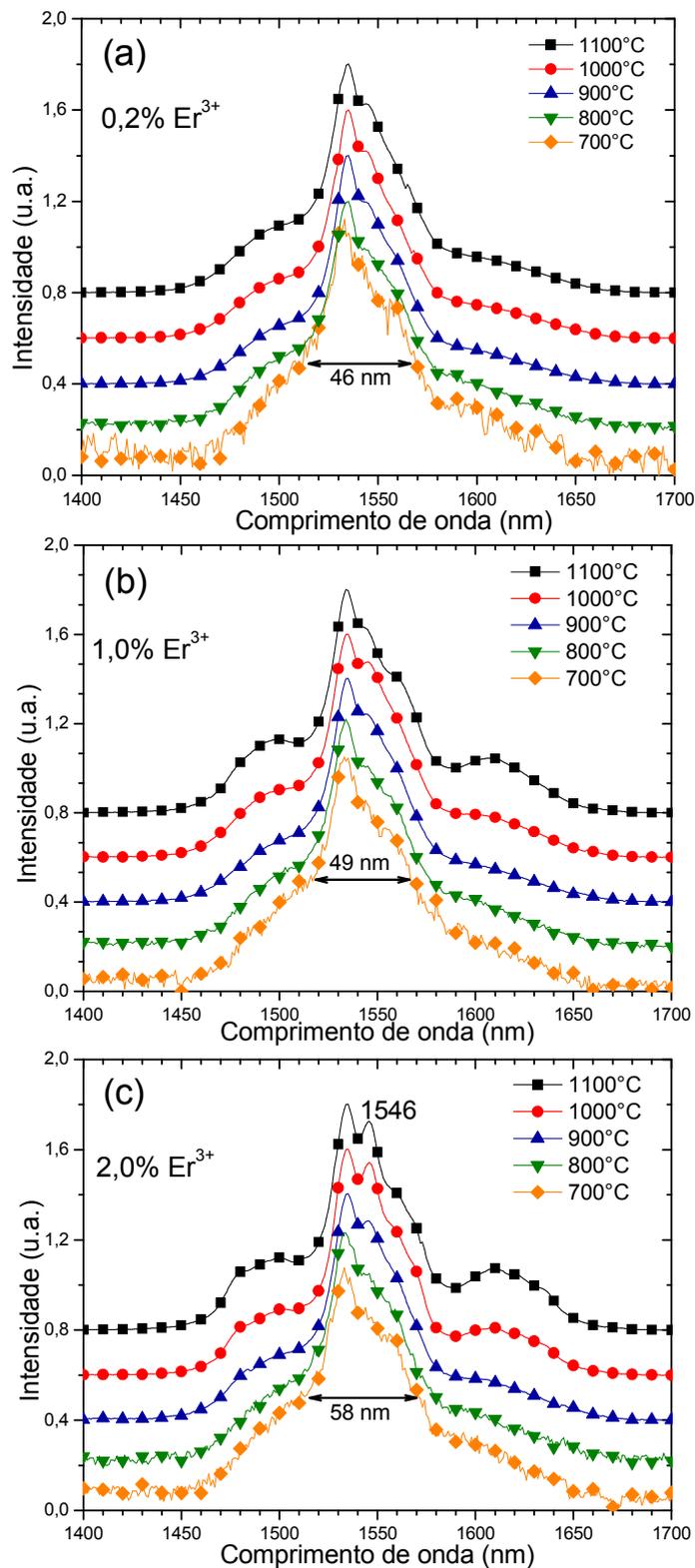


Figura 67. Espectros normalizados de emissão de Er³⁺ ($\lambda_{exc} = 980$ nm) dos pós tratados termicamente entre 700°C e 1100°C, com (a) 60SZT- 0,2%Er³⁺; (b) 60SZT- 1,0%Er³⁺ e (c) 60SZT- 2,0%Er³⁺.

A largura a meia altura (FWHM) da banda de emissão de érbio centrada em ~ 1530 nm variou de 37 a 58 nm, conforme Figura 68. Estes valores são um indicativo de como está organizada a vizinhança ao redor do íon Er^{3+} . Valores maiores de FWHM são indicativos de que os íons de Er^{3+} estariam em sítios com diferentes simetrias, dispersos na matriz, seja na região amorfa ou em diferentes fases cristalinas. De acordo com a Figura 68 vale salientar, então, que as amostras tratadas a 700 e 800°C têm a maior tendência dos íons Er^{3+} se encontrarem em sítios diferentes na matriz amorfa.

Com elevação da temperatura de tratamento térmico, os íons vão se organizando em sítios preferenciais, além de ocorrer o processo de cristalização e densificação. Comparando os valores obtidos em nosso trabalho com alguns valores da literatura, a largura a meia altura é da ordem de 46 nm em sistemas binários a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (ZAMPEDRI et al., 2003) e da ordem de 56 nm em sistemas ternários de sílica com outros óxidos $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (FARIA FILHO, 2012), sendo portanto comparáveis aos apresentados na Figura 68.

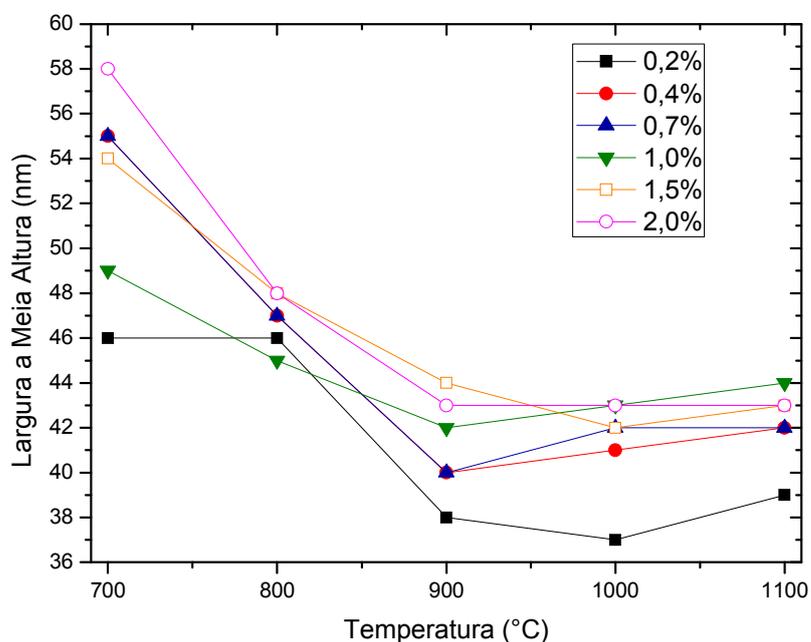


Figura 68. Representação da largura a meia altura da banda de emissão de érbio centrada em ~ 1530 nm, em função da temperatura do tratamento térmico.

Os espectros na Figura 67c ilustra uma tendência de organização para a amostra com 60SZT- 2,0% Er^{3+} , devido ao pronunciamento da banda

centrada em 1546 nm. Neste sentido, pode-se notar que de maneira geral a amostra com 60SZT- 2,0%Er³⁺ tem os maiores valores de FWHM. Se observarmos o espectro normalizado de emissão de Er³⁺ ($\lambda_{exc}= 980$ nm) de todos os pós tratados à temperatura de 1100°C, conforme Figura 69, fica evidente que ocorre a redução do alargamento inhomogêneo. Vale lembrar também que esta é a amostra com maior concentração de Er³⁺ e isso pode levar a auto-absorção dos íons Er³⁺, conseqüentemente alterando o FWHM, para valores maiores que das amostras com baixa concentração de Er³⁺ (0,2%), alargando o lado de menor energia da banda.

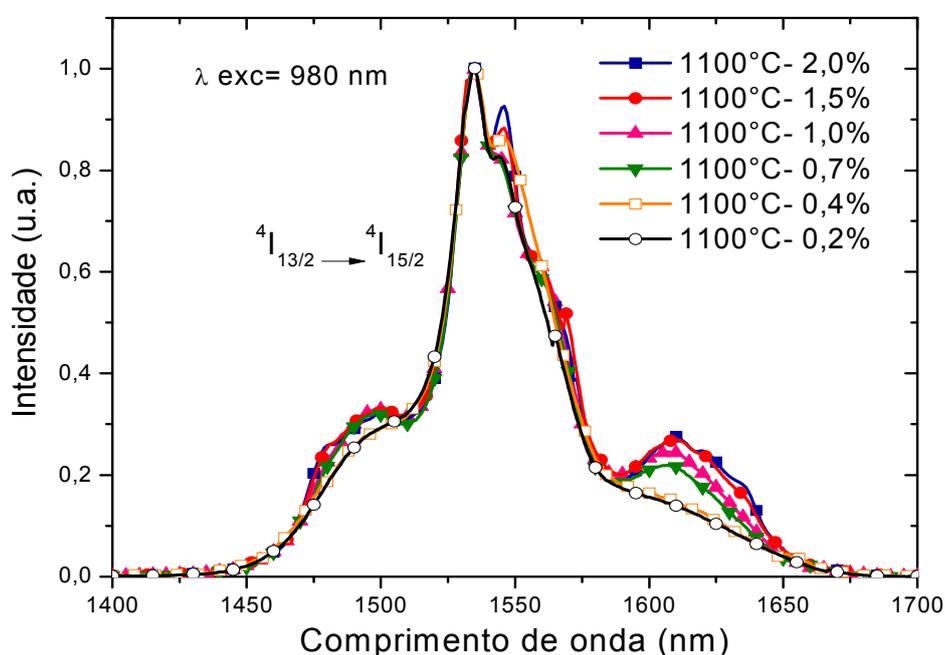


Figura 69. Espectros de emissão de Er³⁺ ($\lambda_{exc}= 980$ nm) de todas as concentrações, pós tratados termicamente a 1100°C.

Quanto maior a largura desta banda de emissão centrada em torno de 1530 nm, maior a possibilidade de se amplificar simultaneamente diferentes canais, ou seja, diferentes comprimentos de onda, num único dispositivo óptico. O espaçamento para que não haja interferência na transmissão deve ser da ordem de 0,5 nm, de acordo com TAN e colaboradores (2014). Assim, por exemplo, para a amostra com 60SZT- 0,2%Er³⁺ tratada a 1000°C cuja largura a meia altura foi de 37 nm, seria possível amplificar simultaneamente 74 canais.

Para a amostra com 60SZT- 2,0%Er³⁺ tratada a 700°C seria possível amplificar 116 canais simultaneamente, por ter largura à meia altura de 58 nm.

Porém, estes espectros possuem baixa intensidade de emissão para as amostras tratadas às temperaturas de 700 e 800°C. Portanto, visando aplicação como amplificador óptico, a amostra contendo 60SZT-0,2%Er³⁺ tratada a 1000°C seria a mais indicada, permitindo a amplificação de 74 canais.

A região entre 1440 e 1630 nm é importante por causa da terceira janela das telecomunicações, a qual é subdividida entre as bandas S (1440 – 1520 nm), C (1520 – 1570 nm) e L (1570 – 1630 nm) (FERRARI, 2010). Para a transmissão de sinais em telecomunicações, mesmo que a atenuação das fibras a base de sílica seja mínima, são necessárias à utilização de amplificadores para manutenção e regeneração de sinal transmitido após determinadas distâncias. De modo geral, nossas amostras tratadas a 1000°C e 1100°C possuem as maiores potencialidades de aplicação nesta área.

6.2.3 Avaliação das Propriedades Ópticas dos Filmes

Os filmes finos dopados com érbio foram preparados por “spin-coating” com composição 60SZT-0,2%Er³⁺, contendo 9 camadas e tratados termicamente entre 700 e 1000°C por uma hora. A aquisição dos espectros dos filmes finos com excitação a 980 nm não foi possível, assim, utilizou-se excitação a 378 nm para obtenção dos espectros (Figura 70) em função do tratamento térmico. A excitação em 378 nm promove elétrons do nível fundamental do érbio ⁴I_{15/2} para o nível excitado ⁴G_{11/2}. Não foram observadas as emissões características no verde (²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} em ~ 525nm e ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} em ~545nm) sob esta excitação, devido as espessuras nanométricas dos filmes, associado a baixa concentração de íons.

Os filmes apresentaram apenas emissões na região do visível, entre o violeta e o azul, atribuída a banda larga entre 400 nm e 500 nm, com dois picos de maior intensidade centrados em 418 nm e 439 nm. Estas emissões fotoluminescentes são provavelmente dos defeitos da SiO₂ amorfa ativos da matriz (≡Si•, =Si••, ≡Si-Si≡, ≡Si...Si≡, ≡Si-O•) criados durante o processo de hidrólise e condensação. Observa-se uma redução da intensidade à medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico. Como já discutido anteriormente com os resultados dopados com európio, a emissão azul é

observada em sílica produzida via sol-gel, apresentando luminescência sem necessidade de dopagem (SONG et al., 2002b).

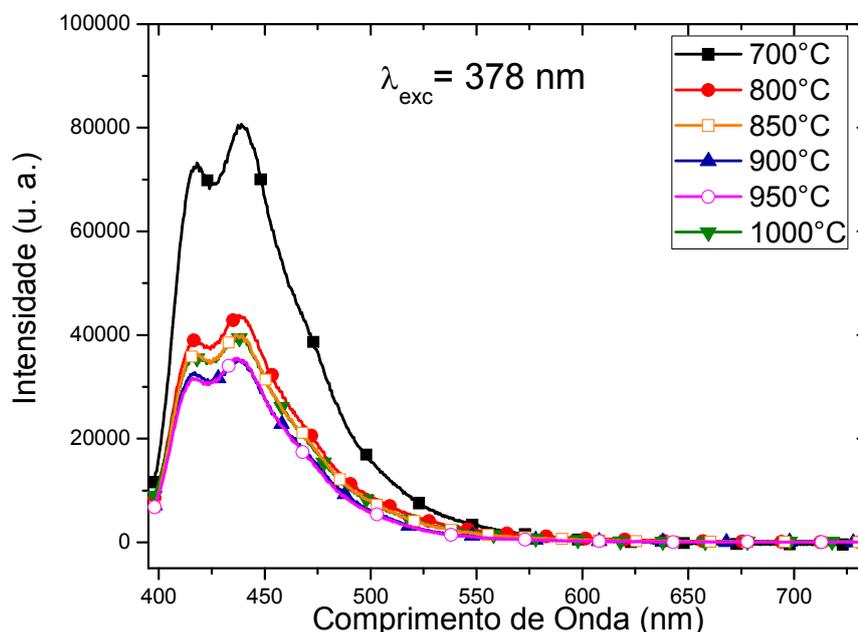


Figura 70. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 378$ nm) dos filmes tratados termicamente entre 700°C e 1000°C, dopados com 0,2%Er³⁺.

Os espectros de transmissão nas regiões UV-Vis-NIR dos filmes finos (Figura 71), apresentam alta transparência, com transmissão superior a 80%. A espessura dos filmes foi estimada a partir dos espectros de transmissão UV-Vis-NIR, através da posição e da amplitude das franjas de interferência e equações do método da envoltória. Os valores obtidos juntamente com os erros calculados estão na Tabela 24.

Tabela 24. Espessura determinada pelo método da envoltória com erro estimado e o “band gap” dos filmes.

<i>Temperatura</i>	<i>700°C</i>	<i>800°C</i>	<i>850°C</i>	<i>900°C</i>	<i>950°C</i>	<i>1000°C</i>
<i>Espessura (μm)</i>	1,1	0,7	0,8	0,8	0,7	0,8
<i>Erro da espessura (μm)</i>	0,3	0,1	0,1	0,5	0,2	0,2
<i>“band gap” (eV) ($\pm 0,05$)</i>	4,27	4,22	3,96	4,01	4,04	3,97

O aumento da temperatura provoca uma ligeira redução na transmissão dos filmes, por causa da cristalização do material, sendo esta redução mais

evidente para 1000°C. O tratamento térmico torna o filme mais denso e inicialmente tende a reduzir sua espessura (700°C para 800°C). A partir de 800°C, não se observa variação significativa dos valores de espessura dos filmes, conforme dados na Tabela 24.

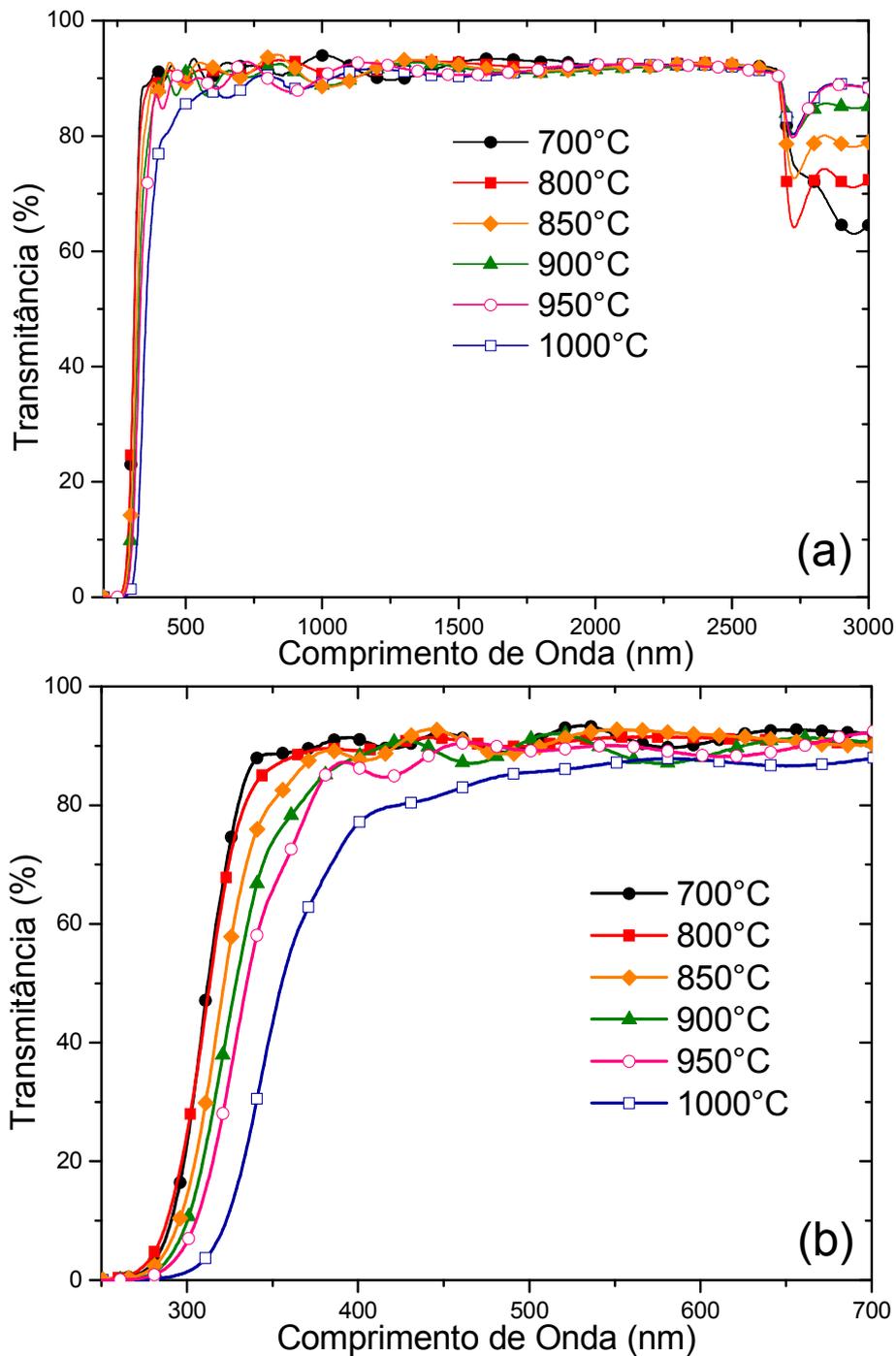


Figura 71. Espectros de transmissão nas regiões UV-Vis-NIR dos filmes finos com 60SZT-0,2%Er³⁺ tratados termicamente por 1 hora (a) e ampliação na faixa UV-Vis (b).

Na Tabela 24 também estão contidos os valores do “band gap” para os filmes contendo 60SZT-F dopados com 0,2%Er³⁺, que variaram entre 3,96 e 4,27 eV. Para os filmes tratados nas temperaturas de 700 e 800°C, os valores não diferiram significativamente (4,27 eV e 4,22 eV). A predominância do meio por sílica amorfa faz com que nestas temperaturas, se obtenha os maiores valores de “band gap”, uma vez que, a sílica apresenta “band gap” óptico de 11,0 eV. Na temperatura de 850°C, tem-se uma redução do “band gap” para 3,96 eV, devido a formação das fases cristalinas de metatitanato de zinco e rutilo, como previsto pela literatura ($T < 820^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{ZnTiO}_3 + \text{TiO}_{2(r)}$) (SCANLON et al., 2013; JAIN et al., 2010).

Para as temperaturas de 900°C e 950°C os valores do “band gap” apresentaram um ligeiro aumento, sendo seus valores próximos (4,01 eV e 4,04 eV), onde predomina a fase ZnTiO₃. Já a 1000°C, tem-se uma nova redução do “band gap” (3,97 eV) pela formação da nova fase de titanato de ortotitanato de zinco com rutilo ($T > 950^{\circ}\text{C}: 2\text{ZnTiO}_3 \rightarrow \text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_{2(r)}$). A literatura mostra que o “band gap” é da ordem de 3,6 eV para Zn₂TiO₄ e 3,8 eV para ZnTiO₃ (KRYLOVA et al., 2010), YE e colaboradores (2009) obtiveram “band gap” de 3,7 eV para filmes de ZnTiO₃, todos sem a presença de sílica no sistema.

Pela técnica de espectroscopia m-Line foi possível obter os valores dos índices de refração, da espessura e o número de modos suportados pelos filmes, os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 25. Os valores de índice de refração (n) para os modos transversais elétricos (TE) e transversais magnéticos (TM) tiveram valores similares, o que significa que o fenômeno de birrefringência (formação de dupla refração) é baixo, conforme RIGHINI e colaboradores (2002).

Ao analisar os valores de índice de refração em função do tratamento térmico (Figura 72), tem-se um aumento destes com a elevação da temperatura. O tratamento térmico tende a organizar o material com a cristalização dos filmes e com isso elevam-se os valores do índice de refração. A cristalização diminui a solubilidade do titânio aumentando a segregação da fase TiO_{2(r)}, que possui índice de refração de 2,57 ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), enquanto o

SiO₂ vítreo e maciço é 1,456 (SZCZYRBOWSKI, 1999) neste mesmo comprimento de onda, justificando o aumento dos valores do índice de refração dos filmes tratados termicamente, que variaram entre 1,5448 e 1,6594.

Tabela 25. Índice de refração (η) para TE e TM, variação do índice de refração e espessura (d) função da temperatura de tratamento térmico a 632,8 nm.

Amostra	η TE ($\pm 0,0005$)	η TM ($\pm 0,0005$)	$\Delta\eta$ (TE - TM)	d (μm) ($\pm 0,05$)
700°C	1,5448	1,5409	0,0039	0,75
800°C	1,5676	1,5608	0,0068	0,74
850°C	1,6002	1,5934	0,0068	0,72
900°C	1,6062	1,5974	0,0088	0,71
1000°C	1,6594	1,6557	0,0037	0,64

Na literatura são encontrados valores de índice de refração similares. QUE e colaboradores (2000) encontraram para o sistema SiO₂-TiO₂, valores que variaram de 1,51 a 1,62 à 632,8 nm e correlacionaram com a concentração de TiO₂. Os valores encontrados por TOSELLO e colaboradores (1999) ficaram entre 1,508 e 1,5365 no mesmo comprimento de onda, para o mesmo tipo de sistema binário dopado com érbio para aplicação como guia de onda planar.

Valores encontrados por AUBERT e colaboradores (2010) para a fase de metatitanato de zinco (ZnTiO₃) variaram entre 1,63 a 1,73 dependendo do comprimento de onda, mas para 632,8 nm estão entre 1,66 e 1,67. As diferenças entre os valores encontrados em nossos filmes com os da literatura se deve ao fato de não ser a mesma matriz, de ter diferentes conteúdos e fases cristalinas e poder haver nanoporos no filme. Aos apêndices (10.3) foi adicionada uma tabela, a fim de estabelecer uma comparação entre os valores das principais propriedades do sistema ternário dopado com íons Érbio, e os valores obtidos por sistemas binários da literatura, bem como especificar as vantagens do sistema ternário na forma de pós e filmes.

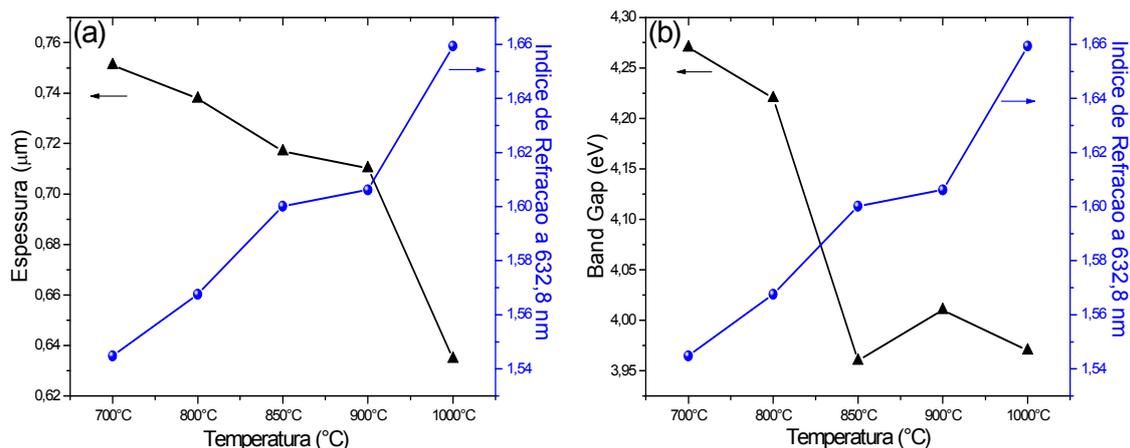


Figura 72. Comportamento (a) da espessura e do índice de refração e (b) do “band gap” e do índice de refração, ambos em função da temperatura para o filme de composição 60SZT-0,2% Er³⁺.

O tratamento térmico aumenta a densificação dos filmes, como observado na Figura 72a pela diminuição da espessura dos filmes, à medida que a temperatura aumenta. Este comportamento também foi observado nos filmes de QUE e colaboradores (2000) com composição TiO₂:SiO₂:GLYMO (sílica organicamente modificada) na proporção de 0,2:0,4:0,4. De acordo com FERRARI (2010), a densificação se dá com redução dos poros, de grupos OH ou moléculas de H₂O, estando diretamente relacionada com as ligações químicas formadas na rede dos filmes à medida que o tratamento térmico avança para temperaturas maiores.

Um filme mais denso possui maior organização, visto que fases cristalinas são formadas no meio da sílica amorfa com índice de refração superiores, e conseqüentemente aumentam o índice de refração da amostra. A cristalização leva a diminuição de defeitos na matriz, o que proporciona um aumento também do “band gap” (exceto nas temperaturas na qual ocorrem transições de fase – 850 e 1000°C). Podemos notar que todas estas propriedades se relacionam entre si e são dependentes das novas ligações formadas no sistema pela variação de temperatura.

Na Tabela 26 estão os valores de espessura obtidos pelo método da envoltória e pela espectroscopia m-Lines. Para as temperaturas de 800°C a 900°C, os valores encontrados são próximos com uma diferença máxima de 10,0%. Para a temperatura de 1000°C a diferença foi de 17,0%. Porém, a

diferença mais significativa foi a 700°C com 33,0%, por se tratar de filme com índice de refração mais próximo ao substrato. O número de oscilações no espectro de transmissão é pequeno, gerando um erro elevado entre os valores das medidas.

Tabela 26. Espessura dos filmes finos de composição 60SZT-0,2%Er³⁺ por transmitância e o método da envoltória e por m-Line, de acordo com o tratamento térmico.

<i>Temperatura</i>	<i>700°C</i>	<i>800°C</i>	<i>850°C</i>	<i>900°C</i>	<i>1000°C</i>
<i>Espessura por Envoltória (nm)</i>	1127	693	795	765	768
<i>Espessura m-Line (nm)</i>	751	738	717	710	635

A espessura média por camada variou entre 125 nm e 77 nm nos dados obtidos pelo método da envoltória e entre 83 nm e 71 nm pela espectroscopia m-Line, conforme indicado na Figura 73. Todos os filmes apresentaram apenas um modo guiado, sendo apropriados para aplicação como guia de onda.

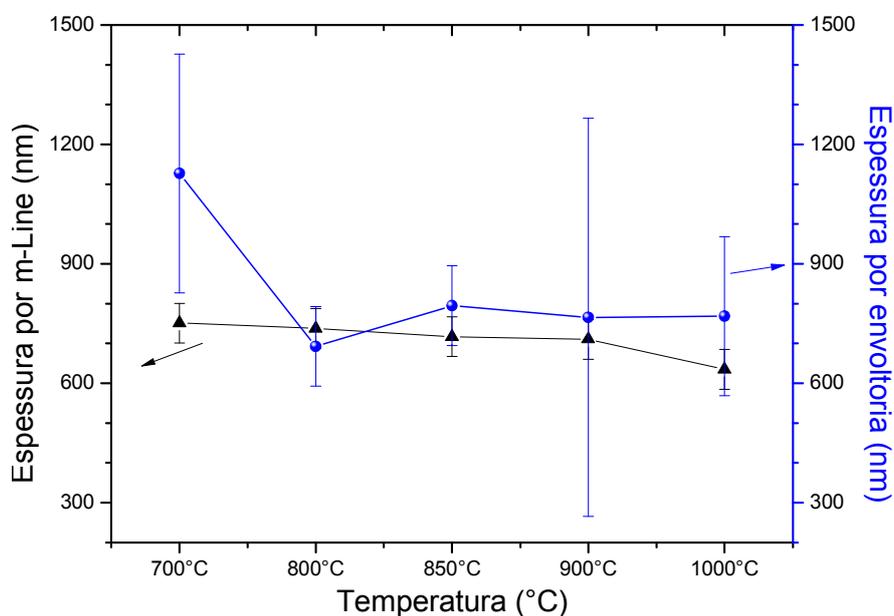


Figura 73. Comparativo da espessura dos filmes finos dopados com érbio por transmitância e o método da envoltória e por m-Line, em função da temperatura de tratamento térmico.

6.2.4 Conclusões Parciais dos Materiais Dopados com Érbio (Er^{3+})

As soluções preparadas com proporção molar de 60% SiO_2 -20% ZnO -20% TiO_2 , dopadas com 0,2% de Er^{3+} a 2,0% de Er^{3+} em mol se apresentaram transparentes, límpidas e estáveis. Estas permitiram obter géis homogêneos por eliminação natural do solvente e pós após tratamentos térmicos. Os filmes finos foram preparados pela técnica de “spin coating”, partindo da solução 60% SiO_2 -20% ZnO -20% TiO_2 dopada com 0,2% de Er^{3+} , denominada 60SZT-0,2% Er^{3+} , e considerando os resultados otimizados dos pós.

Os pós tratados termicamente apresentaram uma diversidade de fases cristalinas de titanatos (ZnTiO_3 , Zn_2TiO_4 , Zn_2SiO_4 e TiO_2) conforme variações da temperatura, sendo que o material permaneceu amorfo até a temperatura de 700°C, conforme análise de DRX. Os espectros de emissão fotoluminescente foram coletados com excitação em $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm, para avaliar à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} . Os espectros mais intensos foram obtidos para as amostras contendo 60SZT-0,2% Er^{3+} , sendo, portanto esta a composição escolhida para preparação dos filmes finos. De maneira geral, os pós tratados a temperatura de 1000°C e 1100° foram os mais intensos, devido à eliminação de grupos OH supressores do Er^{3+} , sendo estes os mais indicados para futuras aplicações como amplificadores ópticos na forma de filmes.

Foi possível a obtenção de filmes finos transparentes, sem trincas e fotoluminescentes partindo da solução inicial. Os filmes finos foram tratados termicamente entre 700°C e 1000°C, por uma hora, sendo os espectros de emissão de Er^{3+} excitados com $\lambda_{\text{exc}} = 378$ nm e coletados na região do visível. Em todas as temperaturas avaliadas, os filmes emitiram entre o violeta e o azul, com dois picos de maior intensidade, centrados em 418 nm e 439 nm. Estas emissões fotoluminescentes foram atribuídas aos possíveis defeitos da matriz rica em SiO_2 . O filme fino tratado à temperatura de 700°C apresentou uma maior resposta fotoluminescente. Todos os filmes apresentaram apenas um modo guiado, sendo apropriados para aplicação como guia de onda.

Estimou-se a espessura dos filmes utilizando-se espectros de transmitância e equações do método da envoltória e pela espectroscopia m-Lines. A espessura média de cada camada variou entre 125 nm e 77 nm no método da envoltória e entre 83 nm e 71 nm pela espectroscopia m-Line. Embora o método da envoltória possua um erro elevado associado à medida, a técnica permite estimar a espessura como alternativa ao m-Line, que requer aparato especial. Pode-se variar a espessura dos filmes de acordo com o tratamento térmico aplicado e o número de camadas.

7 Conclusões Gerais

Neste trabalho, foram investigadas propriedades estruturais e ópticas de materiais dopados com íons de Eu^{3+} ou Er^{3+} , que foram obtidos partindo de soluções preparadas via rota mista sol-gel/Pechini, com diferentes proporções molares. As soluções dopadas com 1% em mol de Eu^{3+} variaram sua composição entre $x\text{SiO}_2-[(100-x)/2]\text{ZnO}-[(100-x)/2]\text{TiO}_2$ com $x=40, 50, 60, 70$ ou 80 . Após esta etapa, a composição contendo $60\text{SiO}_2-20\text{ZnO}-20\text{TiO}_2$ foi escolhida para dopagem com íons Er^{3+} , variando-se a concentração de 0,2% a 2,0% em mol. Todas as soluções se apresentaram transparentes, límpidas, estáveis e originaram géis, pós e filmes.

Diversas caracterizações foram realizadas em todos os tipos de amostras (soluções, géis, pós e filmes finos), buscando compreender as transformações sofridas pelos materiais, em resposta ao tratamento térmico aplicado. Isso visando determinar as condições ideais para obter a emissão luminescente mais eficiente dos íons terras-raras na matriz, pensando em possíveis aplicações como guias de onda em óptica integrada e construção de “displays” planos.

Em relação às propriedades estruturais foi possível observar para as amostras na forma de pós e filmes finos uma diversidade de fases cristalinas de titanatos de zinco (ZnTiO_3 , Zn_2TiO_4), silicato de zinco (Zn_2TiO_4) e titânio rutilo ($\text{TiO}_{2(r)}$), conforme variações da temperatura e proporções entre SiO_2 , ZnO e TiO_2 . A cristalização do material inicia-se com tratamento térmico a partir de 800°C e o tratamento com temperaturas superiores promove o crescimento do diâmetro médio dos cristalitos. Esta determinação é fundamental, pois, para aplicações como guias de onda, sabe-se que o material deve ser completamente denso, porém, sem formação de grandes cristalitos. Além disso, o crescimento do cristalito também tende a afetar as propriedades ópticas dos materiais, diminuindo a emissão luminescente. Portanto, é interessante que se tenha conhecimento do comportamento térmico e faça um controle estrutural dos materiais obtidos, a fim de se obter uma emissão luminescente mais eficiente.

Em relação às propriedades ópticas realizou-se um estudo inicial com os géis dopados com 1% em mol de íons Eu^{3+} , para obter o comprimento de onda apropriado para se coletar os espectros. Para todas as proporções de sílica estes se apresentaram transparentes e com emissão fotoluminescente, nas regiões do azul, verde, laranja e vermelho, originando a cor branca. O gel contendo $60\text{SiO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}20\text{TiO}_2$ apresentou a mais intensa emissão para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, sob excitação em $\lambda = 394$ nm. Assim, esta proporção foi escolhida para maiores investigações em pós e filmes dopados com íons Eu^{3+} , sendo posteriormente utilizada como referência para dopagens com íons Er^{3+} .

Para os pós contendo $60\%\text{SiO}_2\text{-}20\%\text{ZnO}\text{-}20\%\text{TiO}_2$ dopados com 1% de íons Eu^{3+} , o espectro de fotoluminescência mais intenso foi obtido com tratamento a 800°C , sob excitação em $\lambda = 394$ nm. Estes pós são os mais indicados para construção de “displays” planos. Os valores do índice de refração (3,14 eV a 4,00 eV) e do tempo de vida médio (1,01 ms a 2,00 ms) são dependentes do tratamento térmico e da composição dos pós. O aumento na quantidade de sílica aumenta a simetria de sítios na vizinhança dos íons Eu^{3+} .

Para os pós dopados com Er^{3+} os espectros mais intensos coletados sob excitação em $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm, para avaliar a transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} , foram obtidos para as amostras da matriz $60\%\text{SiO}_2\text{-}20\%\text{ZnO}\text{-}20\%\text{TiO}_2$ dopada com 0,2% em mol de íons Er^{3+} . As amostras tratadas a temperaturas superiores (1000°C e 1100°C) apresentaram as mais intensas emissões, devido à eliminação de grupos OH, sendo estes os pós mais indicados para aplicações ópticas. Assim, partindo desta relevante constatação, foram preparados filmes finos de mesma composição, sendo estes também submetidos a tratamento térmico.

Com relação às propriedades ópticas investigadas nos filmes finos os resultados também foram promissores para ambos os dopantes na matriz de $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$. Os filmes finos obtidos se mostraram transparentes, sem trincas e fotoluminescentes a partir das soluções dopadas com Eu^{3+} e Er^{3+} , pela técnica de “spin coating”. Nos filmes também foi observada diversidade de fases, constituída por titanatos de zinco (ZnTiO_3 e Zn_2TiO_4), silicato de zinco

(Zn₂TiO₄) e titânio rutilo (TiO_{2(r)}), conforme variações da temperatura. Imagens obtidas por MEV mostraram filmes com espessuras uniformes, sem trincas e homogêneas, com tamanho médio de partículas de 60 ± 10 nm e espessura de 212 nm para cada camada.

Para os filmes finos dopados com Eu³⁺, a maior intensidade fotoluminescente foi obtida para o filme tratado a temperatura de 700°C. Emissões de Eu³⁺ intensas em 610 nm e em 590 nm, com excitação em 394 nm foram observadas. O sistema apresentou uma forte emissão da matriz na faixa de 350 a 560 nm, emitindo no azul e no verde. Os valores de índice de refração variaram entre 1,54 e 1,74 à 632,8 nm, sendo dependente do tratamento térmico. A análise nas regiões de alta absorção de $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ mostraram que tem-se dois valores de “band gap” óptico nas amostras tratadas acima de 850°C, devido a mistura de fases nos filmes, com valores próximos dos titanatos de zinco.

Os filmes tratados a 700°C e 800°C (por 1 hora) apresentaram um modo guiado e os obtidos a 900°C e 1000°C (por 1 hora) apresentaram dois modos de guiamento pela espectroscopia m-Line. Filmes com um único modo de guiamento são especialmente requeridos para a confecção de guias de onda amplificadores na forma de filmes.

Os espectros de emissão dos filmes dopados com 0,2% em mol de íons Er³⁺ foram coletados na região do visível, sendo excitados com $\lambda_{exc} = 378$ nm. Todas as temperaturas emitiram entre o violeta e o azul, com dois picos de maior intensidade, centrados em 418 nm e 439 nm. A temperatura com maior intensidade fotoluminescente foi a de 700°C. Todos os filmes apresentaram apenas um modo guiado, sendo, portanto, apropriados para aplicação como guias de onda.

De uma maneira geral, verificamos que as características estruturais e ópticas obtidas nos diferentes materiais os classificam como promissores para as aplicações sugeridas no início deste trabalho. Tais características são extremamente dependentes das condições reacionais (variação da temperatura e concentração dos dopantes) e da estequiometria entre SiO₂, ZnO e TiO₂ (diversidade de fases formadas). Foi observado neste trabalho emissões

eficiente de luz dos íons terras-raras, sendo possível inclusive a formação de luz branca, fato que não fazia parte do objetivo inicial. As emissões ocorreram à temperatura ambiente, o que torna o material interessante para aplicação tecnológica.

O estudo feito neste doutorado buscou adquirir um conhecimento sobre o sistema em questão, e visou contribuir com possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos, focando essencialmente na obtenção em filmes finos luminescentes. Onde, a depender da aplicação podem-se obter filmes com diferentes espessuras, controlando o tratamento térmico, assim como o tempo de deposição na técnica “spin coating” e a quantidade de camadas depositadas.

8 Perspectivas Futuras

- utilizar a técnica de “dip coating” para preparar filmes finos com estas soluções de forma a simplificar o processo de deposição e comparar as propriedades dos filmes com as obtidas neste trabalho.
- medir o tempo de vida para os compostos dopados com érbio. Poderão ser realizados também cálculos de probabilidade radiativa.
- alterar o tipo íon lantanídeo ou associar com outros (co-dopar) para potencializar a emissão no visível, a fim de obter materiais com ampla emissão no visível.
- avaliar as propriedades de conversão de energia luminosa em energia elétrica dos compostos, visando aplicação em células solares. Por motivo de tempo e técnicas disponíveis não foram possíveis de serem avaliados.
- avaliar a potencialidade dos compostos para aplicação como catalisadores, uma vez que obtivemos materiais com alta área superficial.

9 Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEMI/CNPq, série tecnologia mineral, n° 66, 1994.

ALMEIDA, R. M.; MARQUES, A. C., CABEÇA, R.; CHIASERA, A.; FERRARI, M. Photoluminescence of erbium-doped silicate sol-gel planar waveguides. **Journal of Sol-gel Science and Technology**. V. 31, n° 1-3, p. 317-322, 2004.

ASKELAND, D. R. **The science and engineering of materials**. Editora Brooks/Cole Publishing Co., Pacific Grove, CA, 3° edição, 1994.

ATKINS, P. W. **Físico Química**. 6ª Edição, V. 2, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1999.

ATTIA, S. M.; WANG, J.; WU, G.; SHEN, J.; MA, J. Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications. **Jornal Materials Science Technology**. V. 18, n° 3, p. 211-218, 2002.

AUBERT, T.; GRASSET, F.; POTEL, M.; NAZABAL, V.; CARDINAL, T.; PECHEV, S.; SAITO, N.; OHASHI, N.; HANEDA, H. Synthesis and characterization of Eu^{3+} , Ti^{4+} /ZnO organosols and nanocrystalline c-ZnTiO₃ thin films aiming at high transparency and luminescence. **Science and Technology of Advanced Materials**. V. 11, p. 044401, 2010.

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

BARBOSA, A. J. **Luminescência em sistemas coloidais polifosfato – Polioxometalatos** (Tese de Doutorado). Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, 2009, 147 páginas.

BARBOSA, R.; BARROS, B. S.; PORTO, R. I.; GAMA, L. Síntese e caracterização do espinélio $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ dopado com terras raras. **Revista Matéria**. V. 10, p. 364-369, 2005.

BARTRAMS, F.; SLEPETY'S. A. Compound formation and crystal. Structure in the system ZnO-TiO₂. **Journal of the American Ceramic Society**. V. 44, p. 493-499, 1961.

BEGUM, N. S.; AHMED, H. M. F. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ thin films by liquid phase deposition technique and its application for photocatalytic degradation studies. **Bulletin of Materials Science**. V. 31, n° 1, p. 43-48, 2008.

BEIGI, H.; BINDU, V. H.; HAMOON, H. Z. R.; RAO, K. V. Low temperature synthesis and characterization of ZnTiO₃ by sol-gel method. **Journal of Nano and Electronic Physics**. V.3, n° 1, p. 47-52, 2011.

BHAKTHA, B. N. S.; KANDULA, K. R.; SARKAR, A. Sol-gel fabrication and characterization of ZnO and Zn₂SiO₄ nanoparticles embedded silica glass-ceramic waveguides. **Optical Materials Express**. V. 3, n° 12, p. 2078 - 2085, 2013.

BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. Application of the Eu³⁺ ion for site symmetry determination. **Journal of Rare Earths**. V. 14, n° 3, p. 173-180, 1996.

BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L.; BRITO, H. F. Luminescence properties of the layered niobate KCa₂Nb₃O₁₀ doped with Eu³⁺ and La³⁺ ions. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 311, n° 2, p. 159 - 168, 2000.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin, Springer Verlag, cap. 1, 1994.

BOGUSH, G. H.; TRACY, M. A.; ZUKOSHI, C. F. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 104, p. 95-106, 1988.

BOTELHO, M. B. S.; GÁLVEZ-LÓPEZ, M. D.; De COLA, L.; ALBUQUERQUE, R. Q.; CAMARGO, A. S. S. Towards the Design of Highly Luminescent Europium(III) Complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**. V. 2013, n° 29, p. 5064 - 5070, 2013.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. Editora Academic Press, Inc.: San Diego, CA, 1990.

BUONO-CORE, G. E. ; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 99, p. 55-87, 1990.

CALERO, A. C. I. **Influência do oxigênio na fotoluminescência do Er³⁺ em a-Si:H**. (Dissertação de Mestrado) Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2000, 60 páginas.

CAMARGO, A. S. S.; SIMONETI, J. A.; DAVOLOS, M. R. D.; BELL, M. J. V.; NUNES, L. A. O. Investigação de Er³⁺ nos dois sítios cristalográficos de Gd₂SiO₅ através da fotoluminescência resolvida no tempo. **Química Nova**. V. 23, n° 6, p. 742-748, 2000.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D. Síntese, caracterização e estudo das propriedades

catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. **Química Nova**. V. 25, nº 6, p. 935-942, 2002.

CHAI, Y.-L.; CHANG, Y.-S.; CHEN, G.-J.; HSIAO, Y.-J. The effects of heat-treatment on the structure evolution and crystallinity of ZnTiO₃ nano-crystals prepared by Pechini process. **Materials Research Bulletin**. V. 43, p. 1066-1073, 2008.

CHANG, H.; PARK, H. D.; SOHN, K. S.; LEE, J. D. Electronic structure of Zn₂SiO₄ and Zn₂SiO₄:Mn. **Journal of the Korean Physical Society**. V. 34, p. 545-548, 1999.

CHANG, Y.-S.; CHANG, Y.-H.; CHEN, I.-G.; CHEN, G.-J.; CHAI, Y.-L.; FANG, T.-H.; WU, S. Synthesis, formation and characterization of ZnTiO₃ ceramics. **Ceramics International**. V. 30, p. 2183-2189, 2004.

CHAOUCHI, A.; SAIDI, M.; d'ASTORG, S.; MARINEL, S. Processing and dielectric properties of ZnTiO₃ ceramics prepared from nanopowder synthesised by sol-gel technique. **Processing and Application of Ceramics**. V. 6, nº 2, p. 83-89, 2012.

CHAVES, A. C.; LIMA, S. J. G.; ARAÚJO, R. C. M. U.; ALDEIZA, M.; MAURERA, M. A.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; SIMÕES, L. G. P.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Photoluminescence in disordered Zn₂TiO₄. **Journal of Solid State Chemistry**. V. 179, p. 985-992, 2006.

CHEGWIDDEN, J. **Rare Earths. Metals & Minerals Annual Review**. p. 80-81, 1993.

CHEN, D. G.; POTTER, B. G.; SIMMONS, J. H. GeO₂-SiO₂ thin films for planar waveguide applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 178, p. 135-147, 1994.

CHEN, Y.-T. Size effect on the photoluminescence shift in wide band-gap material: A Case Study of SiO₂ Nanoparticles. **Tamkang Journal of Science and Engineering**. Vol. 5, nº 2, p. 99-106, 2002.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2ª edição, Editora Addison-Wesley Pub. Co., Original da Universidade de Michigan, 1978.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, J. C. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**. V. 104, p. 3893-3946, 2004.

DAVOLOS, M. R.; PIRES, A. M. Luminescence of Europium(III) and Manganese(II) in Barium and Zinc Orthosilicate. **Chemical Materials**. V. 13, nº 1, p. 21-27, 2001.

D'ORAZIO, A.; SARIO, M. D.; MESCIA, L.; PETRUZZELLI, V.; PRUDENZANO, F.; CHIASERA, A.; MONTAGNA, M.; TOSELLO, C.; FERRARI, M. Design of Er³⁺ doped SiO₂-TiO₂ planar waveguide amplifier. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 322, p. 278-283, 2003.

DEACON, G.B.; PHILLIPS, R.J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 33, p. 227-250, 1980.

DELUCA, J. A. An introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal Chemical Education**. V. 57, n° 8, p. 541-545, 1980.

DENG, Y. H.; WANG, C. C.; HU, J. H.; YANG, W. L.; FU, S. K. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach. **Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects**. V. 262, p. 87-93, 2005.

DULIN, F. H.; RASE, D. E. Phase equilibria in the system ZnO-TiO₂. **Journal of The American Ceramic Society**. V. 43, n° 3, p. 125-131, 1960.

EL-RASSY, H.; AL-OWEINI, R. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃. **Journal of Molecular Structure**. V. 919, p. 140-145, 2009.

FANDERLIK, I. **Optical properties of glass: Glass Science and Technology**, V. 5, Editora Elsevier Science Ltd, 1983.

FARIA FILHO, F. M. **Compostos do sistema ternário SiO₂-Al₂O₃-GeO₂ dopados com Er para aplicação óptica** (Dissertação de Mestrado). Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás- UFG, Goiânia, 2012, 119 páginas.

FERNANDES, R. G. **Síntese e caracterização de vidros transparentes contendo metais pesados e para aplicação em fotônica**. Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal de Alfenas, Minas Gerais, 2010, 43 páginas.

FERRARA, M. C.; PILLONI, L.; MAZZARELLI, S.; TAPFER, L. Hydrophilic and optical properties of nanostructured titania prepared by sol-gel dip coating. **Journal of Physics: Applied Physics**. V. 43, n° 3, p. 1-9, 2010.

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

FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; MAIA, L. J. Q.; RIBEIRO, S. J. L.; GOMES, A. S. L.; GONÇALVES, R. R. Broadband NIR emission in sol-gel Er³⁺-activated SiO₂-Ta₂O₅ glass ceramic planar and channel waveguides for optical application. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. V. 11, n° 3, p. 2540-2544, 2011.

FIGUEIREDO, J. M. L. **Dispositivos ópticos integrados para multiplexagem de comprimentos de onda** (Dissertação de Mestrado). Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1995, 144 páginas.

FONTANA, E. **Eletromagnetismo - Parte II, Capítulo 10, Guias de Onda**. Departamento de Eletrônica e Sistemas. Universidade Federal de Pernambuco. <<http://www.ufpe.br/fontana/Eletromagnetismo2/EletromagnetismoWebParte02/mag2cap10.htm#mozTocId662984>> Acesso em: 09 jul. 2014.

FORSTER, P. L.; LUGAO, A. B.; KAI, J.; BRITO, H. F.; PARRA, D. F. Calorimetric investigations of luminescent films polycarbonate (PC) doped with europium complex $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**. V. 97, p. 497-502, 2009.

GARCIA, M. A.; BORSELLA, E.; PAJE, S. E.; LLOPIS, J.; VILLEGAS, M. A.; POLLINI, R. Luminescence time decay from Cu^+ ions in sol-gel silica coatings. **Journal of Luminescence**. V. 93, n° 3, p. 253-259, 2001.

GONÇALVES, R. R. **Preparação de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos** (Tese de Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo- UNESP, Araraquara, 2001, 360 páginas.

GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**. V. 14, l. 1–2, p. 65–70, 2002.

GUNJI, T.; KASAHARA, T.; ABE, Y. Crystallization Behavior of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Ceramics Derive from Titanosiloxanes on Pyrolysis. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. V.13, p. 975-979, 1998.

HE, H.; WANG, Y.; ZOU, Y. Photoluminescence property of ZnO-SiO_2 composites synthesized by sol-gel method. **Journal Physics D: Applied Physics**. V. 36, p. 2972-2975, 2003.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. **Principles of Electronic Ceramics**. 1ª edição, Wiley, 1990a.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**. V. 90, p. 33-72, 1990b.

HOLLAND, A. E.; SEGNET, E. R. The ZnO -rich area of the ternary system $\text{ZnO-TiO}_2\text{-SiO}_2$. **Australian Journal of Chemistry**. V. 28, n° 11, p. 2373-2376, 1975.

HOSSEINI, S. M. Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl_2O_4 oxide. **Physica Status Solidi B**. V. 245, n° 12, p. 2800-2807, 2008.

HOU, L.; HOU, Y. D.; ZHU, M. K.; TANG, J.; LIU, J. B.; WANG, H.; YAN, H. Formation and transformation of ZnTiO_3 prepared by sol-gel process. **Materials Letters**. V.59, p.197-200, 2005.

HUANG, J. H.; LIU, C.-P. The influence of magnesium and hydrogen introduction in sputtered zinc oxide thin films. **Thin Solid Films**. V. 498, n° 1–2, p. 152-157, 2006.

HUANG, W. S.; MacDIARMID, A. G. Optical properties of polyaniline. **Polymer**. V. 34, n° 9, p. 1833-1846, 1993.

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

IRIMPAN, L.; KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Nonlinear optical characteristics of nanocomposites of ZnO–TiO₂–SiO₂. **Optical Materials**. V. 31, p.361–365, 2008.

ISMAIL. A. A. Single-step synthesis of a highly active photocatalyst for oxidation of trichloroethylene. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 85, Issue, 1-2, p. 33-39, 2008.

ISSLER, S. L.; TORARDI, C. C. Solid state chemistry and luminescence of X-ray phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 229, p. 54-65, 1995.

ITO, E.; MATSUI, Y. High-pressure synthesis of ZnSiO₃ ilmenite. **Physics of the earth and planetary interiors**. V. 9, n° 4, p. 344-352, 1974.

IZUMI, F. **Produção e caracterização de filmes finos amorfos para aplicações em dispositivos fotônicos** (Dissertação de Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012, 100 páginas.

JAIN, P. K.; KUMAR, D.; KUMAR, A.; KAUR, D. Structural, optical and dielectric properties of ZnTiO₃ ceramics. **Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications**. V. 4, p. 299-304, 2010.

JAKUTIS, J.; GOMES, L.; AMANCIO, C. T.; KASSAB, L. R. P.; MARTINELLI, J. R.; WETTER, N. U. Increased Er³⁺ upconversion in tellurite fibers and glasses by co-doping with Yb³⁺. **Optical Materials**. V. 33, n° 1, p. 107-111, 2010.

JCPDS - Joint Committee for Powder Diffraction Standards, File. N°. 25-1164, 39-1346, 85-0453, 85-1175.

JENOUVRIER, P. **Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs** (Tese de Doutorado). Laboratoire des matériaux et du génie physique. Institut National Polytechnique de Grenoble – INPG, 2003, 194 páginas.

JIAN-GUO, Z.; WEI-YING, Z.; ZI-WEI, M.; ER-QING, X.; A-KE, Z.; ZHAO-JUN L. Structure and photoluminescence properties of Er³⁺-doped TiO₂-SiO₂

powders prepared by sol-gel method. **Chinese Physics B**. V. 20, n°. 8, p. 087701-1–087701-6, 2011.

JOSÉ, N. M; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**. V. 28, p. 281-288, 2005.

JUDD, B. R. Optical adsorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, New York. V. 127, n° 3, p. 750-761, 1962.

KAI, J. **Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras** (Tese de doutorado) Instituto de Química, Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, 2009, 193 páginas.

KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. V. 6, p. 7-55, 1996.

KAMINSKII, A. A. **Crystalline lasers: Physical processes and operating schemes**. 1ª Edição, Editora CRC, Série: laser & optical science & technology, livro 12, 1996.

KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. **Discussions of the Faraday Society** . V. 9, n° 1, p. 14-19, 1950.

KASSAB, L. R. P.; BOMFIM, F. A.; MARTINELLI, J. R.; WETTER, N. U.; NETO, J. J.; DE ARAÚJO, Cid B. Energy transfer and frequency upconversion in Yb³⁺-Er³⁺-doped PbO-GeO₂ glass containing silver nanoparticles. **Applied Physics. B, Lasers and Optics**. V. 94, p. 239-242, 2009.

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.

KIK P.G.; POLMAN A. Erbium doped optical waveguide amplifiers on silicon. **MRS Bulletin**. V. 23, n° 4, p. 48-54, 1998.

KIM, H. T.; KIM, Y.; VALANT, M.; SUVOROV, D. Titanium Incorporation in Zn₂TiO₄ Spinel Ceramics. **Journal American Ceramic Society**. V. 84, p. 1081-1086, 2001.

KIM, M.-Y.; CHOI, J-S.; TOOPS, T. J.; JEONG, E.-S.; HAN, S.-W.; SCHWARTZ, V.; CHEN, J. Coating SiO₂ Support with TiO₂ or ZrO₂ and Effects on Structure and CO Oxidation Performance of Pt Catalysts. **Catalysts**. V. 3, p. 88-103, 2013.

KOLEN'KO, Y. V.; KOVNIR, K. A.; GAVRILOV, A. I.; GARSHEV, A. V.; MESKIN, P. E.; CHURAGULOV, B. R.; BOUCHARD, M.; COLBEAU-JUSTIN, C.; LEBEDEV, O. I.; Van TENDELOO, G.; YOSHIMURA M. Structural, textural,

and electronic properties of a nanosized mesoporous $Zn_xTi_{1-x}O_{2-x}$ solid solution prepared by a supercritical drying route. **Journal of Physical Chemistry B**. V. 109, n° 43, p. 20303-20309, 2005.

KRYLOVA, G.; BRIOUDE, A.; ABADOU-GIRARD, S.; MRÁZEK, J.; SPANHEL, L. Natural superhydrophilicity and photocatalytic properties of sol-gel derived $ZnTiO_3$ -ilmenite/r- TiO_2 films. **Physical Chemistry Chemical Physics**. V. 12, p. 15101-15110, 2010.

LABUS, N.; OBRADOVIC', N.; SREC'KOVIC', T.; MITIC', V.; RISTIC', M. M. Influence of mechanical activation on synthesis of zinc metatitanate. **Science of Sintering**. V. 37, p. 115-122, 2005.

LAKOWICZ J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3^a Edição, Editora Springer, cap. 1 e 2, 2006.

LANNOO, M.; DELERUE, C.; ALLAN, G. Theory of radiative and nonradiative transitions for semiconductor nanocrystals. **Journal of Luminescence**. V. 70, n° 1-6, p. 170-184, 1996.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Edição 5°. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1996.

LEI, Y.; ZHANG, L.D. Fabrication, characterization and photoluminescence mechanism study of highly ordered TiO_2 nanowire arrays. **Journal of Materials Research**. V. 16, n° 4, p. 1138-1144, 2001.

LI, C.; BANDO, Y.; NAKAMURAA, M.; KIMIZUKA, N.; KITO, H. Precipitate within the spinel-type Zn_2TiO_4 matrix studied by high-resolution analytical transmission electron microscopy. **Materials Research Bulletin**. V. 35, p. 351-358, 2000.

LIN, G.; LUO, F.; PAN, H.; CHEN, Q.; CHEN, D.; QIU, J. e ZHAO, Q. Three primary colors emitting from Er^{3+} - Eu^{3+} co-doped oxygen-deficient glasses. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 509, p. 6462-6466, 2011.

LIS, S.; LUKOWIAK, A.; DYLEWICZ, R.; PATELAL, S.; MARUSZEWSKI, K. **SiO_2 - TiO_2 Thin Film for Integrated Optics Fabricated by the Sol-Gel Technique**. International Students and Young Scientists Workshop, Photonics and Microsystems, 2006.

LIU, M.; WANG, D. Preparation of $La_{1-z}Sr_zCo_{1-y}Fe_yO_{3-x}$ thin films, membranes, and coatings on dense and porous substrates. **Journal of Materials Research**. V. 10, n° 12, p. 3210-3214, 1995.

LOOK, D.C.; REYNOLDS, D.C.; LITTON, C.W.; JONES, R.L.; EASON, D.B.; CANTWELL, G. Characterization of homoepitaxial *p*-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**. V. 81, p. 1830-1832, 2002.

LUO, W.; LI, R.; LIU, G.; ANTONIO, M. R.; CHEN, X. Optical Spectroscopy of Eu^{3+} Doped ZnO Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**. V. 112, n° 3, p. 686-694, 2008.

MAIA, L. J. Q.; MASTELARO, V.R.; BERNARDI, M. I. B.; FEITOSA, C. A. C.; ZANATTA, A. R.; HERNANDES, A. C. Synthesis and characterization of beta barium borate thin films obtained from the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ternary system. **Thin Solid Films**. V. 457, p. 246–252, 2004.

MAIA, L. J. Q. **Síntese e caracterização de filmes finos do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ para aplicação como amplificadores ópticos planares** (Tese de Doutorado). Instituto de Física de São Carlos – USP, São Carlos, 2006, 246 páginas.

MAIA, L. J. Q.; IBANEZ, A.; FICK, J.; SANZ, N.; HERNANDES, A. C.; MASTELARO, V. R. $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ Thin Films Prepared by the Polymeric Precursor Method for Integrated Optics. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. V. 7, p. 3629–3637, 2007.

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

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

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

MARUSZEWSKI, K.; ZAREBA-GRODŹ, I.; PAZIK, R.; TYLUS, W.; MIELCAREK, W.; HERMANOWICZ, K.; STREK, W. Europium-doped silica-titania thin films obtained by the sol-gel method. **Optical Materials**. V. 29, n. 8, p. 1103–1106, 2007.

McKITTRICK, J.; SHEA, L. E.; BACALSKI, C. F.; BOSZE, E. J. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. **“displays”**. V. 19, n° 4, p. 169-172, 1999.

MIKHAILIK, V. B.; KRAUS, H.; MILLER, G.; MIKHAILIK, M. S.; WAHL, D. Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 , and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations. **Journal of Applied Physics**. V. 97, n° 8, p. 083523-083528, 2005.

MIKHAILOV, M. M.; VEREVKIN, A. C. The variation of “band gap” width in zirconium oxide powders on grinding. **Russian Physics Journal**. V. 47, n° 6, p. 600-604, 2004.

MOHAMMADI, M. R.; FRAY, D. J. Low temperature nanostructured zinc titanate by an aqueous particulate sol–gel route: Optimisation of heat treatment condition based on Zn:Ti molar ratio. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 30, p. 947–961, 2010.

MORAES, J. R. **Estudo da preparação de microcristais de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2:\text{TR}^{3+}$ para aplicações fotônicas** (Tese de Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2013, 215 páginas.

MORAIS, E. A. **Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO_2 dopado com os íons terras-raras Er^{3+} e Eu^{3+}** (Tese de Doutorado). Universidade Estadual Paulista. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Bauru, 2008, 123 páginas.

MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana de Física**. V. 53, n° 5, p. 18-22, 2007.

MRÁZEK, J.; KRYLOVA, G.; BRIOUDE, A.; ABABOU-GIRARD, S.; SPANHEL, L. Natural superhydrophilicity and photocatalytic properties of sol-gel derived ZnTiO_3 -ilmenite/ r-TiO_2 films. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**. V. 12, n° 45, p. 15101–15110, 2010.

MRÁZEK, J.; SPANHEL, L.; SURY'NEK, M.; POTEL, M.; P.; MATEJEC, V. Crystallization properties of RE-doped (RE = Eu, Er, Tm) Zn_2TiO_4 prepared by the sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 509, p. 4018–4024, 2011.

NAKANISHI, Y.; MIYAKE, A.; KOMINAMI, H.; AOKI, T.; HATANAKA, Y.; SHIMAOKA, G. Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation. **Applied Surface Science**. V. 142, n° 1-4, p. 233-236, 1999.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por spin e dip-coating. **Química Nova**. V. 26, n° 5, p. 674-677, 2003.

NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**. V. 25, n° 1, p. 27-31, 2002.

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; AGUIAR, E. F. S. Troca iônica no estado sólido de Eu^{3+} em zeólita Y: Influência do tempo de reação. **Química Nova**. V. 21, n° 2, p.121-124, 1998.

NEVES, P. P. **Síntese e caracterização de filmes finos da fase β -BaB₂O₄** (Dissertação de Mestrado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001, 112 páginas.

NEVES, P. P.; MAIA, L. J. Q.; BERNARDI, M. I. B.; ZANATTA, A. R.; MASTELARO, V. R. Synthesis and characterization of the β -BaB₂O₄ phase obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. V. 29, p.89–96, 2004.

NIE, Q. H.; LU, L. J.; XU, T. F.; DAI, S. X.; SHEN, X.; LIANG, X. W.; ZHANG, X. D.; ZHANG, X. H. Effect of hydroxyl groups on Er³⁺ doped Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. V. 68, p. 477–481, 2007.

NOLAN, N. T.; SEERY, M. K.; PILLAI, S. C. Crystallization and phase-transition characteristics of sol-gel-synthesized zinc titanates. **Chemistry of Materials**. V. 23, p.1496- 1504, 2011.

NOVO, J. B. M.; DIAS Jr, L. C. SOFTWARE PARA SIMULAÇÃO DE MECANISMO DE SUPRESSÃO DA LUMINESCÊNCIA: MODELO CINÉTICO DE STERN-VOLMER. **Química Nova**. V. 37, n° 2, p. 361-366, 2014.

NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPEKLICH, P. Determination of energy “band gap” of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectancespectroscopy. **Review of scientific instruments**, V. 80, n° 046107, p. 1-3, 2009.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics, New York**. V. 37, n° 3, p. 511-520, 1962.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. Editora Academic Press Inc., 2° Edição, 2001.

OLIVEIRA, L. H. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas de SiO₂-GeO₂ VAD encapsulada com Eu₂O₃** (Dissertação de Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos, 2008, 57 páginas.

PADILHA, A. P. **Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades**. Editora MCT Produções Gráficas, cap 18, 2000.

PALDEY, S.; GEDEVANISHVILI, S.; ZHANG, W.; RASOULI, F. Evaluation of a spinel based pigment system as a CO oxidation catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 56, N°3, p. 241-250, 2005.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental Principles. **Journal of Chemical Education**. V. 45, n° 9, p. 581-587, 1968.

PECHINI, M. P. U.S. Patent n° 3, p.330.697, 1967.

PENG, C. H.; DESU, S. B. Modified envelope method for obtaining optical properties of weakly absorbing thin films and its application to thin films of solid solution. **Journal of the American Ceramic Society**. V. 77, p. 929-938, 1994.

PEREIRA, R. J. G. **Fibras Ópticas e WDM**. <http://www.gta.ufrj.br/grad/08_1/wdm1/index.html>. Acesso em: 28 mar. 2014.

PERMPOON, S.; BERTHOME, G.; BAROUX, B.; JOUND, J. C.; LANGLET, M. Natural superhydrophilicity of sol-gel derived SiO₂-TiO₂ composite films. **Journal of Materials Science**. V.41, p. 7650-7662, 2006.

PISSOLATO FILHO, J. **Ondas Guiadas**. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da UNICAMP, 2014.

POPE, E. J. A.; MACKENZIE, J. D. Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 87, I. 1-2, p. 185-198, 1986.

QUE, W.; SUN, Z.; ZHOU, Y.; LAM, Y. L.; CHAN, Y. C.; KAM, C. H. Optical and mechanical properties of TiO₂/SiO₂/organically modified silane composite films prepared by sol-gel processing. **Thin Solid Films** V. 359, p. 177-183, 2000.

REBOHLE, L.; SKORUPA, W. **Rare-earth implanted MOS devices for silicon photonics**. 1^a Edição, Editora Springer Series in Materials Science, V. 142, 2010.

REISFELD, R. Radiative and nonradiative transition of rare earths in glasses. **Structure and Bonding**, 22. Springer-Verlag: New York, p. 123-175, 1975.

REISFELD, R.; BERMAN, E.; ZELMER, M. PATRA, A. Fluorescence study of zirconia films doped by Eu, Tb and Sm and their comparison with silica films. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 300-301 p. 147-151, 2000.

REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2^a Edição, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.

RICHARDSON, R. S. Terbium (III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. **Chemical Reviews**, New York. V. 82, n° 5, p. 541-552, 1982.

RIGHINI, G. C.; PELLI, S.; FERRARI, M.; ARMELLINI, C.; ZAMPEDRI, L.; TOSELLO, C.; RONCHI, S.; ROLLI, R.; MOSER, E.; MONTAGNA, M.; CHIASERA, A.; RIBEIRO, S. J. L. Er-doped silica-based waveguides prepared by different techniques: RF-sputtering, sol-gel and ion-exchange. **Optical and Quantum Electronics**. V. 34, p. 1151-1166, 2002.

ROBBINS, J. L.; IGLESIA, E.; KELKAR C. P.; DERITES B. Methanol synthesis over Cu/SiO₂ catalysts. **Catalysis Letters**. V. 10, I. 1-2, p. 1-10, 1991.

ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S. Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico. **CERÂMICA**. V. 47, n° 304, p. 219-224, 2001.

SANKUR, H.; GUNNING, W. Crystallization and diffusion in composite thin films. **Journal of Applied Physics**. V. 66, n°10, p. 4747-4751, 1989.

SAVA, B.A.; DIACONU, A.; ELISA, M.; GRIGORESCU, C.E.A.; VASILIU, I.C.; MANEA, A. Structural characterization of the sol-gel oxide powders from the ZnO-TiO₂-SiO₂ system. **Superlattices and Microstructures**. V. 42, p. 314-321, 2007.

SCANLON, D. O.; DUNNIL, C. W.; BUCKERIDGE, J.; SHEVLIN, S. A.; LOGSDAIL, A. J.; WOODLEY, S. M. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**. V. 12, p. 798 - 801, 2013.

SHIFU, C.; WEI, Z.; WEI, L.; SUJUAN Z. Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂. **Applied Surface Science**. V. 255, p. 2478-2484, 2008.

SHIH, C. F.; LI, W. M.; LIN, M. M.; HUNG, K. T. Zinc Titanates Sintered from ZnO and TiO₂ Nanowires Prepared by a Hydrothermal Process. **Journal of the Electrochemical Society**. V. 156, n° 1, p. 13-17, 2009.

SIGAUD, L. M. **Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos** (Dissertação de Mestrado). Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

SIGOLI, F. A.; BRITO, H. F.; JAFELICCI Jr., M.; DAVOLOS, M. R. Luminescence of Eu(III) β -diketone complex supported on functionalized macroporous silica matrix. **International Journal of Inorganic Materials**. V. 3, p.755-762, 2001.

SILVA, W. J.; MELO, D. M. A.; SOARES, S. F. C.; PIMENTEL, P. M.; NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; RABELO, A. A. Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato. **Revista Matéria**. V. 12, n° 1, p. 65 - 71, 2007.

SKOOG, D. A. F.; HOLLER, J.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6a edição, Editora Cengage Learning, 2008, cap. 6, 15 e 18.

SNOEKS, E.; LAGENDIJK, A.; POLMAN, A. Measuring and modifying the spontaneous emission rate of erbium near an interface. **Physical Review Letters**. V. 74, p. 2459- 2462, 1995.

SONG, C. F.; LU, M. K.; YANG, P.; XU, D.; YUAN, D. R. Study on the photoluminescence properties of sol-gel Ti^{3+} doped silica glasses. **Journal of Sol-gel Science and Technology**. V. 25, p. 113–119, 2002a.

SONG, C. F.; LU, M. K.; YANG, P.; YUAN, D. R. Structure and photoluminescence properties of sol-gel TiO_2 - SiO_2 films. **Thin Solid Films**. V.413, p. 155-159, 2002b.

SOREF, R. A. Silicon Based Optoelectronics. **Proceedings of the IEEE**. V. 81, 12, p. 1687- 1706, 1993.

SPINICCI, R.; TOFANARI, A.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; PORTA, P. Hexane total oxidation on $LaMO_3$ (M = Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides. **Journal of Molecular Catalysis A**. V. 176, p. 247-252, 2001.

STEINIKE, U.; WALLIS, B. Formation and Structure of Ti-Zn-Oxides. **Crystal Research and Technology**. V. 32, n°1, p. 187-193, 1997.

STÖBER, W.; FINK, A. Controlled of monodisperse sílica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 26, p. 62-69, 1968.

SUCIU, R. C.; INDREA, E.; SILIPAS, T. D.; DREVE, S.; ROSU, M. C.; POPESCU, V.; POPESCU, G.; NASCU, H. I. TiO_2 thin films prepared by sol-gel method. **Jornal of Physics: Conference Series**. V. 182, p. 1-4, 2009.

SZCZYRBOWSKI, J.; BRAUER, G.; RUSKE, M.; BARTELLA, J.; SCHROEDER, J.; ZMELTY, A. Some properties of TiO_2 layers prepared by medium frequency reactive sputtering. **Surface and Coatings Technology**. V. 112, p. 261- 266, 1999.

TAN, D. T. H.; GRIECO, A.; FAINMAN, Y. Towards 100 channel dense wavelength division multiplexing with 100GHz spacing on silicon. **Optics Express**. V. 22, n° 9, p. 10408 - 10415, 2014.

TAS, A. C.; OREN, E. E. **Hydrothermal synthesis of Dy (0.8 at%) doped $BaTiO_3$ Powders at 90°C: Their sintering, behavior and microstructures of Dy: $BaTiO_3$ Powders Heated on Ti Strips** <<http://www.cuneyttas.com/dybatio3.htm>>, Acesso em: 08 jul. 2014.

TATSCH, P. J. **Deposição de filmes finos**. V Oficina de Microeletrônica, Faculdade de Engenharia Elétrica e da Computação- FEEC/Unicamp, Brasil, cap. 11, p. 1-11, 2000.

TAVARES, P. M. M. B. **Filmes finos supercondutores do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O obtidos por deposição química de vapores organometálicos assistida por aerossol** (Tese de Doutorado). Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2000.

TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C.; KODAIRA, C. A.; MALTA, O. L. Luminescence investigations on Eu(III) thenoytrifluoroacetone complexes with amide ligands. **Journal of Coordination Chemistry**. V. 56, p. 913-921, 2003.

TIEN, P. K.; ULRICH, R. Theory of prism-film coupler and thin-film light guides. **Journal of the Optical Society American**. V. 60, n° 10, p. 1325-1337, 1970.

TORGE, R.; ULRICH R. Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler. **Applied Optics**. V. 12, n°12, p. 2901-2908, 1973.

TOSELLO, C.; RONCHIN, S.; MOSER, E.; MONTAGNA, M.; MAZZOLDI, P.; GONELLA, F.; FERRARI, M.; DUVERGER, C.; BELLI, R.; BATTAGLIN, G. Optical properties and structural characterization of erbium-activated SiO₂-TiO₂ planar waveguides prepared by rf sputtering. **Philosophical Magazine B**. V. 79, n° 11/12, p. 2103-2112, 1999.

TURRO, N. J.; RAMAMURTHY, V.; SCAIANO, J. C. **Principles and Molecular Photochemistry: An Introduction**. University Science Books, 2009, cap. 3.

UNICAMP. **Estruturas Cristalinas AB₂X₄ (espinélio)**
<<http://www.ige.unicamp.br/site/aulas/186/Espinelios.pdf>>, Acesso em: 08 jul. 2014.

VALE, M. M. **Guias de onda poliméricos para sensoriamento óptico e conversão de comprimento de onda** (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010, 107 páginas.

VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramics**. Cambridge University Press, 1994.

VAN DER HOVEN, G. N.; KOPER, R. J. I. M.; POLMAN, A.; VAN DAM, C.; VAN UFFELEN, J. W. M.; SMIT, M. K. Net optical gain at 1.53 μm in Er-doped Al₂O₃ waveguides on silicon. **Applied Physics Letters**. V. 68, p. 1886 - 1888, 1996.

VENABLES, J. A.; SPILLER, G. D. T.; HANBÜCKEN, M. Nucleation of growth of thin-films. **Reports on Progress in Physics**. V. 47, p. 399 - 459, 1984.

VISTAD, B.; AKPORIAYE, D. E.; MEJLAND, K.; WENDELBO, R.; KARLSSON, A.; LILLERUD, K. P. Combinatorial hydrothermal synthesis of titanium zinc silicates. *Syudies in Surface Science and Catalysis*. V. 154, part A, p. 731-738, 2004.

WAGENDRISTEL, A.; WANG, Y. **An Introduction to Physics and Technology of Films**. Editora World Scientific Pub. Co. Inc., Singapore, cap.1, 1994.

WANG, S. F.; LEU, M. K.; GU, F.; SONG, C. F.; XU, D.; YUAN, D. R.; ZHOU, G. J.; QI, Y. X. Photoluminescence characteristics of Pb^{2+} ion in sol-gel derived $ZnTiO_3$ nanocrystals. **Inorganic Chemistry Communications**. V. 6, p.185-188, 2003.

WANG, Z.; WANG, J.; ZHANG, H. Luminescent sol-gel thin films based on europium-substituted heteropolytungstates. **Materials Chemistry and Physics**. V. 87, p. 44-48, 2004.

WHAN, R. E.; CROSBY, G. A. Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates. **Journal of Molecular Spectroscopy**. V. 8, p. 315-327, 1962.

WHITE, W. B.; DE ANGELIS, B. A. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. **Spectrochimica Acta. A**. V. 23, p. 985-995, 1967.

WILKINSON, A. R.; ELLIMAN, R. G. Kinetics of H_2 passivation of Si nanocrystals in SiO_2 . **Physical Review B**. V. 68, n° 15, p. 155302-155309, 2003.

WYBOUNE, B. G. **Spectroscopic properties of rare earths**. New York: John Wiley & Sons, 1965.

XIU, F. X.; YANG Z.; MANDALAPU, L. J.; LIU, J. L.; BEYERMANN, W. P. p-type ZnO films with solid-source phosphorus doping by molecular-beam epitaxy. **Applied Physics Letters**. V. 88, p. 0521061-0521063, 2006.

XU, X.; WANG, P.; QI, Z.; MING, H.; XU, J.; LIU, H.; SHI, C.; LU, G.; GE, W. Formation mechanism of Zn_2SiO_4 crystal and amorphous SiO_2 in ZnO/Si system. **Journal of Physics Condensed Matter**. V. 15, p. L607- L6013, 2003.

XUE, L. A., CHEN, Y., BROOK, R. J. The influence of ionic radii on the incorporation of trivalent dopants into $BaTiO_3$. **Materials Science and Engineering: B**. V. 1, n° 2, p.193-201, 1988.

YAN, C.-H.; LI, Z.-X.; SHI, F.-B.; DING, Y.; ZHANG, T. Facile Synthesis of highly ordered mesoporous $ZnTiO_3$ with crystalline walls by self-adjusting method. **Langmuir**. V. 27, p. 14589-14593, 2011.

YANG, J.; SWISHER, J. H. The Phase Stability of $Zn_2Ti_3O_8$. **Materials Characterization**. V. 37, p.153-159, 1996.

YANG, L. L. ; LAI, Y. S. ; CHEN, J. S. ; TSAI, P. H. ; CHEN, C. L. ; CHANG, C. J. Compositional tailored sol-gel SiO_2 - TiO_2 thin films: crystallization, chemical bonding configuration, and optical properties. **Journal of Materials Research**. V. 20, n° 11, p. 3141-3149, 2005.

YE, C.; WANG, Y.; YE, Y.; ZHANG, J.; LI, G. H. Preparation and photoluminescence of undoped ZnTiO₃ thin films. **Journal of applied physics**. V.106, n° 033520, p.1- 4, 2009.

YOON, K. H.; KIM, J. H. Optical properties and photoluminescent characteristics of manganese-doped zinc silicate thin films. **Journal of the Korean Physical Society**. V. 58, n° 6, p. 1668-1671, 2011.

ZAHARESCU, M.; CRISAN, M.; PREDOANA, L.; GARTNER, M. Hybrid Inorganic-Organic Sol-Gel Coatings in the SiO₂-TiO₂ System. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. V. 32, p. 173–177, 2004.

ZAMPEDRI, L.; FERRARI, M.; ARMELLINI, C.; VISINTAINER, F.; TOSELLO C. RONCHIN S.; ROLLI R.; MONTAGNA, M.; CHIASERA, A.; PELLI, S.; RIGHINI, G.C.; MONTEIL, A.; DUVERGER, C.; GONÇALVES R.R. Erbium-Activated Silica-Titania Planar Waveguides. **Journal of Sol-gel Science and Technology**. V. 26, p. 1033-1036, 2003.

ZHANG, X.; ZHENG, H. Synthesis of TiO₂-doped SiO₂ composite films and its applications. **Bulletin of Materials Science**. V. 31, p. 787-790, 2008.

ZHI, Z. Z.; QI, Y.; YANG, H. Z.; WANG, J. H.; YU, X. M.; ZHANG, B. S. Effects of annealing temperature on optical properties of ZnO nanocrystals embedded in SiO₂ matrix thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**. V. 40, p. 4281–4284, 2007.

ZYCH, E.; DEREN, P. J.; STREK, W.; MEIJERINK, A.; MIELCAREK, W.; DOMOGALA, K. Preparation, X-ray analysis and spectroscopic investigation of nanostructured Lu₂O₃:Tb. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 323-324, p. 8-12, 2001.

10 Apêndices

10.1 Célula Solar: Medidas de Condutividade e Resistência Elétrica nos Filmes

A energia solar é uma forma de energia alternativa importante devido à alta intensidade de irradiação solar em nosso país. O estado de Goiás, inclusive já possui leis de incentivo ao aproveitamento da energia solar (LEI Nº 16.488, de 10 de fevereiro de 2009). As células solares são dispositivos elétricos de estado sólido, capazes de converter a luz solar em energia elétrica por intermédio do efeito fotovoltaico, que ocorre em materiais semicondutores. No efeito fotovoltaico os elétrons gerados são transferidos entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC), pela diferença de energia ou bandgap (BG) entre estas, resultando no desenvolvimento de tensão elétrica entre dois eletrodos.

As células solares convencionais ou de primeira geração são constituídas de silício tetravalente em rede cristalina, sendo composta por duas camadas de silício dopadas com diferentes impurezas. A camada orientada para o sol é geralmente dopada negativamente (com fósforo) havendo assim elétrons em excesso, gerando o semicondutor tipo *n*. A camada inferior é dopada positivamente (com boro), onde aparecem buracos ou a falta de elétrons, gerando o semicondutor tipo *p*. É produzido um campo elétrico na junção *p-n* das duas camadas, que conduz à separação das cargas promovidas pela luz solar. Nesta junção os elétrons livres do lado *n* passam para o lado *p*, ocorrendo um acúmulo de elétrons no lado *p* que fica negativamente carregado. No intuito de gerar eletricidade da célula solar, são impressos contactos metálicos nas suas partes frontal e posterior, conforme Figura 74.

Células de segunda geração já foram desenvolvidas para aperfeiçoar a redução dos custos de produção, considerados elevados até então. As mais bem sucedidas são as de cádmio telúrio (CdTe), cobre-índio-gálio-selênio ou silício amorfo. Em contrapartida, as células de terceira geração surgiram com o intuito de melhorar o pobre desempenho elétrico das células de segunda geração de filmes finos, embora mantendo custos de produção baixos. Para

atingir altas eficiências são utilizadas células fotovoltaicas com camadas múltiplas, com aumento da concentração dos componentes, para além destes componentes absorverem também na região espectral de infravermelho (GREEN, 2002). As células com camadas múltiplas incluem células híbridas orgânicas/inorgânicas, com materiais poliméricos ou entre materiais diferentes materiais tipo *p* e *n* como os óxido de zinco e titânio, respectivamente (SHIFU et al., 2008).

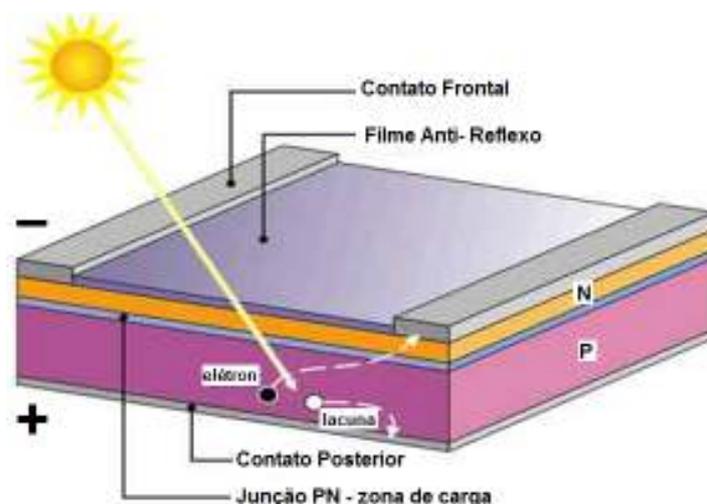


Figura 74. Esquema de uma célula solar convencional tipo pn.

A fim de se avaliar a potencialidade do sistema ternário escolhido ($\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$) na aplicação como células fotovoltaicas, foram preparadas diferentes soluções (sem a dopagem com terras-raras), sendo estas depositadas em substratos de sílica ou ITO (óxido de índio dopado com estanho) dando origem a filmes de composições variadas, conforme Tabela 27. Todos os filmes foram preparados utilizando 2500 rpm de rotação, por um período de 20 segundos e tratados termicamente a 500°C por 15 minutos, apenas dois filmes foram tratados posteriormente a 700°C por uma hora.

Resultados preliminares foram obtidos aplicando-se uma diferença de potencial em cada filme, a resposta foi avaliada pela corrente apresentada pelos filmes. Este processo foi repetido três vezes em cada filme, com variação de intensidade luminosa, sobre ação de lâmpada de tungstênio, laser ultravioleta (UV) e no escuro. Os filmes foram preparados utilizando como contato dois fios de cobre, fixados com tinta de prata sobre cada filme, sendo a

corrente medida entre os dois contatos. A Figura 75, ilustra a melhor resposta obtida, que foi para o filme com 40SZT contendo uma camada em ITO.

Tabela 27. Condições dos filmes finos preparados para avaliação da condutividade e resistência.

Filmes de Composição	Solvente	Substrato	Nº de camadas	T. T. (°C)
40SZT	etanol	ITO	1	500
40SZT	etanol	ITO	3	500
80SZT	etanol	ITO	3	500
80SZT	Etanol + isopropanol (1:1)	ITO	1	500/700
80SZT	Dobro de etanol	ITO	1	500
40SZT + 80SZT	etanol	sílica	2	500/700
ZnO + TiO ₂	etanol	sílica	2	500

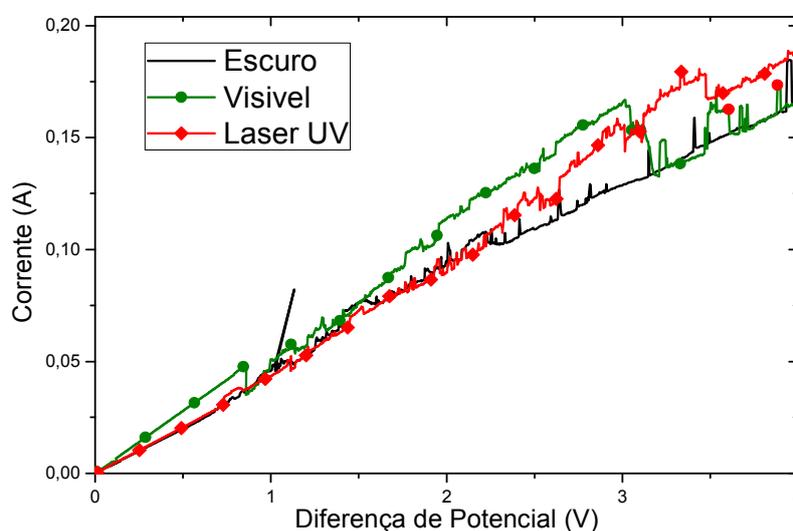


Figura 75. Filme com 40SZT contendo uma camada em ITO sobre ação de lâmpada de tungstênio, laser UV e no escuro.

Ao apresentar os resultados em função da diferença de potencial (V) e da corrente (i), foi possível calcular, pela lei de Ohm ($R=V/i$), a resistência elétrica dos filmes em cada situação analisada, conforme Tabela 28. A

diferença de potencial foi aplicada iniciando com valor zero até um máximo de 4,0 V, esta etapa foi denominada de subida, e o retorno ao potencial zero foi denominado de descida. Os valores de resistência encontrados são próximos, porém, pode-se notar que a resistência da amostra iluminada com laser UV tende a serem superiores as demais amostras.

A resistência elétrica pode ser entendida como a dificuldade de se estabelecer uma corrente elétrica no material, isso pode ter sido mais evidente no filme com laser UV, pois a energia luminosa fornecida ao sistema foi na forma de um feixe pontual. Estes valores incentivam uma investigação mais detalhada, com a realização de novos testes, utilizando novos filmes, uma vez que, estes valores foram obtidos em filmes contendo poucas camadas (máximo 3 camadas). Filmes mais espessos serão produzidos, para avaliar a potencialidade do material, visando aplicação como celulares solares.

Tabela 28. Estimativa média da resistência dos filmes sobre ação de lâmpada de tungstênio, laser UV e no escuro.

Filme com 40SZT	Resistência (Ω)		
	subida	descida	Média
Escuro	22,7 \pm 0,9	17,9 \pm 0,5	20,3
Laser UV	22,8 \pm 1,5	21,3 \pm 0,7	22,1
Lâmpada	17,9 \pm 0,4	18,5 \pm 0,3	18,2

10.2 Técnicas de Caracterização

10.2.1 Espectroscopia M-Line

A técnica permite determinar o índice de refração, espessura e os modos de propagação em um filme fino, desde que tenha pelo menos um sinal óptico guiado (TIEN e ULRICH, 1970). Estes parâmetros ópticos são obtidos através da medida dos ângulos de acoplamento por um prisma óptico, de um sinal óptico com o filme, por isso a técnica também é conhecida como acoplamento de prisma. Quando o número de modos guiados é superior a três, é possível se ter a distribuição do índice de refração ao longo da espessura do

filme (GONÇALVES, 2001). Na Figura 76 tem-se um esquema do acoplamento da luz através de um prisma, onde um pistão posiciona e mantém o filme em contato com o prisma. Em seguida, um feixe do laser acopla-se através do prisma ao filme, um modo da luz fica confinado no filme, sendo, portanto guiado.

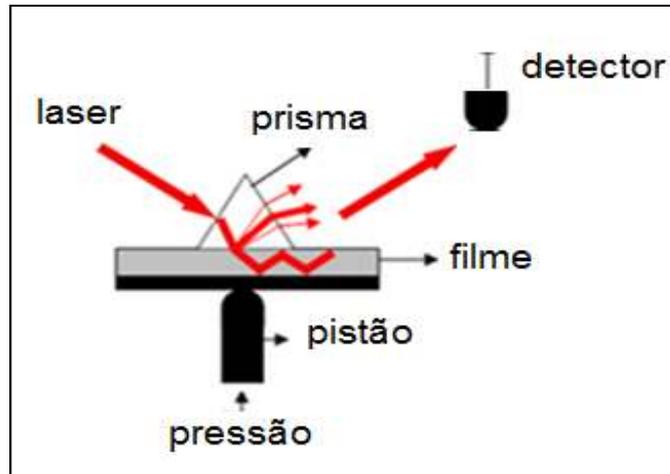


Figura 76. Representação do acoplamento da luz com um prisma.

O acoplamento do feixe laser através do prisma, com o filme, depende do ângulo entre o feixe incidente e a perpendicular à base do prisma, β (Figura 77), pois segundo a lei de refração de Snell ($n_1 \cdot \text{sen}\theta_i = n_2 \cdot \text{sen}\theta_r$), ao variar o ângulo de incidência da luz tem-se diferentes trajetórias do feixe. Ao girar o conjunto (prisma/filme/substrato) é possível variar o ângulo de incidência da luz na interface, permitindo uma excitação seletiva dos modos de guiamento.

Para que ocorra uma reflexão total na interface prisma/filme, o índice de refração do prisma (n_2) deve ser maior que o do filme (n). Um forte acoplamento do sinal óptico com o filme ocorre, quando β é escolhido de modo a que a componente da velocidade de fase no prisma, segundo x , iguale a velocidade de fase, v_m , de um dos modos de propagação no filme ($m = 0,1,2,3,\dots$). Assim, após a determinação dos ângulos de acoplamento β_m (Figura 77), é possível obter as constantes de propagação características de um determinado filme.

Este método tem como vantagem o requisito de necessitar unicamente da informação dos ângulos de acoplamento com o filme para determinação dos parâmetros ópticos. As desvantagens do método relacionam-se com a

necessidade do filme ter espessura suficiente para permitir a propagação dos modos, requerer a utilização de luz monocromática, assim como o contacto entre o filme e o prisma (TORGE e ULRICH, 1973).

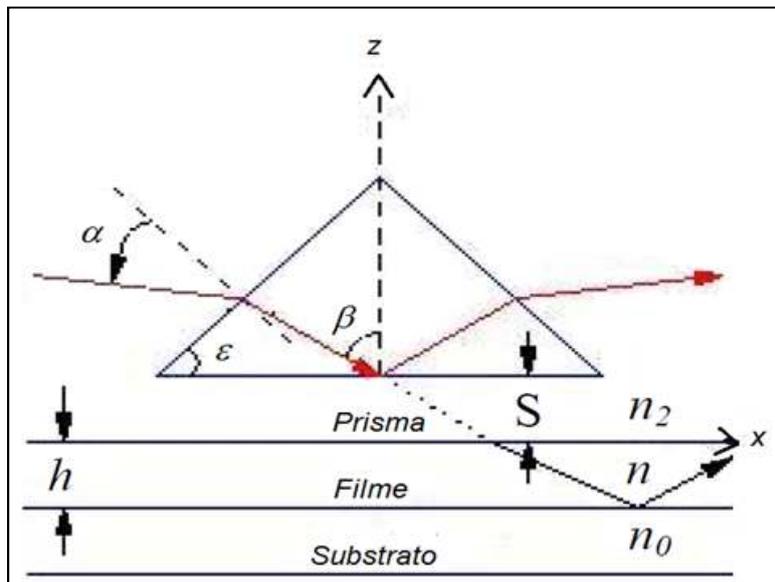


Figura 77. Representação esquemática dos ângulos durante o acoplamento da luz com um prisma simétrico.

A Tabela 29 contém as condições utilizadas para realização da espectroscopia m-Lines, dos filmes finos dopados com érbio, onde se estimou o índice de refração, espessura dos filmes e polarizações TE e TM em função da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 29. Índice de refração, espessura e polarizações TE e TM em função da temperatura de tratamento térmico para os filmes dopados com 0,2% de íons Er^{3+} .

Amostra	Condição	η_{TE}	η_{TM}	d (μm)	B_{0TE}	B_{1TE}	B_{0TM}	B_{1TM}
700°C	A= 7,925 B= 9,625	1,5448	1,5409	0,7511	1,4591	1,5209	-	1,5143
800°C	A= 7,925 B= 9,625	1,5676	1,5608	0,7378	1,4633	1,5393	1,4607	1,5324
850°C	A= 7,925 B= 9,625	1,6002	1,5934	0,7169	1,5709	1,4870	1,5624	1,4779
900°C	A= 7,925 B= 9,535	1,6062	1,5974	0,7102	1,4877	1,5755	1,4796	1,5658
1000°C	A= 7,925 B= 9,625	1,6594	1,6557	0,6347	1,5213	1,6244	1,5039	1,6159

10.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que possibilita obter informações químicas e estruturais de materiais orgânicos ou inorgânicos permitindo assim sua identificação. A análise se baseia em incidir uma fonte potente de radiação laser, monocromático visível ou infravermelho sobre a amostra e analisar a luz dispersa por ela. Uma fração muito pequena apresenta uma variação de frequência, como resultado da interação com o material, as novas frequências obtidas são o espalhamento Raman, que proporcionam informações sobre a composição molecular da amostra. O espalhamento Raman é característico da natureza química e estado físico da amostra, independente da radiação incidente.

Quando a radiação é difundida, a interação entre a radiação incidente e a amostra pode ser elástica ou inelástica. Para espalhamento elástico, o comprimento de onda da radiação dispersa é o mesmo que a da fonte de radiação sendo conhecido como espalhamento de Rayleigh, e não fornece informação sobre a composição da amostra.

Na espectroscopia Raman detecta-se o espalhamento inelástico para gerar espectros vibracionais de moléculas da amostra. Neste tipo de análise espectroscópica a intensidade da radiação difundida é registrada em função do deslocamento ou mudança a frequência da radiação incidente, sendo que as intensidades dos picos Raman estão relacionadas com a concentração do analito.

A radiação de uma fonte incidente na amostra causa dispersão em todas as direções. A radiação incidente provoca excitação a um nível virtual, e uma posterior reemissão de um fóton de energia baixa (Figura 78a) ou alta (Figura 78b). O espectro do deslocamento Raman apresentado na Figura 78a consiste em emissões de baixa frequência ($\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}}$, onde ν_{v} , corresponde a um nível virtual intermediário) chamado difusão de Stokes e as emissões de frequência mais alta ($\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}}$) são as difusões anti-Stokes, que podem ser identificados nos espectros conforme Figura 78c. Normalmente, o nível vibracional fundamental é mais povoado que os níveis vibracionais excitados, de modo que as linhas de Stokes, são mais intensas do que as linhas anti-stokes.

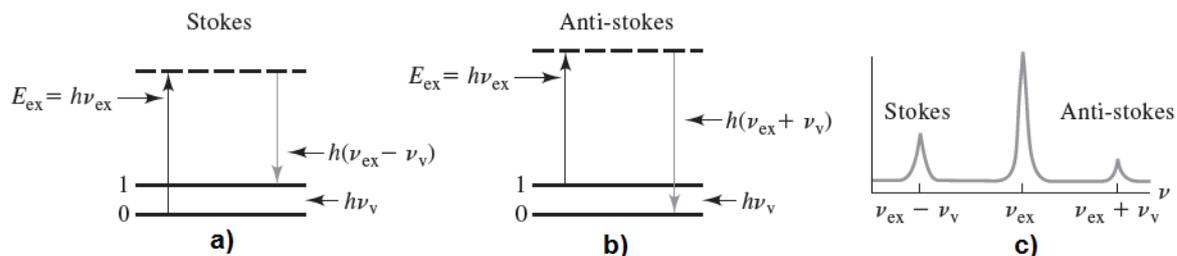


Figura 78. Esquema das emissões a) Stokes, b) anti-Stokes e c) suas identificações nos espectros do deslocamento Raman.

Na Figura 79 tem-se um esquema óptico de um equipamento de espectroscopia Raman para ilustrar o procedimento de análise. A radiação do feixe de laser é focada por lentes e espelhos parabólicos e atravessa a amostra, em seguida, chega ao interferômetro, o qual compreende um conjunto de divisor de feixe e espelhos móveis e fixos. O sinal de saída interferômetro é rigorosamente filtrado para eliminar a radiação do próprio laser e o espalhamento Rayleigh. Após passar pelos filtros, a radiação não absorvida é focada num detector de Germânio refrigerado com nitrogênio líquido, sendo o resultado então projetado num “display” na forma de espectros (SKOOG et al., 2008).

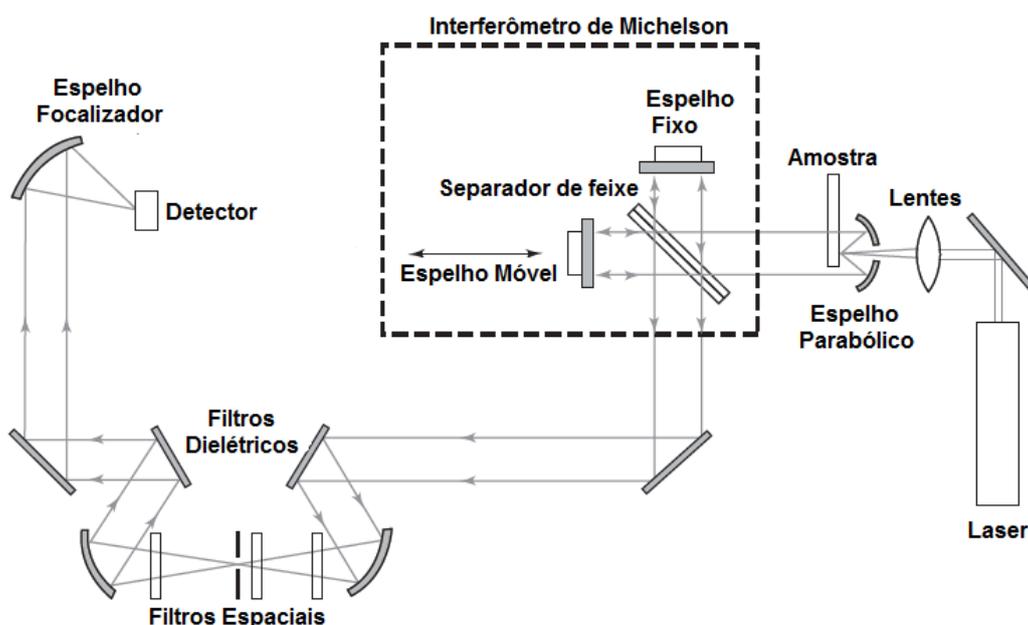


Figura 79. Esquema óptico de um instrumento Raman de transformada de Fourier (SKOOG et al., 2008).

10.2.3 Espectroscopia Fotoluminescente

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica bastante eficaz de caracterização de materiais, ela fornece informações simultâneas de defeitos e da formação de novos estados na região do gap em muitos semicondutores ou dielétricos. Estes podem apresentar defeitos intrínsecos que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas (MIKHAILIK et al., 2005).

Quando se estimula uma amostra por aplicação de uma fonte de radiação eletromagnética, vários processos são possíveis. A radiação incidente pode refletir, difundir ou ser absorvida. Quando se absorve uma parte desta radiação se favorece a excitação de parte das espécies presentes na amostra. No caso da espectroscopia fotoluminescente a emissão dos fótons se mede depois do processo de absorção, quando os elétrons previamente excitados retornam ao estado de menor energia. A fotoluminescência apresenta duas formas que dependem do estado excitado envolvido no processo, são a fluorescência e a fosforescência.

As transições energéticas eletrônicas que geram fluorescência ocorrem quando a energia absorvida pelo sistema excita o elétron a um estado singleto. O estado singleto não altera a orientação do spin do elétron promovido para um orbital de maior energia (Figura 80 a e b), por esta razão os estados excitados tem tempo de vida curto ($<10^{-5}$ s). As emissões de fosforescência são acompanhadas da inversão da multiplicidade do spin do elétron ($\Delta S \neq 0$), ou seja, mudança do spin do estado excitado de singleto para tripleto, conforme Figura 77c, sendo que o tempo de vida do estado excitado são maiores, da ordem de segundos ou até horas. Este é um processo lento, que acontece quando a emissão de luz ocorre após a irradiação.

Na maioria dos casos a fotoluminescência tanto de fluorescência ou fosforescência, apresenta maiores comprimentos de onda que a radiação usada para excitações. As energias dos estados excitados tripletos são relativamente menores que a dos seus equivalentes singletos, conseqüentemente, a banda de emissão fosforescente ocorre em região espectral de menor energia (comprimento de onda maior).

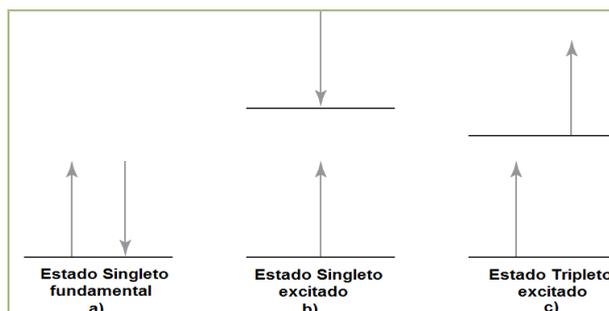


Figura 80. Representação esquemática dos elétrons *a)* singlete no estado fundamental, *b)* singlete no estado excitado e *c)* no estado tripleto quando excitado.

O equipamento capaz de realizar medidas fotoluminescentes é o espectrofluorímetro ou simplesmente, fluorímetro, cujo diagrama esquemático geral está apresentado na Figura 81. A fonte de radiação provém de uma lâmpada de Xenônio, onde um comprimento de onda de emissão ou excitação pode ser especificamente selecionado pelo monocromador duplo. O feixe atravessa a parte óptica do equipamento até atingir a amostra, a radiação emitida por fluorescência passa por outro monocromador, chegando ao detector (Fotomultiplicadora ou InGaAs) e posteriormente após conversão dos dados o resultado é projetado no display do computador. Em caso de necessitar excitar a amostra com comprimento de onda na região do infravermelho, deve-se usar um laser externo como fonte de excitação.

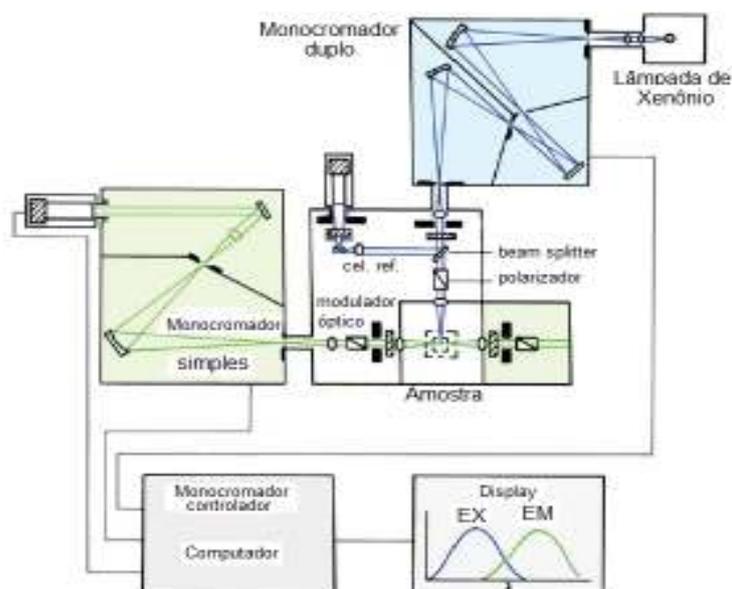


Figura 81. Diagrama de representação de um espectrofluorímetro (LAKOWICZ,2006).

10.3 Tabela Comparativa de Propriedades

Tabela 30. Tabela comparativa dos valores das propriedades obtidas para o sistema ternário em relação aos sistemas binários encontrados na literatura.

Propriedade	Ternário (SiO ₂ -ZnO-TiO ₂)	Valores da Literatura	Sistema da Literatura	Referências	Vantagens
Pós dopados com 1% em mol de Eu³⁺					
Área superficial	184 - 250 m ² g ⁻¹ dependente da temperatura	193 m ² g ⁻¹	SiO ₂ -TiO ₂	KIM e colaboradores 2013	- Formação de fases à temperatura superiores, permitindo aplicações a temperaturas mais elevadas sem formação de cristalitos. - Espectro PL emitindo no laranja e vermelho.
Tempo de vida	1,37 a 2,46 ms (± 0,01) dependente da temperatura	0,18 a 0,61 ms	SiO ₂ /GeO ₂	OLIVEIRA 2008	
"Band Gap"	3,29 a 4,01 eV (± 0,05 eV) dependente da temperatura e composição	Zn ₂ TiO ₄ =3,6 ZnTiO ₃ = 3,8 TiO _{2(r)} =3,03 Zn ₂ SiO ₄ =5,50 (eV)	-	KRYLOVA et al., 2010; SCANLON et al., 2013 e CHANG et al., 1999	
Filmes dopados com 1% em mol de Eu³⁺					
"Band Gap"	3,48 a 4,80 eV (± 0,05 eV) dependente da temperatura	Zn ₂ TiO ₄ =3,6 ZnTiO ₃ = 3,8 TiO _{2(r)} =3,03 Zn ₂ SiO ₄ =5,50 (eV)	-	KRYLOVA et al., 2010; SCANLON et al., 2013 e CHANG et al., 1999	- Emissão PL na região do azul, verde e vermelho – originando a luz branca no sistema RGB
Índice de refração para λ=632,8 nm	1,54 a 1,74 dependente da temperatura	SiO ₂ - 1,45 Zn ₂ SiO ₄ - 2,57	-	SZCZYRBOWSKI, 1999	- Filmes com transmitância superior a 80%. - Os filmes tratados a 700 e 800°C apenas um modo guiado.
Pós dopados com 1% em mol de Er³⁺					
Largura a meia altura	37 a 58 nm dependente da temperatura	46 nm	SiO ₂ -TiO ₂	ZAMPEDRI et al., 2003 e	- Emissão PL na faixa da terceira janela das telecomunicações (1440 – 1630 nm) com potencial para aplicação como amplificador

Filmes dopados com 1% em mol de Eu^{3+}					
"Band Gap"	3,96 a 4,27 eV ($\pm 0,05$ eV) dependente da temperatura	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 = 3,6$ $\text{ZnTiO}_3 = 3,8$ $\text{TiO}_{2(r)} = 3,03$ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 = 5,50$ (eV)	-	KRYLOVA et al., 2010; SCANLON et al., 2013 e CHANG et al., 1999	- Emissão PL na região do azul. - Todos os filmes apresentaram apenas um modo guiado.
Índice de refração para $\lambda = 632,8$ nm	1,54 a 1,66 dependente da temperatura	1,51 a 1,62 e 1,51 a 1,54	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$,	QUE e colaboradores (2000) e TOSELLO e colaboradores (1999)	